Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

Tatiana Barbosa Turuta

Aplicação de cartas de controle como ferramenta de melhoria frente às dificuldades operacionais de laboratórios acreditados na ABNT NBR ISO/IEC 17025

São Carlos
2015

Tatiana Barbosa Turuta

Aplicação de cartas de controle como ferramenta de melhoria frente às dificuldades operacionais de laboratórios acreditados na ABNT NBR ISO/IEC 17025.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em química analítica.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Igor Renato Bertoni Olivares

São Carlos
2015

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, meu esposo e minha irmã que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e acreditando na realização desse sonho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Paulo e Rosana, que amo tanto e que sempre estiveram junto comigo nos obstáculos e nas realizações.

À minha irmã, Daniela, por sempre me apoiar e acreditar em minha capacidade.

Ao Prof. Dr. Igor Renato Bertoni Olivares pela confiança, paciência e ensinamentos compartilhados.

Ao Prof. Dr. Victor H. P. Paccos pelas orientações e apoio ao projeto.

Aos meus amigos, Maraíssa, Rodrigo, Ricardo e Sergio que me ajudaram em todas as etapas dessa escolha.

Aos colaboradores do Lanagro/SP: Maria de Fátima Martins Pinhel e Joseane de Oliveira Nascimento; pela oportunidade, atenção e contribuição cedida à esse projeto.

Aos amigos Talita e Fábio que estiveram junto comigo na realização desse sonho.

Ao meu esposo Márcio, pela paciência, atenção, compreensão e por sempre estar ao meu lado me apoiando e querendo minha felicidade.

RESUMO

É crescente o número de laboratórios que têm implantado sistemas de gestão da qualidade conforme a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, entretanto, para continuidade no atendimento aos requisitos da norma e às necessidades dos clientes, os laboratórios podem apresentar dificuldades que precisam ser identificadas e analisadas para melhoria contínua da qualidade dos resultados. Desta maneira, uma avaliação preliminar das dificuldades operacionais após implantação do sistema de gestão da qualidade ABNT NBR ISO/IEC 17025 aponta como um dos requisitos de maior dificuldade a garantia da qualidade de resultados (requisito 5.9). Este requisito abrange a importância do monitoramento contínuo para validade dos ensaios realizados e acompanhamento de possíveis tendências das análises realizadas pelos laboratórios. Para realização desse monitoramento são aplicadas as cartas de controle que requerem maior atenção na sua aplicabilidade e interpretação em função do método de análise, da amostra de controle e da periodicidade do acompanhamento. As cartas de controle são ferramentas que possibilitam o monitoramento contínuo dos processos analíticos e permitem a avaliação de possíveis otimizações das atividades técnicas como, por exemplo, com a redução de custo analítico decorrente das curvas de calibração em análises cromatográficas. Desta maneira, neste trabalho, após realizar uma pesquisa de mercado e confirmar que o requisito 5.9 está entre os requisitos de maior dificuldades para laboratórios de rotina, foi realizado um estudo prático e orientativo de aplicação dos diferentes tipos de cartas de controle que podem ser utilizados pelos laboratórios de ensaio na manutenção contínua da qualidade dos resultados. Este estudo demonstra que a escolha de uma carta de controle está relacionada com a criticidade do método analítico e que pode gerar controles adequados dentro de uma relação custo/benefício que seja satisfatória. A interpretação de todos estes resultados também gerou a proposta de um guia orientativo para aplicação de cartas de controle aos laboratórios analíticos.

ABSTRACT

A growing number of laboratories have implemented quality management systems according to ISO / IEC 17025 standard, however, for continuity in meeting the requirements of the standard and the needs of customers, laboratories may present difficulties that need to be identified and analyzed to continuously improvement of the quality results. In this way, a preliminary assessment of operational difficulties following the implementation of ISO / IEC 17025 points as one of the most difficult requirements to guarantee the quality of results (requirement 5.9). This requirement covers the importance of continuous monitoring for validity of testing and monitoring of possible trends of the analyzes performed by laboratories. To conduct this monitoring are applied control charts that need more attention in its applicability and interpretation depending on the method of analysis, the control sample and the monitoring frequency. Control charts are tools that enable continuous monitoring of analytical processes and make assessments of possible optimizations of the technical activities, for example, by reducing analytical costs arising from the calibration curves in chromatographic analysis. Thus, in this study, after conducting market research and confirm that the requirement 5.9 is among the most difficult requirements for routine labs, was developed a practical study of application of different types of control charts that can be used by testing laboratories in the ongoing maintenance of the quality of results. This study demonstrates that the choice of a control chart is related to the criticality of the analytical method and that can generate adequate controls within a cost / benefit that is satisfactory. The interpretation of all these results also led to the proposal of an reference guide to application of control charts to analytical laboratories.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.	14
Figura 2 - Químico analítico cercado por uma nuvem de conceitos e sistemas relacionados com a qualidade.	15
Figura 3 - AQAC - Ciclo da Garantia da Qualidade Analítica.....	16
Figura 4 - Tipos de amostras de controle, cartas de controle e interpretação.....	19
Figura 5 - Influência do número de repetidas medições (N) sobre o tamanho do desvio padrão da média.....	20
Figura 6 - Esboço dos princípios de um gráfico de controle Shewhart.....	22
Figura 7 - Gráfico de controle por amplitude.	23
Figura 8 - Exemplos de situações fora de controle para Shewhart.....	25
Figura 9 - Classificação das dificuldades para todos requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025.	30
Figura 10 - Carta de controle pela amplitude.	34
Figura 11 - Carta de controle das médias pela amplitude.	34
Figura 12 - Forma de atuação dos participantes da pesquisa frente à ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.....	37
Figura 13 - Característica da empresa que os participantes atuam.....	37
Figura 14 - Estados do Brasil onde estão instaladas as empresa e/ou instituição que os participantes da pesquisa atuam.	38
Figura 15 - Número de funcionários da empresa ou instituição na qual o participante teve ou tem contato com a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.	38
Figura 16 - Tempo da acreditação na ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 da empresa ou instituição participante.....	38
Figura 17 - Principais classes de ensaio dos laboratórios participantes da pesquisa.....	40

Figura 18 - Panorama geral dos laboratórios de ensaio em 2011 e 2014 de acordo com o Inmetro.	40
Figura 19 - Requisitos de maior dificuldade apresentado por todos os participantes de todas as classes de ensaio.	41
Figura 20 - Avaliação dos artigos publicados nas áreas de estimativa de incerteza de medição, validação de métodos e carta de controle conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025. (29)	42
Figura 21 - Carta de controle de shewharts para valores médios das recuperações da amostra spike.....	43
Figura 22 - Carta de controle de valor alvo (target value) com os valores médios das recuperações da amostra spike.	43
Figura 23 - Carta de controle de shewharts para valores individuais das recuperações em duplicatas da amostra spike.	44
Figura 24 - Carta de controle da diferença com os valores da diferença entre as duplicatas das recuperações da amostra spike.	44
Figura 25 - Comparação entre as cartas de controle de amplitude e diferença.	45
Figura 26 - Comparação entre as cartas de controle aplicadas as amostras spikes.	47
Figura 27 - Teste de significância aplicado ao período preliminar.	48
Figura 28 - Distribuição gráfica dos pontos intermediários (P100) de cada curva processados em suas respectivas curvas.	51
Figura 29 - Curva de calibração da amostra 13 de 10/04/2013. Ponto intermediário (P100) fora da reta.	51
Figura 30 - Curva de calibração adotada como curva referência para avaliação de supostas amostras de controle adotadas como P100 – check de curva.	52
Figura 31 - Distribuição gráfica dos pontos intermediários (P100) de cada curva processados na curva referência amostra 03 de 30/01/2013.....	52
Figura 32 - Comparação entre os P100 processados nas curvas diárias e na curva referência considerando os limites pré estabelecidos de 70 a 120%.	53
Figura 33 - Carta de controle de valor alvo (70 a 120%) com os pontos intermediários (P100) de cada curva processados na curvas curvas mensais propostas e destacadas na tabela 10.....	55

Figura 34 - Cartas de controle de valor alvo (70 a 120%) e Shewharts com os pontos intermediários (P100) de cada curva processados na curvas curvas mensais propostas e destacadas na tabela 9.....56

Figura 35 - Guia Orientativo para aplicação de cartas de controle.57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores para cálculo dos limites das cartas de amplitude (R) e média pela amplitude (X).....	24
Tabela 2 - Tabela determinante do tamanho da amostra.	29
Tabela 3 - Perguntas objetivas do questionário para caracterização dos entrevistados.....	30
Tabela 4 - Dados de entrada das amostras spikes analisadas como controles de qualidade.	33
Tabela 5 - Dados das curvas de calibração do composto aldrin.....	36
Tabela 6 - Dados plotados nas cartas de controle da figura 25.	46
Tabela 7 - Limites inferiores de atenção (LIA), superiores de atenção (LSA), inferiores de controle (LIC), superiores de controle (LSC) e linha central (LC) a partir da concentração de referência de 100ug.L ⁻¹	47
Tabela 8 - Dados dos coeficientes de determinação das curvas de calibração do composto aldrin utilizadas no estudo e suas respectivas equações de reta.....	49
Tabela 9 - Dados dos P100 processados nas curvas diárias e na curva referência REC03.	50
Tabela 10 - Dados das manutenções realizadas no equipamento GC durante o período de 2013 a 2014 e os resultados de P100 processados em curvas mensais.	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANA – Agência Nacional de Águas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CEP – Controle Estatístico de Processo

CGCRE – Coordenação Geral de Acreditação

EA – European Cooperation for Accreditation

EC – Commission Regulation

FDA – Food and Drugs Administration

GC/ECD – Gas Chromatography/Electron Capture Detector

IBAMA – Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

ICH - International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use

IEC – International Electrotechnical Commission

ILAC – International Laboratory Accreditation Cooperation

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

ISO – International Organization for Standardization

LANAGRO – Laboratórios Agropecuários

LC – Linha Central

LIA – Limite Inferior de Atenção

LIC – Limite Inferior de Controle

LSA – Limite Superior de Atenção

LSC – Limite Superior de Controle

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MRC – Material de Referência Certificado

NBR – Norma Brasileira

ORG - Organoclorados

PCB – Bifenilas Policloradas

RBC – Rede Brasileira de Laboratórios de Calibração

RBLE – Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio

SGQ – Sistema de Gestão de Qualidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	Cartas de Controle	17
1.1.1	Shewhart	20
1.1.2	R-charts (Carta por Amplitude)	22
1.1.3	Target Value Charts (Carta por valor alvo)	24
1.1.4	Difference charts (Carta por diferença)	24
1.1.5	CrITÉrios de avaliação	25
2	OBJETIVO	26
3	METODOLOGIA	27
3.1	Pesquisa de Mercado	27
3.2	Aplicação e interpretação dos diferentes tipos de cartas de controle em laboratório de ensaio selecionado – Estudos de caso.....	31
3.2.1	Aplicação de diferentes cartas de controle nos resultados de recuperação.....	32
3.2.2	Aplicação de cartas de controle para avaliação das curvas de calibração	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	Pesquisa de Mercado	37
4.2	Estudo de Caso: Diferentes aplicações de cartas de controle para garantia da qualidade de resultados.	42
4.3	Estudo de Caso: Monitoramento da validade das curvas de calibração através de cartas de controle.	48
4.4	Guia Orientativo para aplicação de cartas de controle	56
5	CONCLUSÃO.....	58

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de sobreviver à globalização do mercado, as exigências por entidades governamentais, a busca por maior confiabilidade dos resultados, a participação em novos mercados e a continuidade no mercado onde atuam, levam, cada vez mais, os laboratórios de ensaio e calibração a adotarem Sistemas de Gestão da Qualidade (SGQ) específicos, os quais têm sido aplicados e reconhecidos nacional e internacionalmente.

Entre as várias definições de qualidade podemos destacar um dos princípios de Juran (1) que está relacionado à atender a necessidade do cliente e promover sua satisfação. No caso de laboratórios é notório que a necessidade do cliente é ter um resultado confiável e correto, sendo o sistema de gestão da qualidade um mecanismo para prover essa confiabilidade.

Em 1999, a International Organization for Standardization (ISO) e a Internacional Electrotechnical Commission (IEC) publicaram a ABNT NBR ISO/IEC 17025 (2) a qual incorporava todos os requisitos necessários para laboratórios de ensaio e/ou calibração com o objetivo de provar sua competência técnica e validade dos resultados que eles produzem. Em 2005, esta norma foi revisada para alinhamento das definições de sistemas de gestão de qualidade com a versão 2000 da ISO 9000, sendo assim os laboratórios que atendam a ABNT NBR ISO/IEC 17025 operarão também de acordo com a ABNT NBR ISO 9001. (3)

Normas internacionais ISO visam garantir que os produtos e serviços são seguros, confiáveis e de boa qualidade. Para as empresas, elas são ferramentas estratégicas que reduzem os custos, minimizando desperdícios e erros, e aumentando a produtividade. Elas ajudam as empresas a acessar novos mercados, nivelar o campo de atuação para os países em desenvolvimento e facilitar o livre e justo comércio global. (4)

A ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 especifica os requisitos gerais para a competência de laboratórios que realizam ensaios e/ou calibrações, incluindo amostragem. Ela cobre métodos normalizados, métodos não normalizados e métodos desenvolvidos em laboratório. É aplicável à todos os laboratórios, independentemente do número de pessoal ou a extensão do âmbito das atividades de teste e/ou de calibração. (5)

Em uma abordagem mais específica, a norma internacional ABNT NBR ISO/IEC 17025 indica que qualquer laboratório deve determinar, implementar e manter um sistema da qualidade que seja apropriado para o âmbito de sua atividade. Esta norma tem sido aplicada como uma ferramenta de garantia da qualidade em diferentes tipos de laboratórios nas áreas de ciência forense (6), monitoramento ambiental, motores e materiais elétricos (3), monitoramento de contaminantes em alimentos (7), controle de doping (8), análises nuclear (9), entre outros.

No entanto, a grande dificuldade está em visualizar de que maneira, na prática, o laboratório conseguirá atender aos requisitos desta norma (figura 1) uma vez que a norma estabelece quais e não como os requisitos devem ser implantados. (10)

Figura 1 - Requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.

ABNT NBR ISO/IEC 17025	
4. Requisitos da direção	5. Requisitos técnicos
4.1 Organização 4.2 Sistema de gestão 4.3 Controle de documentos 4.4 Análise crítica de pedidos, propostas e contratos 4.5 Subcontratação 4.6 Aquisição de serviços e suprimentos 4.7 Atendimento ao cliente 4.8 Reclamações 4.9 Controle de trabalhos de ensaio e/ou calibração não conforme 4.10 Melhoria 4.11 Ação corretiva 4.12 Ação preventiva 4.13 Controle de registros 4.14 Auditoria Interna 4.15 Análise crítica pela direção	5.1 Generalidade 5.2 Pessoal 5.3 Acomodações e condições ambientais 5.4 Métodos de ensaio e calibração e validação de métodos 5.5 Equipamentos 5.6 Rastreabilidade de medição 5.7 Amostragem 5.8 Manuseio de itens de ensaio e calibração 5.9 Garantia da qualidade de resultados de ensaio e calibração 5.10 Apresentação de resultados

A implantação (início, introdução do sistema da qualidade) e implementação (continuidade, prática do sistema da qualidade) da ABNT NBR ISO/IEC 17025 nos laboratórios, promove às organizações maior sistematização das atividades através das documentações mais detalhadas e claras, melhor manutenção dos equipamentos, pessoal profissional e experiente, contudo, tem-se uma melhor precisão e confiabilidade dos dados analíticos.

O reconhecimento formal da implantação de um Sistema de Gestão da Qualidade para Laboratórios como a ABNT NBR ISO/IEC17025, se faz pela avaliação destes sistemas por entidades de acreditação presentes nos diferentes países. Visando um reconhecimento mútuo entre avaliações de diferentes países, entidades como o ILAC (International Laboratory Accreditation Cooperation) e EA (European Cooperation For Accreditation) promovem acordos de reconhecimento mútuo com seus membros plenos. Considerando as entidades de diferentes países que são membros e associados ao ILAC, atualmente, existem por volta de 35.000 laboratórios de ensaio e 8.000 laboratórios de calibração que aplicam e são

acreditados no Sistema de Gestão da Qualidade de acordo com a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025. (11)

No Brasil, esse reconhecimento formal da competência dos laboratórios de ensaio e/ou calibração segundo os requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025, denominado acreditação, é realizado pela CGCRE/Inmetro (Coordenação Geral de Acreditação do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). A acreditação é voluntária no entanto, diferentes órgãos do governo federal exercem pressão para a acreditação de laboratórios, como por exemplo ANVISA, IBAMA, ANA, MAPA. (10)

Para garantir a conformidade com os requisitos do Sistema de gestão ABNT NBR ISO/IEC 17025 a CGCRE/Inmetro realiza reavaliações periódicas nos laboratórios acreditados. A primeira manutenção da acreditação é realizada em 12 meses e as demais, em até dois anos. (10)

Essa continuidade do processo de acreditação requer o comprometimento e a melhoria contínua dos laboratórios frente à qualidade dos resultados.

A qualidade dos resultados analíticos sempre foi uma preocupação para os químicos analíticos, publicado em 1994 e apresentado na figura 2, tem-se uma nuvem de conceitos que um químico lida durante a realização de um ensaio. Hoje em dia, a experiência em relação a estes conceitos evoluiu grandemente, mostrando que muitos estão relacionados. (12)

Figura 2 - Químico analítico cercado por uma nuvem de conceitos e sistemas relacionados com a qualidade.

Fonte: OLIVARES, 2012.

Segundo Olivares (12), o ciclo da garantia da qualidade analítica - AQAC, figura 3, é uma forma de relacionar conceitos que possam ser utilizados para implementar adequadamente os principais conceitos de qualidade em um laboratório de química analítica. É importante enfatizar que esses conceitos são interdependentes e é necessário conhecer a relação entre eles. Caso contrário, uma aplicação inadequada de um conceito de qualidade pode interferir em todos os outros conceitos aplicados.

Figura 3 - AQAC - Ciclo da Garantia da Qualidade Analítica.

Fonte: OLIVARES, 2012.

O ciclo da garantia da qualidade analítica demonstra a inter-relação entre os principais requisitos técnicos, os quais também são destacados como os de maior dificuldade na manutenção da acreditação dos laboratórios de ensaio:

A validação de métodos, que confirma através de exame e evidências objetivas que os requisitos específicos de um método para o uso pretendido são atendidos (requisito 5.4.5);

A estimativa de incerteza de medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem razoavelmente atribuídos ao mensurando (requisito 5.4.6) e,

O controle de qualidade para monitorar a validade dos ensaios e calibrações realizados (requisito 5.9).

Para validação de métodos existem protocolos para diferentes áreas de aplicação e tipos de análises como por exemplo, o ICH - International Conference on Harmonization of Technical Requirements Q2 (13) e o Commission Regulation (EC) No 333, 2007 (14). Para a

estimativa de incerteza de medição tem-se dois guias que podem ser destacados EURACHEM/CITAC (15) e ISO GUM (16) de grande aplicação aos laboratórios de ensaio e calibração.

O controle de qualidade para atendimento do requisito 5.9 considera o uso regular de materiais de referência certificados e/ou controle interno da qualidade, usando materiais de referência secundários; participação em programas de comparação interlaboratorial ou de ensaio de proficiência; ensaios ou calibrações replicadas; reensaio e recalibração de itens retidos e correlação de resultados de características diferentes de um item.

É um requisito bastante denso e de aplicações diversas de acordo com a área de atividade das organizações. No entanto além das possibilidades apresentadas para a garantia da qualidade dos resultados, é necessário registrar os dados resultantes desses controles de forma que as tendências sejam detectáveis e, quando praticável, deve-se fazer uso de técnicas estatísticas para a análise crítica dos resultados, ou seja, aplicação de cartas de controles.

Em análises ambientais e farmacêuticas, três procedimentos para controle da qualidade analítica são frequentemente utilizados. Em primeiro lugar têm-se os materiais de referência certificados (RMCs) como certamente as ferramentas mais populares para provar a precisão de todo o processo de análise. No entanto, os RMCs às vezes não são facilmente disponíveis e considerados caros para um uso sistemático em análises de rotina. Um segundo modo para esse controle é realizado usando uma amostra de referência interna com valores conhecidos, analisadas a cada lote de amostras. Os resultados dessas análises são avaliadas através de cartas de controle pois estas ferramentas permitem avaliar o desempenho durante um período de tempo que pode levar a mudanças imediatas no procedimento. A terceira forma de avaliar o desempenho de um método de análise é participar de um esquema independente de ensaios de proficiência. Nesse caso, o desempenho de um laboratório é avaliado objetivamente comparando-se os resultados com os de outros laboratórios em intervalos de tempo regulares.

(17)

1.1 Cartas de Controle

Os gráficos de controle são um dos métodos mais antigos utilizados para monitorar e controlar análises de rotina por causa de sua simplicidade e sua utilidade na detecção de tendências negativa nos trabalhos analíticos. O objetivo é detectar os efeitos negativos sobre os resultados e identificar sua fonte em potencial. Embora os gráficos de controle possam assumir

uma variedade de formas, basicamente são uma representação gráfica em que os valores da característica de qualidade sob investigação estão representados sequencialmente. (18)

De acordo com a ISO 7870-1, 2014 (19), os gráficos de controle são um instrumento fundamental de controle estatístico de processo (CEP) que fornecem um método gráfico simples que pode ser usado para:

- a) indicar se o processo é estável, ou seja, operando dentro de um sistema estável de causas aleatórias, também conhecidos como variabilidade inerente também referenciados como "estado de controle estatístico",
- b) estimar a magnitude da variabilidade inerente do processo,
- c) comparar a informação a partir de amostras que representam o estado atual de um processo contra os limites de controle que refletem essa variabilidade, com o objetivo de determinar se a variabilidade do processo manteve-se estável ou está reduzido ou aumentado,
- d) identificar, investigar e, possivelmente, reduzir / eliminar o efeito de causas especiais de variação, que podem levar o processo a um nível inaceitável de desempenho,
- e) ajuda na regulação de um processo através da identificação de padrões de variabilidade, como tendências, ciclos, etc.,
- f) determinar se o processo está a comportar-se de maneira previsível e estável, de modo que será possível determinar se o processo é capaz de satisfazer especificações,
- g) determinar se o processo pode ser esperado para satisfazer os requisitos do produto ou serviço e a capacidade do processo para a(s) característica (s) a ser medido,
- h) fornece uma base para o ajuste através de processo de previsão utilizando modelos estatísticos e,
- i) contribuir para a avaliação do desempenho de um sistema de medição.

Uma grande virtude do gráfico de controle é a sua facilidade de construção e utilização. No entanto, para que o gráfico de controle possa ser um indicador confiável e eficiente do estado do processo, deve-se ter uma atenção especial na fase de planejamento à questões como selecionar o tipo adequado de gráfico para o processo em estudo e à determinação de um esquema de amostragem adequada, bem como a escolha da amostra de controle. (19)

Existem diferentes tipos de cartas de controle à serem aplicadas na garantia da qualidade analítica para monitoramento de alguns dos parâmetros como valor único, valor médio, taxa de recuperação, desvio padrão e alcance. Essas ferramentas são utilizadas em concordância com a amostra controle pré-estabelecida para uma metodologia específica, figura 4. (20)

Figura 4 - Tipos de amostras de controle, cartas de controle e interpretação.

As amostras de controle são amostras analisadas periodicamente em intervalos de lotes de amostras de interesse para monitoramento geral do processo analítico e avaliação do desempenho de uma determinada análise. Estas amostras de controle podem assumir uma variedade de formas como branco, soluções padrão, amostra tal qual, amostra fortificada e material de referência certificado e devem ser aplicadas de acordo com as características do método de análise.

Os dados obtidos nas análises das amostras de controle devem ser monitorados constantemente para garantia da confiabilidade dos resultados das amostras de interesse através das cartas de controle específicas para cada acompanhamento.

Na prática, as cartas de controle mais utilizados são as cartas de shewhart. Este método de monitoramento e regulação de processos é um procedimento gráfico que minimiza o número de operações numéricas necessárias e permite o acompanhamento sistemático ao longo do processo a ser submetido a um controle. Ela permite a detecção rápida e simples de anormalidades na configuração dos pontos marcados, e, assim, rápida correção e confirmação da confiabilidade da pesquisa. O papel principal é interpretado por um gráfico de controle apropriado, geralmente um gráfico com limites de controle. Em tal gráfico, os valores estatísticos são registrados. A medição é obtida a partir de uma série de medições obtidas em intervalos aproximadamente regulares, expresso em tempo (por exemplo, cada hora) ou em quantidade (por exemplo, todos os lotes). (21)

1.1.1 Shewhart

A carta de shewhart é a mais usual e ampla aplicação. A construção desta requer um período preliminar de análises consecutivas da amostra de controle em avaliação para delimitação dos limites de controle e atenção.

Os limites da carta de controle de shewharts são definidos como linha central (LC) limite inferior de controle (LIC), limite superior de controle (LSC), limite inferior de atenção (LIA) e limite superior de atenção (LSA) e calculados a partir da média ($\bar{X}$) e do desvio padrão (s) das 20 análises do período preliminar, conforme as equações 1 a 5.

Whitehead (22) justifica o número de $N = 20$ análises no período preliminar pelo fato de, para $N > 20$ análises repetidas, o desvio padrão da média diminui apenas ligeiramente, figura 5.

$$LC = \bar{X} \quad (\text{Equação 1})$$

$$LIA = \bar{X} - 2 * s \quad (\text{Equação 2})$$

$$LIC = \bar{X} - 3 * s \quad (\text{Equação 3})$$

$$LSA = \bar{X} + 2 * s \quad (\text{Equação 4})$$

$$LSC = \bar{X} + 3 * s \quad (\text{Equação 5})$$

Figura 5 - Influência do número de repetidas medições (N) sobre o tamanho do desvio padrão da média.

Fonte: WHITEHEAD, 1977.

A carta de controle, portanto, é construída graficamente com a linha central igual a média e com os limites de controle e atenção calculados e delimitados a partir do desvio padrão, figura 6. O monitoramento das respostas das amostras de controle devem ser analisadas criticamente e verificada possíveis situações fora de controle como apresentado no item 1.1.5.

A carta de shewharts pode ser aplicada como carta de valor médio, branco e taxa de recuperação. A carta de valor médio é utilizada para valores únicos em análises químicas e consiste na forma original de uma shewhart. A carta de branco é uma aplicação especial de shewharts pois é monitorado o valor medido (sinal) e não o resultado da medição. A média aritmética dos valores de branco individuais por uma série análise pode ser usado para manter o gráfico de controle de branco assim os limites são determinados utilizando o desvio padrão da média, equação 6. (20)

$$s_{\bar{x}} = \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right) \quad (\text{Equação 6})$$

A carta de taxa de recuperação indica os erros provenientes das influências de matriz, ou seja, avalia-se a veracidade dos resultados. A taxa é calculada considerando a razão entre o valor encontrado atual pelo valor esperado, conforme a equação 7. A construção desta segue as diretrizes da carta de shewhart com relação aos cálculos dos limites de controle e atenção, equações de 1 a 5, mas considera como linha central a média das recuperações, equação 8 e o desvio padrão é calculado pela equação 9.

$$RR = \left(\frac{x_{atual}}{x_{exp}} \right) * 100\% \quad (\text{Equação 7})$$

$$\overline{RR} = \frac{1}{N} * \sum_{i=1}^N RR_i \quad (\text{Equação 8})$$

$$s_{RR} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (RR_i - \overline{RR})^2} \quad (\text{Equação 9})$$

Figura 6 - Esboço dos princípios de um gráfico de controle Shewhart.

Fonte: FUNK; DAMMANN; DONNEVERT, 2007, p. 72.

1.1.2 R-charts (Carta por Amplitude)

A carta de amplitude é utilizada quando se deseja controlar a precisão da análise. Para isto a amplitude é calculada como a diferença entre o resultado maior e o menor resultado individual de múltiplas análises da amostra de controle.

Os limites de controle da R-charts são definidos sem interferência de fatores externos, ou seja, a média das amplitudes ($\bar{R}$) é multiplicada por um fator tabelado como apresentado nas equações de 10 a 13. (23)

$$R = Res_{maior} - Res_{menor} \quad (\text{Equação 10})$$

$$LC = \bar{R} \quad (\text{Equação 11})$$

$$LIC = \bar{R} * D_3 \quad (\text{Equação 12})$$

$$LSC = \bar{R} * D_4 \quad (\text{Equação 13})$$

A construção das cartas por amplitude é realizada considerando a média das amplitudes como a linha central do gráfico e os limites calculados como as delimitações de controle conforme apresentado na figura 7.

Figura 7 - Gráfico de controle por amplitude.

Fonte: FUNK; DAMMANN; DONNEVERT, 2007, p. 91.

Considerando as diretrizes dos gráficos de controle por amplitude é possível construir a carta de média pela amplitude. Para desenvolvimento desta carta são realizadas as análises do período preliminar, item 1.1.1, calculada a média das replicatas e a média das 20 primeiras análises ($\bar{X}$) e para determinação dos limites de controle aplica-se as equações 14 a 18.

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{N} \quad (\text{Equação 14})$$

$$\bar{R} = \frac{\sum R_i}{N} \quad (\text{Equação 15})$$

$$LC = \bar{X} \quad (\text{Equação 16})$$

$$LIC = \bar{X} - A_2 * \bar{R} \quad (\text{Equação 17})$$

$$LSC = \bar{X} + A_2 * \bar{R} \quad (\text{Equação 18})$$

Os fatores tabelados utilizados nas equações aplicadas às cartas de amplitude e média pela amplitude são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 - Valores para cálculo dos limites das cartas de amplitude (R) e média pela amplitude ($\bar{X}$).

Tamanho da amostra	Carta $\bar{X}$	Carta de R		
	A_2	d_2	D_3	D_4
2	1,880	1,128	-	3,267
3	1,023	1,693	-	2,574
4	0,729	2,059	-	2,282
5	0,577	2,326	-	2,114
6	0,483	2,534	-	2,004
7	0,419	2,704	0,076	1,924
8	0,373	2,847	0,136	1,864
9	0,337	2,970	0,184	1,816
10	0,308	3,078	0,223	1,777

Fonte: MONTGOMERY, 2001

1.1.3 Target Value Charts (Carta por valor alvo)

A carta de controle por valor alvo é aplicada apropriadamente quando não há uma distribuição normal, quando não é possível determinar as características estatísticas através de base de dados ou quando é preciso atender às limites específicos para garantir a qualidade dos resultados. (20)

Nesses casos, os limites de exclusão são encontrados em especificações legais, normas relacionadas aos parâmetros e avaliação de uma série de dados internos do laboratório. (20)

1.1.4 Difference charts (Carta por diferença)

A carta de controle por diferença considera a análise em duplicata em uma série de análises e ao contrário da carta por amplitude, esta é monitorada pela diferença direta do primeiro resultado pelo seguinte levando em consideração o sinal da diferença matemática. (20)

Com esta carta é possível detectar erros sistemáticos que aparecem pela primeira vez em uma série de análises.

Os limites são estabelecidos da seguinte forma:

Linha central (LC) igual a zero

Limites de atenção (LA) $\pm 2sd$

Limites de controle (LC) $\pm 3sd$

Sendo, sd igual ao desvio padrão da diferença, equação 19.

$$sd = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{N - 1}} \quad (\text{Equação 19})$$

1.1.5 Critérios de avaliação

Através das cartas de controle é possível detectar tendências e situações fora de controle através da interpretação visual do gráfico.

De um modo geral, situações fora do controle e indícios de resultados com potenciais desvios da qualidade para a carta de shewhart são, figura 8:

1. Um valor fora dos limites de controles;
2. Sete valores consecutivos de um lado da linha central;
3. Sete valores consecutivos mostrando uma tendência ascendente;
4. Sete valores consecutivos mostrando uma tendência descendente;
5. Dois de três valores consecutivos fora dos limites de atenção;
6. Dez de onze valores consecutivos de uma lado da linha central.

Figura 8 - Exemplos de situações fora de controle para Shewhart.

Fonte: FUNK; DAMMANN; DONNEVERT, 2007, p. 84.

Para os gráficos de controle de amplitude é possível seguir o mesmo raciocínio de shewhart porém considerando as interpretações relacionadas a construção da carta em questão.

- a. Um valor acima do limite de controle;
- b. Sete valores consecutivos mostrando uma tendência ascendente ou descendente
- c. Sete valores consecutivos abaixo da linha central, média das amplitudes

As escolhas para aplicações e interpretações de cartas de controle devem estar relacionadas à metodologia, amostra de controle utilizada e principalmente ao objetivo do monitoramento da qualidade dos resultados. Dessa forma é notória a importância da correta utilização de cartas de controle em laboratórios acreditados, no entanto, considerando a limitada bibliografia sobre esta ferramenta em laboratórios, também é notória a necessidade de se propor um fluxo de aplicação dessas ferramentas da qualidade para melhor compreensão e avaliação dos dados obtidos na rotina operacional.

2 OBJETIVO

Considerando a importância da manutenção e melhoria de sistemas de gestão da qualidade em laboratórios de ensaios acreditados, este projeto apresenta como objetivo avaliar a existência de dificuldades na garantia de qualidade de resultados e propor aplicação de cartas de controle como ferramenta para melhoria desta atividade com base em estudos de caso reais. Para atendimento à esse objetivo foram traçadas as seguintes metas:

- a. Realização de uma pesquisa junto aos laboratórios de ensaio para levantamento das principais dificuldades operacionais na manutenção do SGQ Segundo requisitos da ISO/IEC 17025 em laboratórios acreditados;
- b. Aplicação e interpretação dos diferentes tipos de cartas de controle em laboratório de ensaio selecionado – estudos de caso;
- c. Elaboração de um guia orientativo para aplicação desta ferramenta nos laboratórios de ensaio.

3 METODOLOGIA

3.1 Pesquisa de Mercado

Para o levantamento das dificuldades operacionais dos laboratórios acreditados na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 foi realizada uma pesquisa de mercado, baseada nos procedimentos estabelecido por Kotler. (24)

A pesquisa de mercado foi elaborada e conduzida de acordo com as seguinte etapas (25):

Etapa 1 – Definição do problema e objetivos da pesquisa

A definição do problema e do(s) objetivo(s) é uma etapa fundamental para o início do planejamento da pesquisa e direcionamento assertivo aos objetivos do projeto. A proposta da pesquisa é identificar as principais dificuldades operacionais dos laboratórios de ensaio na manutenção do SGQ conforme requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025.

Etapa 2 – Desenvolvimento do plano de pesquisa

Através de um plano de pesquisa, contemplando as fontes de dados primários e secundários; os instrumentos de pesquisa; o plano de amostragem e o método de contato, foi possível direcionar as atividades de pesquisa e equacionar as possibilidades para um resultado satisfatório.

a. Fonte de dados

A coleta pode ser realizada através de dados secundários e/ou primários. Dados secundários são dados que já foram coletados para outros propósitos e estão disponíveis em revistas, jornais, sites, etc. Já os dados primários são os inexistentes e que necessitam ser coletados.

A principal fonte de dados secundários deste trabalho foi o site do Inmetro (26), a partir do qual realizou-se o levantamento dos laboratórios acreditados na ABNT NBR ISO/IEC 1702:2005 e obteve-se breve e prévia categorização dos laboratórios no Brasil e no estado de São Paulo.

O cadastro de cada laboratório junto ao Inmetro possibilita o acesso às informações de contato dos representantes dos laboratórios acreditados. Essa foi uma informação de grande valia para direcionamento da pesquisa em construção.

b. Instrumento de pesquisa

São os instrumentos que possibilitam a coleta de dados primários. Entre os principais instrumentos utilizados estão os questionários, definidos como documentos que trazem de forma estruturada um conjunto de perguntas claras e objetivas a serem feitas ao público alvo com o objetivo de garantir a uniformidade das respostas de modo a poder padronizar os resultados com dados confiáveis e estatísticos. (27)

Eles podem ser compostos de um conjunto de questões abertas e/ou fechadas. As perguntas fechadas são aquelas que especificam todas as respostas possíveis e são mais fáceis de interpretar, já as abertas permitem que os entrevistados possam responder com suas próprias palavras e revelam mais sobre o que pensam.

Nesta parte deve-se definir a unidade de amostragem ou público alvo da pesquisa, o tamanho da amostra, que é a quantidade de pessoas que se deve pesquisar, e o procedimento de amostragem, que consiste no modo utilizado para selecionar os entrevistados.

Público alvo: é um grupo de pessoas e/ou de empresas que têm características em comum para responder a pesquisa. No caso da pesquisa realizada, o público alvo foi constituído de gerentes técnicos dos laboratórios de ensaio independentes e de fábrica, avaliadores e consultores, que trabalham em laboratórios acreditados.

Tamanho da amostra: a amostra é uma parte representativa do todo e pode ser definida como o número de pessoas/empresas que participam efetivamente da pesquisa. O tamanho da amostra depende de alguns fatores como o tamanho da população, margem de erro, distribuição da população e nível de confiança. Tamanho da população significa o universo a ser pesquisado; quanto maior for a população, maior será o tamanho da amostra (27). O tamanho da população foi de 424 representantes de laboratórios de ensaios acreditados na norma ABNT NBR ISO/IEC 1702:2005, dado obtido através da coleta de dados secundários.

A margem de erro ou erro amostral identifica a variação dos resultados de uma pesquisa. Neste trabalho foi considerado um erro amostral de 10%.

A distribuição da população é considerada mais homogênea pois trata-se de uma pesquisa direcionada aos laboratórios de ensaio que possuem características semelhantes como a acreditação na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025. E o nível de confiança é a medida estatística que indica a probabilidade de repetição dos resultados obtidos caso a mesma pesquisa seja realizada novamente. Considerou-se para esta pesquisa um nível de confiança de 95%.

Após determinado os parâmetros acima, utilizou-se a tabela 2 para avaliação do tamanho da amostra representativa. (27)

Tabela 2 - Tabela determinante do tamanho da amostra.

Nível de Confiança = 95%

POPULAÇÃO	ERRO AMOSTRAL = +/- 3%		ERRO AMOSTRAL = +/- 5%		ERRO AMOSTRAL = +/- 10%	
	SPLIT 50/50	SPLIT 80/20	SPLIT 50/50	SPLIT 80/20	SPLIT 50/50	SPLIT 80/20
100	92	87	80	71	49	38
250	203	183	152	124	70	49
500	341	289	217	165	81	55
750	441	358	254	185	85	57
1.000	516	406	278	198	88	58
2.500	748	537	333	224	93	60
5.000	880	601	357	234	94	61
10.000	964	639	370	240	95	61
25.000	1.023	665	378	243	96	61
50.000	1.045	674	381	245	96	61
100.000	1.056	678	383	245	96	61
1.000.000	1.066	678	383	245	96	61
100.000.000	1.067	683	384	246	96	61

Fonte: GOMES, 2005.

A tabela 2 apresenta a correlação entre os três níveis de erro amostral, 3%, 5% e 10%, o tamanho da população e o split que representa o grau de homogeneidade da população. Um split de 50/50 indica muita variação entre os entrevistados (população mais heterogênea). Já um split 80/20 indica uma menor variação nas respostas (população mais homogênea). (27)

De acordo com a tabela, considerando uma população entre 250 e 500, erro amostral de 10% e split 80/20 uma amostra representativa seria de aproximadamente 55 respostas.

c. Método de contato

Meio de comunicação através do qual o pesquisador entra em contato com os entrevistados, por exemplo, correio, telefone, pessoalmente ou pela internet.

Neste trabalho, o método de contato ocorreu pela internet através de um site personalizado para a pesquisa e vinculado ao site do Instituto de Química da USP de São Carlos. Foi elaborado um questionário com questões iniciais objetivas direcionadas à caracterização do usuário e do laboratório, conforme apresentado na tabela 3, e em sequência foram apresentadas as questões para avaliação das principais dificuldades dos laboratórios acreditados frente aos requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025. Nesse segundo momento os entrevistados classificaram cada um dos requisitos em grau de dificuldades sendo “0” correspondente a nenhuma

difficuldade, “1” corresponde a baixa, “2” corresponde à média e “3” a alta dificuldade, figura 9.

Tabela 3 - Perguntas objetivas do questionário para caracterização dos entrevistados.

Perguntas	Possíveis Respostas
Informe qual a sua forma de atuação frente à ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005	Trabalha em laboratório (atual) Trabalhou em laboratório Estudante Avaliador de entidades reguladoras Consultor Outros
Informe o nome da empresa ou instituição na qual você teve ou tem contato com a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005	Resposta aberta
Informe a cidade da empresa	Resposta aberta
*Informe o estado da empresa ou instituição	Estados do Brasil
Informe o seu cargo da empresa ou instituição	Resposta Aberta
Informe o número de funcionários da empresa ou instituição na qual você teve ou tem contato com a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005	Não aplicável Até 10 funcionários De 10 a 50 funcionários De 50 a 100 funcionários Acima de 100 funcionários
*Caso você trabalhe, tenha trabalhado ou atuado em uma empresa acreditada ou em processo de acreditação, informe a classe de ensaio acreditado. No caso de mais de uma, favor informar a que possui o maior número de ensaios do escopo ou a classe em que você atuou diretamente	Ensaio acústicos, de vibração e choque Ensaio Biológicos Ensaio de Radiações Ionizantes Ensaio Elétricos e Magnéticos Ensaio Mecânicos Ensaio Não Destrutivos Ensaio Ópticos Ensaio Químicos Ensaio Térmicos
Caso você trabalhe, tenha trabalhado ou atuado em uma empresa acreditada ou em processo de acreditação, informe há quanto tempo a empresa ou instituição foi acreditada na ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005	Não aplicável Menos de 1 ano De 1 a 2 anos De 3 a 4 anos Mais de 5 anos
*Caso você seja um avaliador, informe a classe de ensaio em que realiza as avaliações.	Não sou avaliador Classes de ensaio (iguais as anteriores)
*Caso você seja um consultor, informe a classe de ensaio em que realiza as consultorias.	Não sou consultor Classes de ensaio (iguais as anteriores)
Informe a característica da empresa em que você atua	Privado Público Educativa

Figura 9 - Classificação das dificuldades para todos requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025.

	0	1	2	3	
Nenhuma					Alta

Etapa 3 – Coleta e análises das informações

O link para acesso à pesquisa (<http://igor.iqsc.usp.br/pesquisa-sobre-isoiec-17025/>) e consequentemente ao questionário foi encaminhado pelo email (qualidade@iqsc.usp.br) à todos responsáveis técnicos dos 424 laboratórios de ensaio cadastrados na rede brasileira de laboratórios de ensaio (RBLE).

As respostas obtidas foram analisadas estatisticamente e possibilitou importantes interpretações para fomento de diversas pesquisas no âmbito da gestão da qualidade para laboratórios de ensaio.

3.2 Aplicação e interpretação dos diferentes tipos de cartas de controle em laboratório de ensaio selecionado – Estudos de caso.

Os Laboratórios Nacionais Agropecuários (Lanagro), laboratórios oficiais do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), são os maiores responsáveis pelo monitoramento de resíduos e contaminantes em produtos de origem animal no país desde 1979 (28).

O Lanagro com base física em Campinas, contempla a Unidade de Contaminantes Orgânicos (ORG) a qual possui acreditação pela CGCRE/Inmetro na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 desde 2009 com escopo de acreditação CRL 0389, contemplando ensaios químicos em alimentos e bebidas e ensaios biológicos para saúde animal.

Dentre os ensaios químicos do escopo acreditado tem-se o ensaio para determinação de pesticidas organoclorados e PCBs por cromatografia à gás com detector de captura de elétron (GC/ECD) em gordura bovina, equina, suína e de aves que faz parte do programa de monitoramento de resíduos e contaminantes em alimentos. O monitoramento destaca-se como uma necessidade notória devido à importância do agronegócio e as exigências cada vez maiores do mercado internacional.

Dentre os diferentes analitos monitorados, foi selecionado o aldrin, da classe dos pesticidas organoclorados que apresentam alta persistência no ambiente e capacidade de bioacumulação como referência para os estudos de caso propostos a seguir.

Para garantia da qualidade dos resultados das análises cromatográficas de organoclorados e PCBs no laboratório Lanagro de Campinas são utilizados como controles a análise em duplicata de amostras fortificadas (spikes) e a construção de curvas de calibração diárias em cada sequência analítica para o ensaio selecionado. Os dados das amostras spikes são monitorados por cartas de controle de média da recuperação e carta de controle por amplitude.

Com base nesses controles foram realizados dois estudos. Primeiramente utilizou-se dos dados do recuperado (amostras spikes) para construção e interpretação dos dados em diferentes cartas de controle e em seguida utilizou-se dos dados das curvas de calibração do aldrin visando controlar a mesma através de cartas de controle para o monitoramento da validade das curvas, conforme apresentado a seguir.

3.2.1 Aplicação de diferentes cartas de controle nos resultados de recuperação

Para avaliação da aplicação de diferentes tipos de carta de controle foram selecionadas 50 amostras spikes, com concentração referência de 100ug. L^{-1} , analisadas em duplicatas para o composto aldrin durante os anos de 2012 e 2013 na rotina analítica do laboratório selecionado, tabela 4.

Foram construídas as cartas de shewharts (média), shewharts (valores individuais), valor alvo, carta pela diferença e para interpretações comparativas dos monitoramentos foram mantidas as cartas de controle já utilizadas, carta por amplitude, figura 10, e carta das médias pela amplitude associada a carta de valor alvo, figura 11.

Tabela 4 - Dados de entrada das amostras spikes analisadas como controles de qualidade.

Dados de entrada			Recuperação	
Amostra	R1	R2	R1 em %	R2 em %
1	92,55	94,26	93	94
2	75,04	76,70	75	77
3	105,85	105,04	106	105
4	89,29	94,45	89	94
5	108,13	107,08	108	107
6	91,25	89,43	91	89
7	92,21	97,97	92	98
8	98,70	101,71	99	102
9	106,36	111,89	106	112
10	107,51	114,89	108	115
11	104,05	116,56	104	117
12	99,48	111,95	99	112
13	74,92	73,31	75	73
14	97,34	95,66	97	96
15	99,15	96,07	99	96
16	99,08	109,67	99	110
17	106,04	112,01	106	112
18	113,65	114,66	114	115
19	104,33	112,75	104	113
20	93,84	100,76	94	101
21	102,17	99,76	102	100
22	99,47	77,90	99	78
23	92,64	89,07	93	89
24	94,04	94,16	94	94
25	99,15	99,82	99	100
26	87,97	89,73	88	90
27	91,97	92,95	92	93
28	94,00	95,89	94	96
29	97,99	92,51	98	93
30	87,95	85,87	88	86
31	93,21	96,76	93	97
32	97,42	103,77	97	104
33	105,33	101,96	105	102
34	93,35	101,46	93	101
35	108,01	105,47	108	105
36	84,45	80,05	84	80
37	83,75	93,42	84	93
38	96,34	94,25	96	94
39	101,25	104,26	101	104
40	100,18	107,30	100	107
41	99,77	94,64	100	95
42	91,28	85,43	91	85
43	86,75	94,87	87	95
44	102,19	93,92	102	94
45	103,99	101,39	104	101
46	102,68	99,77	103	100
47	95,75	102,74	96	103
48	90,92	102,36	91	102
49	112,66	109,70	113	110
50	107,62	117,41	108	117

Figura 10 - Carta de controle pela amplitude.

Figura 11 - Carta de controle das médias pela amplitude.

Conc. Referência	LC	LIC	LSC
100,00	100	91	109

3.2.2 Aplicação de cartas de controle para avaliação das curvas de calibração

Considerando os dados de 40 curvas de calibração processadas entre 2013 e 2014 para o ensaio de organoclorados por GC/ECD foi selecionado o composto aldrin para o estudo da aplicabilidade de cartas de controle no monitoramento da validade das curvas de calibração.

As curvas foram reprocessadas estatisticamente, para avaliação do coeficiente de determinação (r^2) e construção da equação da reta de cada curva. Os dados de entrada utilizados no estudo estão apresentados na tabela 5.

O estudo para aplicação de carta de controle no monitoramento da validade das curvas de calibração visa a redução do custo analítico do ensaio mantendo a qualidade e confiabilidade dos resultados. Atualmente são processadas curvas novas a cada sequência analítica e esta prática requer um alto consumo de tempo operacional do analista, entre as etapas de preparo e análise e, de materiais de referência certificados de alto valor agregado.

Sendo assim, propomos a avaliação estatística das curvas pelas cartas de controle visando avaliar a possibilidade da adoção de uma amostra de controle de concentração igual ao ponto intermediário ($100\mu\text{g.L}^{-1}$), denominada check de curva, para avaliação da validade das curvas de calibração. Neste estudo foi estabelecido o ponto médio de cada curva como uma amostra de controle. Foi fixada a curva correspondente à data de 30/01/2013 como curva inicial de referência e processamos os pontos de $100\mu\text{g.L}^{-1}$ das curvas na sequência cronológica apresentada para avaliação e interpretação através das cartas de controle de valor alvo e shewharts.

Tabela 5 - Dados das curvas de calibração do composto aldrin.

	Data	Amostras	Concentrações (ug.L ⁻¹)				
			50	75	100	150	200
1	30/01/2013	03	15167424	30465920	43342529	61252561	83190209
2	06/02/2013	04	13449632	22117088	36792033	52741089	73810545
3	08/02/2013	05	13835200	26093088	37600673	63496001	83171713
4	20/02/2013	06	17936768	27326176	41374273	66190177	79704001
5	26/02/2013	07	16373456	26040768	39519073	62689329	71653217
6	03/03/2013	08	30616672	47503009	58195297	82818081	102463618
7	06/03/2013	09	24707568	41504145	58380593	81136417	101739858
8	14/03/2013	10	24600112	40081473	55689089	81288705	100255009
9	20/03/2013	11	11495938	18547297	26234180	43954121	59545858
10	28/03/2014	12	16479552	27985824	39161441	57092161	79105505
11	10/04/2013	13	18540736	30034032	54254369	61574977	82605249
12	18/04/2013	14	19899872	34875521	45317793	64536641	81951553
13	15/05/2013	15	25362752	44118385	56081409	80726449	98436001
14	23/05/2013	16	23233264	39335713	55008449	78353345	98489953
15	29/05/2013	17	22672112	39911393	59717297	79064897	102940130
16	18/06/2013	18	16131344	29527552	33851169	55076385	65575953
17	11/07/2013	19	15154400	21097200	34421313	43820321	61216097
18	25/07/2013	20	18543456	29623264	39139137	66122497	83779393
19	07/08/2013	21	26430576	38803585	55412289	78573617	99833889
20	21/08/2013	22	16343328	27744608	37979489	60658497	89192225
21	28/08/2013	23	26291360	42415537	58330113	79415553	116103426
22	19/09/2013	24	39420161	57058465	73129505	103992194	128011618
23	02/10/2013	25	16538648	27181412	35201233	51478594	75446577
24	17/10/2013	26	23752064	44339425	50835937	80263457	90356001
25	31/10/2013	27	26954016	40817537	61014689	84672801	93523905
26	13/11/2013	28	32290048	49883809	63949921	92495953	115065954
27	22/11/2013	29	37512833	55846753	71996865	100144257	125484562
28	26/11/2013	30	38345697	59259265	71106641	106217250	125263378
29	28/11/2013	31	27629184	47512897	66489201	90160225	117728978
30	04/12/2013	32	17658752	37335185	46097425	70499713	98001265
31	11/12/2013	33	12699904	25217040	35646849	46796414	67624129
32	23/12/2013	34	34797505	37533473	57525025	73677409	101057954
33	23/01/2014	01	5497059	8410544	11345910	18671001	26077862
34	29/01/2014	02	7108934	11437229	17008601	25706729	36897051
35	19/02/2014	03	7627859	12960875	16918981	28297565	39003337
36	10/03/2014	05	13511808	20748736	30879920	42722785	63124529
37	21/03/2014	06	11915728	18336704	27516912	46222801	71163649
38	28/03/2014	07	19030592	35284897	48948721	70830273	94267041
39	29/04/2014	08	18788880	30099328	38633793	59655889	71858657
40	14/05/2014	09	22786384	35096977	46019841	64913377	81207361

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Pesquisa de Mercado

Foram obtidas, no total, 78 respostas para a pesquisa, o que corresponde a aproximadamente 18% dos laboratórios acreditados pelo Inmetro no sistema ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 em 2011.

Inicialmente foi avaliado o perfil dos entrevistados através das respostas das questões sobre a caracterização do usuário e da empresa.

Figura 12 - Forma de atuação dos participantes da pesquisa frente à ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.

Figura 13 - Característica da empresa que os participantes atuam.

Figura 14 - Estados do Brasil onde estão instaladas as empresa e/ou instituição que os participantes da pesquisa atuam.

Figura 15 - Número de funcionários da empresa ou instituição na qual o participante teve ou tem contato com a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.

Figura 16 - Tempo da acreditação na ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 da empresa ou instituição participante.

Na primeira etapa de caracterização da pesquisa foi possível constatar que a maioria dos participantes atuam em laboratório (89%) do setor privado (64%) localizados em São Paulo (54%) com mais de 5 anos de acreditação (44%). Este cenário embasa a interpretação das respostas frente ao objetivo inicial da pesquisa, possibilitando uma estimativa consistente das dificuldades operacionais do pós implantação para a classe de laboratórios de ensaio atuantes no país.

Considerando a participação de laboratórios com mais de 5 anos de acreditação é possível relacionar o tempo às participações em processos de avaliações externas pelo órgão regulamentador, ou seja, nesses casos as organizações já passaram por 2 ou mais avaliações o que representa e possibilita respostas mais voltadas a realidade do processo de implementação do Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ).

O tamanho do laboratório também é de grande importância considerando a complexidade do sistema de gestão da qualidade implantado. Teoricamente laboratórios menores, até 50 funcionários (49%), apresentam uma maior facilidade no processo de implementação do SGQ pois apresentam menor capital humano, ou seja, menor é o número de pessoas envolvidas nos processos que impactam diretamente na qualidade e produtividade das organizações e possivelmente têm-se mais facilidade nos processos de comunicação e comprometimento.

Em contrapartida tem-se a participação dos laboratórios com mais de 100 funcionários (36%) que representam uma categoria com maior demanda de investimentos para capacitação de pessoal chave aos processos administrativos, operacionais e da qualidade das organizações.

Todo o processo de gestão da qualidade em um laboratório está diretamente, porém não somente, relacionado aos recursos humanos disponíveis e competentes para as atividades desenvolvidas na organização. Logo, através deste item, concomitante as demais questões de categorização dos participantes, temos a sustentação da abrangência desejada da pesquisa e da informações condizentes à realidade dos laboratórios de ensaio.

A participação predominante na pesquisa foi de laboratórios de ensaios químicos, figura 17, que corresponde a 67% dos laboratórios acreditados, integrantes da RBLE em 2014. Apesar desta pesquisa ter sido realizada no final de 2011, visando conhecer as reais dificuldades dos laboratórios frente a ABNT NBR ISO/IEC 17025, para direcionar as atividades do projeto, um levantamento atual (2014), figura 18, mostra que o cenário de 2011 apenas se sedimentou, demonstrando que as acreditações nesta norma aumentaram e ainda os laboratórios de ensaios químicos apresentam a fatia mais significativa deste mercado.

Este parâmetro reforça a correlação entre a caracterização dos participantes com a realidade atual dos laboratórios de ensaio e ressalta a importância e necessidade da acreditação

na ABNT NBR ISO/IEC 17025 para os laboratórios químicos que pretendem entrar no mercado e laboratórios químicos que desejam se manter no mercado competitivo da prestação de serviços de análises químicas em diferentes áreas de atividade.

Figura 17 - Principais classes de ensaio dos laboratórios participantes da pesquisa.

Figura 18 - Panorama geral dos laboratórios de ensaio em 2011 e 2014 de acordo com o Inmetro.

A avaliação das respostas foi realizada considerando as respostas classificadas como 3 (que indica maior dificuldade) somadas à frequência de respostas relacionadas a questão top of mind (uma questão objetiva para o entrevistado apontar o requisito da ABNT NBR ISO/IEC 17025 de maior dificuldade).

Através dessa avaliação foi possível inferir, através do tratamento estatísticos dos dados, que os requisitos técnicos (Item 5) são mais difíceis de serem atendidos na pós implantação da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 em relação aos requisitos da direção (Item 4) e, dentre os itens técnicos, os mais citados em ordem decrescente foram, 5.4.6, estimativa da incerteza de medição, 5.4.5, validação de métodos, 5.9, garantia da qualidade dos resultados de ensaio e calibração e 5.2, pessoal. O requisito da direção mais ressaltado foi o 4.3, referente ao controle de documentos, figura 19.

Figura 19 - Requisitos de maior dificuldade apresentado por todos os participantes de todas as classes de ensaio.

Os requisitos técnicos apontados como os 3 mais difíceis de serem mantidos após a implantação da ISO/IEC 17025, compõem o ciclo da garantia da qualidade analítica, AQAC, que relaciona os principais conceitos de qualidade em um laboratório e enfatiza a interdependência e relação entre esses itens.

Neste contexto, temos um panorama em ascensão para estudos e guias orientativos direcionados ao entendimento e melhoria contínua dos requisitos de estimativa da incerteza de medição e validação de métodos evidenciados através de guias oficiais de diferentes órgãos e instituições como MAPA, ANVISA, Inmetro, FDA, ISO, EURACHEM e através de artigos publicados nessas áreas de interesse, figura 20.

Figura 20 - Avaliação dos artigos publicados nas áreas de estimativa de incerteza de medição, validação de métodos e carta de controle conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025. (29)

Considerando a definição de qualidade para laboratórios como fornecer resultados confiáveis e corretos, a importância de cartas de controle para prover continuamente essa confiabilidade, associadas à dificuldade dos laboratórios em garantir a qualidade dos resultados e escassez de estudos na área de cartas de controle, ressalta mais uma vez a importância de estudos de aplicação desta ferramenta para monitoramento da validade e qualidade dos resultados.

4.2 Estudo de Caso: Diferentes aplicações de cartas de controle para garantia da qualidade de resultados.

A partir dos dados de entrada, item 3.2.1, foi possível a construção de novos tipos de cartas de controle como a carta de shewharts para valor médio (figura 21), carta target value (figura 22), carta de Shewharts para valores individuais (figura 23) e carta pela diferença (figura 24). Através dessas novas cartas foi possível correlacionar a escolha das cartas com os limites estabelecidos e consequentemente avaliar a interpretação ao objetivo do monitoramento.

Figura 21 - Carta de controle de shewharts para valores médios das recuperações da amostra spike.

Figura 22 - Carta de controle de valor alvo (target value) com os valores médios das recuperações da amostra spike.

Figura 23 - Carta de controle de shewharts para valores individuais das recuperações em duplicatas da amostra spike.

Conc. Referência	Média	LIA	LSA	LIC	LSC
100,00	98	76	120	66	130

Figura 24 - Carta de controle da diferença com os valores da diferença entre as duplicatas das recuperações da amostra spike.

Conc. Referência	LC	sd	LIA	LIC	LSA	LSC
100,00	0	4,89	-9,78	-14,67	9,78	14,67

Na figura 25 tem-se a comparação entre as cartas R-charts (carta pela amplitude), a qual já era aplicada pelo laboratório, e difference charts (carta por diferença). Enquanto a amplitude considera a diferença entre o maior e menor valor encontrado nas análises a carta por diferença

considera a diferença direta entre o primeiro e o segundo resultado obtido não desprezando o sinal de subtração.

Ambas as cartas são importantes para o monitoramento de análises em replicatas e acompanhamento da precisão dos resultados obtidos nos ensaios. Entretanto a carta por diferença considera a influência de fatores externos na determinação dos limites através do desvio padrão das diferenças do período preliminar enquanto que a carta pela amplitude calcula os limites considerando a amplitude média do período preliminar.

Na tabela 6, é possível verificar que os valores absolutos são iguais para ambas as cartas entretanto o cálculo dos limites e a interpretação dos valores reais nas cartas diferem.

A carta pela diferença possibilita um acompanhamento da exatidão da duplicata analisada considerando a sequência analítica em sua ordem cronológica de análise o que agrega uma melhor avaliação das tendências da análise, podendo avaliar, por exemplo, se existe uma tendência em se obter sempre um segundo valor maior que o primeiro, o que iria demonstrar um possível efeito de carry-over, ou seja, apresenta um resíduo de analito da análise anterior que se soma a análise da nova amostra de controle.

Já as cartas de amplitude, oferecem o monitoramento da precisão das replicatas em relação a média amostral que possibilita uma visão macro do processo analítico.

Figura 25 - Comparação entre as cartas de controle de amplitude e diferença.

Tabela 6 - Dados plotados nas cartas de controle da figura 25.

Dados de entrada	Recuperação		Amplitude	Diferença
Amostra	R1 em %	R2 em %	$R_{\text{maior}} - R_{\text{menor}}$	R1-R2
1	93	94	2	-2
2	75	77	2	-2
3	106	105	1	1
4	89	94	5	-5
5	108	107	1	1
6	91	89	2	2
7	92	98	6	-6
8	99	102	3	-3
9	106	112	6	-6
10	108	115	7	-7
11	104	117	13	-13
12	99	112	12	-12
13	75	73	2	2
14	97	96	2	2
15	99	96	3	3
16	99	110	11	-11
17	106	112	6	-6
18	114	115	1	-1
19	104	113	8	-8
20	94	101	7	-7
21	102	100	2	2
22	99	78	22	22
23	93	89	4	4
24	94	94	0	0
25	99	100	1	-1
26	88	90	2	-2
27	92	93	1	-1
28	94	96	2	-2
29	98	93	5	5
30	88	86	2	2
31	93	97	4	-4
32	97	104	6	-6
33	105	102	3	3
34	93	101	8	-8
35	108	105	3	3
36	84	80	4	4
37	84	93	10	-10
38	96	94	2	2
39	101	104	3	-3
40	100	107	7	-7
41	100	95	5	5
42	91	85	6	6
43	87	95	8	-8
44	102	94	8	8
45	104	101	3	3
46	103	100	3	3
47	96	103	7	-7
48	91	102	11	-11
49	113	110	3	3
50	108	117	10	-10

Na figura 26 e tabela 7 foi comparada a carta de média pela amplitude, já aplicada no laboratório, com as novas cartas de shewharts para valor médio (taxa de recuperação), target value e shewharts (valores individuais).

Figura 26 - Comparação entre as cartas de controle aplicadas as amostras spikes.

Tabela 7 - Limites inferiores de atenção (LIA), superiores de atenção (LSA), inferiores de controle (LIC), superiores de controle (LSC) e linha central (LC) a partir da concentração de referência de 100ug.L⁻¹.

Shewharts (valor médio) Taxa de recuperação	Conc. Referência	LC	LIC	LSC	LIA	LSA
	100	100	67	133	78	122
Shewharts Valores Individuais	Conc. Referência	LC	LIC	LSC	LIA	LSA
	100	98	66	130	76	120
Média pela amplitude	Conc. Referência	LC	LIC	LSC		
	100	100	91	109		
Target Value	Conc. Referência	LC	LIC	LSC		
	100	100	70	120		

As cartas de shewharts consideram a influência de fatores externos através do desvio padrão referente ao período preliminar dos 20 primeiros resultados (resultados individuais ou médios), logo, apresentam os limites inferiores e superiores de controle menos críticos quando comparado à carta de média pela amplitude.

Se o método a ser monitorado por cartas de controle é realizado com análises em unicata, na rotina operacional não será possível aplicar a carta de amplitude, assim faz-se necessário optar pela carta de shewharts ou pela carta de valor alvo (target value) se houver disponibilidade de critérios prévios a serem seguidos.

A carta de shewharts pode ser aplicada de diferentes formas porém deve haver uma concordância do tratamento dos dados das amostras de controle à rotina de análise do método que está sendo monitorado pela carta de controle. Caso as amostras de rotina sejam analisadas em duplicata recomenda-se o uso de controles em duplicata (shewharts valor médio), caso sejam analisadas em unicata recomenda-se o uso em unicata (shewharts valor individual).

Na aplicação de cartas de shewharts é de grande importância a avaliação do período preliminar pois este está diretamente relacionado a determinação dos limites de controle. Nesse período é válido aplicar teste de significância para validar a construção da carta de controle e aprovar a disposição destas na rotina operacional, figura 27.

Figura 27 - Teste de significância aplicado ao período preliminar.

(a) Equação do teste de significância		(b) Aplicação do teste de significância para o período preliminar das 20 amostras.	
	$t = (\bar{x} - \mu) * \frac{\sqrt{n}}{s}$		
Média dos resultados	$\bar{x}$	Média dos resultados	99,89
Número de amostras	n	n	20
Desvio padrão	s	Desvio padrão	11,03
Valor referência	μ	teste t	0,045
$t_{\text{tabelado para } n=20}$	2,093	$t < t_{\text{tabelado}} = \text{APROVADO}$	2,093

Este estudo de caso demonstra que a escolha da carta de controle ideal para o monitoramento de um determinado ensaio está diretamente relacionada à característica analítica e criticidade necessária do método que apresenta uma variabilidade previamente determinada.

4.3 Estudo de Caso: Monitoramento da validade das curvas de calibração através de cartas de controle.

Inicialmente foram analisadas as 40 curvas de calibração do composto aldrin referentes ao período de janeiro/2013 a maio/2014 em relação ao coeficiente de determinação (r^2) e as equações de reta, tabela 8.

Tabela 8 - Dados dos coeficientes de determinação das curvas de calibração do composto aldrin utilizadas no estudo e suas respectivas equações de reta.

N	Data	Amostras	r ²	Equação da reta
1	30/01/2013	03	0,9920	y = 438645x - 4E+06
2	06/02/2013	04	0,9944	y = 400624x - 6E+06
3	08/02/2013	05	0,9976	y = 467926x - 9E+06
4	20/02/2013	06	0,9857	y = 428410x - 3E+06
5	26/02/2013	07	0,9706	y = 385239x - 1E+06
6	03/03/2013	08	0,9932	y = 472063x + 1E+07
7	06/03/2013	09	0,9876	y = 506607x + 3E+06
8	14/03/2013	10	0,9902	y = 505461x + 2E+06
9	20/03/2013	11	0,9989	y = 325321x - 5E+06
10	28/03/2014	12	0,9983	y = 409943x - 3E+06
11	10/04/2013	13	0,9404	y = 410776x + 2E+06
12	18/04/2013	14	0,9911	y = 403889x + 3E+06
13	15/05/2013	15	0,9851	y = 478479x + 6E+06
14	23/05/2013	16	0,9902	y = 496917x + 2E+06
15	29/05/2013	17	0,9830	y = 520778x + 971704
16	18/06/2013	18	0,9792	y = 328567x + 2E+06
17	11/07/2013	19	0,9836	y = 302885x + 310065
18	25/07/2013	20	0,9950	y = 445393x - 4E+06
19	07/08/2013	21	0,9948	y = 492044x + 3E+06
20	21/08/2013	22	0,9960	y = 480179x - 9E+06
21	28/08/2013	23	0,9914	y = 577091x - 2E+06
22	19/09/2013	24	0,9952	y = 591664x + 1E+07
23	02/10/2013	25	0,9932	y = 380995x - 3E+06
24	17/10/2013	26	0,9593	y = 442033x + 7E+06
25	31/10/2013	27	0,9473	y = 456079x + 9E+06
26	13/11/2013	28	0,9948	y = 549277x + 8E+06
27	22/11/2013	29	0,9954	y = 580626x + 1E+07
28	26/11/2013	30	0,9853	y = 581762x + 1E+07
29	28/11/2013	31	0,9897	y = 584057x + 3E+06
30	04/12/2013	32	0,9933	y = 514821x - 5E+06
31	11/12/2013	33	0,9845	y = 346003x - 2E+06
32	23/12/2013	34	0,9793	y = 451213x + 9E+06
33	23/01/2014	01	0,9975	y = 138358x - 2E+06
34	29/01/2014	02	0,9978	y = 197330x - 3E+06
35	19/02/2014	03	0,9983	y = 209494x - 3E+06
36	10/03/2014	05	0,9918	y = 323411x - 3E+06
37	21/03/2014	06	0,9899	y = 396273x - 1E+07
38	28/03/2014	07	0,9951	y = 490286x - 3E+06
39	29/04/2014	08	0,9893	y = 358013x + 3E+06
40	14/05/2014	09	0,9942	y = 386159x + 6E+06

Considerando o P100 (ponto intermediário das curvas), como o check de curva (solução padrão utilizada para avaliação da validade da curva de calibração), foram processados todos os P100 em suas respectivas curvas de calibração para uma avaliação inicial. Os resultados obtidos foram satisfatórios de acordo com os critérios de aceitação pré-estabelecidos de 70 a 120% de recuperação. Isso se deve há ausência de fatores experimentais diferentes ao da curva

de calibração (preparo de solução, analistas, dias, consumíveis e padrões) exceto as próprias condições de preparo das curvas de calibração avaliadas, tabela 9 e figura 28. No entanto, para a amostra 13 de 10/04/2013 o P100 processado em sua própria curva de calibração apresentou resultado insatisfatório que pode ser justificado pela área discrepante do ponto intermediário (P100) na curva diária, figura 29.

Tabela 9 - Dados dos P100 processados nas curvas diárias e na curva referência REC03.

N	Data	Amostras	Área do P100	Equação	P100 - curva diária	P100 - curva REC03
1	30/01/2013	03	43342529	$y = 438645x - 4E+06$	107,93	107,93
2	06/02/2013	04	36792033	$y = 400624x - 6E+06$	106,81	93,00
3	08/02/2013	05	37600673	$y = 467926x - 9E+06$	99,59	94,84
4	20/02/2013	06	41374273	$y = 428410x - 3E+06$	103,58	103,44
5	26/02/2013	07	39519073	$y = 385239x - 1E+06$	105,18	99,21
6	03/03/2013	08	58195297	$y = 472063x + 1E+07$	102,10	141,79
7	06/03/2013	09	58380593	$y = 506607x + 3E+06$	109,32	142,21
8	14/03/2013	10	55689089	$y = 505461x + 2E+06$	106,22	136,08
9	20/03/2013	11	26234180	$y = 325321x - 5E+06$	96,01	68,93
10	28/03/2014	12	39161441	$y = 409943x - 3E+06$	102,85	98,40
11	10/04/2013	13	54254369	$y = 410776x + 2E+06$	127,21	132,81
12	18/04/2013	14	45317793	$y = 403889x + 3E+06$	104,78	112,43
13	15/05/2013	15	56081409	$y = 478479x + 6E+06$	104,67	136,97
14	23/05/2013	16	55008449	$y = 496917x + 2E+06$	106,67	134,52
15	29/05/2013	17	59717297	$y = 520778x + 971704$	112,80	145,26
16	18/06/2013	18	33851169	$y = 328567x + 2E+06$	96,94	86,29
17	11/07/2013	19	34421313	$y = 302885x + 310065$	112,62	87,59
18	25/07/2013	20	39139137	$y = 445393x - 4E+06$	96,86	98,35
19	07/08/2013	21	55412289	$y = 492044x + 3E+06$	106,52	135,45
20	21/08/2013	22	37979489	$y = 480179x - 9E+06$	97,84	95,70
21	28/08/2013	23	58330113	$y = 577091x - 2E+06$	104,54	142,10
22	19/09/2013	24	73129505	$y = 591664x + 1E+07$	106,70	175,84
23	02/10/2013	25	35201233	$y = 380995x - 3E+06$	100,27	89,37
24	17/10/2013	26	50835937	$y = 442033x + 7E+06$	99,17	125,01
25	31/10/2013	27	61014689	$y = 456079x + 9E+06$	114,05	148,22
26	13/11/2013	28	63949921	$y = 549277x + 8E+06$	101,86	154,91
27	22/11/2013	29	71996865	$y = 580626x + 1E+07$	106,78	173,25
28	26/11/2013	30	71106641	$y = 581762x + 1E+07$	105,04	171,22
29	28/11/2013	31	66489201	$y = 584057x + 3E+06$	108,70	160,70
30	04/12/2013	32	46097425	$y = 514821x - 5E+06$	99,25	114,21
31	11/12/2013	33	35646849	$y = 346003x - 2E+06$	108,80	90,38
32	23/12/2013	34	57525025	$y = 451213x + 9E+06$	107,54	140,26
33	23/01/2014	01	11345910	$y = 138358x - 2E+06$	96,46	34,98
34	29/01/2014	02	17008601	$y = 197330x - 3E+06$	101,40	47,89
35	19/02/2014	03	16918981	$y = 209494x - 3E+06$	95,08	47,69
36	10/03/2014	05	30879920	$y = 323411x - 3E+06$	104,76	79,52
37	21/03/2014	06	27516912	$y = 396273x - 1E+07$	94,67	71,85
38	28/03/2014	07	48948721	$y = 490286x - 3E+06$	105,96	120,71
39	29/04/2014	08	38633793	$y = 358013x + 3E+06$	99,53	97,19
40	14/05/2014	09	46019841	$y = 386159x + 6E+06$	103,64	114,03

Figura 28 - Distribuição gráfica dos pontos intermediários (P100) de cada curva processados em suas respectivas curvas.

Figura 29 - Curva de calibração da amostra 13 de 10/04/2013. Ponto intermediário (P100) fora da reta.

Considerando o critério de aceitação de $r^2 = 0,98$ adotado pelo laboratório para aceitação das curvas de calibração, foi selecionada como referência inicial do estudo de monitoramento da validade das curvas de calibração para o ensaio de organoclorados a curva da amostra 03 de 30/01/2013 apresentada graficamente na figura 30.

Figura 30 - Curva de calibração adotada como curva referência para avaliação de supostas amostras de controle adotadas como P100 – check de curva.

Avaliando o processamento de todos os P100 na curva de referência, figura 31, temos que 50% dos resultados ficaram fora dos limites de 70 a 120% pré definidos. Com este cenário inicial pode-se confirmar que as curvas de calibração possuem prazo de validade e que, possivelmente, fatores externos como os procedimentos de manutenções preventivas interferem nesse prazo pois alteram as condições de resposta dos cromatógrafos.

Figura 31 - Distribuição gráfica dos pontos intermediários (P100) de cada curva processados na curva referência amostra 03 de 30/01/2013.

Na figura 32, estão apresentados os resultados graficos comparativos dos P100 processados em suas respectivas curvas de calibração e na curva referência. Assim é pertinente avaliar a possível correlação das variações encontrados com as manutenções realizadas no período em estudo.

Figura 32 - Comparação entre os P100 processados nas curvas diárias e na curva referência considerando os limites pré estabelecidos de 70 a 120%.

Através do registro interno de manutenções disponível no laboratório ORG referente ao equipamento GC/ECD do estudo foi possível descrever os tipos de manutenções e as datas nas quais foram realizadas. Esses dados estão apresentados na tabela 10.

Tabela 10 - Dados das manutenções realizadas no equipamento GC durante o período de 2013 a 2014 e os resultados de P100 processados em curvas mensais.

	DATA	Amostras	Equação	P100 - curva REC03	Manutenções realizadas	P100 – curvas mensais
1*	30/01/2013	REC03	$y = 438645x - 4E+06$	107,93		107,93
2	06/02/2013	REC04	$y = 400624x - 6E+06$	93,00		93,00
3	08/02/2013	REC05	$y = 467926x - 9E+06$	94,84		94,84
4	20/02/2013	REC06	$y = 428410x - 3E+06$	103,44		103,44
5	26/02/2013	REC07	$y = 385239x - 1E+06$	99,21	G, S, L	99,21
6*	03/03/2013	REC08	$y = 472063x + 1E+07$	141,79		102,10
7	06/03/2013	REC09	$y = 506607x + 3E+06$	142,21		102,49
8	14/03/2013	REC10	$y = 505461x + 2E+06$	136,08	G, COL	96,79
9	20/03/2013	REC11	$y = 325321x - 5E+06$	68,93		34,39
10	28/03/2014	REC12	$y = 409943x - 3E+06$	98,40		61,77
11*	10/04/2013	REC13	$y = 410776x + 2E+06$	132,81		118,55
12	18/04/2013	REC14	$y = 403889x + 3E+06$	112,43		98,28
13*	15/05/2013	REC15	$y = 478479x + 6E+06$	136,97	S	104,67
14	23/05/2013	REC16	$y = 496917x + 2E+06$	134,52		102,43
15	29/05/2013	REC17	$y = 520778x + 971704$	145,26	COL, G, MP	112,27
16*	18/06/2013	REC18	$y = 328567x + 2E+06$	86,29		96,94
17*	11/07/2013	REC19	$y = 302885x + 310065$	87,59	G	112,62
18	25/07/2013	REC20	$y = 445393x - 4E+06$	98,35		128,20
19*	07/08/2013	REC21	$y = 492044x + 3E+06$	135,45	COLT	106,52
20	21/08/2013	REC22	$y = 480179x - 9E+06$	95,70		71,09
21	28/08/2013	REC23	$y = 577091x - 2E+06$	142,10		112,45
22*	19/09/2013	REC24	$y = 591664x + 1E+07$	175,84	COL	106,70
23*	02/10/2013	REC25	$y = 380995x - 3E+06$	89,37		100,27
24	17/10/2013	REC26	$y = 442033x + 7E+06$	125,01	G	141,30
25	31/10/2013	REC27	$y = 456079x + 9E+06$	148,22	LL	168,02
26*	13/11/2013	REC28	$y = 549277x + 8E+06$	154,91		101,86
27	22/11/2013	REC29	$y = 580626x + 1E+07$	173,25		116,51
28	26/11/2013	REC30	$y = 581762x + 1E+07$	171,22		114,89
29	28/11/2013	REC31	$y = 584057x + 3E+06$	160,70	S, LL	106,48
30*	04/12/2013	REC32	$y = 514821x - 5E+06$	114,21	S, LL, COL	99,25
31	11/12/2013	REC33	$y = 346003x - 2E+06$	90,38		78,95
32	23/12/2013	REC34	$y = 451213x + 9E+06$	140,26	MP	121,45
33*	23/01/2014	REC01	$y = 138358x - 2E+06$	34,98		96,46
34	29/01/2014	REC02	$y = 197330x - 3E+06$	47,89		137,39
35*	19/02/2014	REC03	$y = 209494x - 3E+06$	47,69	G	95,08
36*	10/03/2014	REC05	$y = 323411x - 3E+06$	79,52		104,76
37	21/03/2014	REC06	$y = 396273x - 1E+07$	71,85		94,36
38	28/03/2014	REC07	$y = 490286x - 3E+06$	120,71		160,63
39*	29/04/2014	REC08	$y = 358013x + 3E+06$	97,19		99,53
40*	14/05/2014	REC09	$y = 386159x + 6E+06$	114,03		103,64

Legenda

S	Troca de septo
L	Troca de liner
LL	Limpeza do liner
C	Troca da coluna
COL	Limpeza do coletor
MP	Manutenção preventiva
COLT	Limpeza térmica do coletor
G	Troca dos gases
*	Curvas mensais - proposta

De acordo com os dados disponíveis, apresentados e avaliados é proposto a utilização de curvas mensais, tabela 10. Considerando essa hipótese de periodicidade de curvas os pontos intermediários P100 foram reprocessados nas primeiras curvas de cada mês e os resultados plotados na carta de controle da figura 33.

As manutenções realizadas em cromatográficos à gás interferem na validade das curvas de calibração de forma mais ou menos significativa dependendo da característica da ação executada. Esta consideração é confirmada no reprocessamento dos checks de curva nas curvas mensais onde somente 20% dos P100 ficaram fora dos limites de 70 a 120% e considerando a utilização da carta de shewharts para controle do processo somente 2 pontos ficaram acima dos limites de controle calculados a partir do desvio padrão dos vinte primeiros resultados, figura 34.

Figura 33 - Carta de controle de valor alvo (70 a 120%) com os pontos intermediários (P100) de cada curva processados na curvas curvas mensais propostas e destacadas na tabela 10.

Figura 34 - Cartas de controle de valor alvo (70 a 120%) e Shewharts com os pontos intermediários (P100) de cada curva processados na curvas curvas mensais propostas e destacadas na tabela 9.

Através desse estudo é possível verificar que há possibilidade em monitorar a validade das curvas de calibração através das cartas de shewharts e valor alvo simultaneamente a fim de reduzir o número de curvas de calibração utilizadas mantendo a qualidade dos resultados das análises com menor custo analítico ao laboratório.

Com a periodicidade proposta neste trabalho seria possível reduzir de 40 para 16 curvas de calibração durante o período de janeiro de 2013 à maio de 2014 e assim 80% dos controles (P100) simulados ficaram dentro dos limites pré definidos na carta de target value e na carta de shewharts.

Este estudo demonstra que a inserção de cartas de controle para acompanhamento da validade de curvas de calibração através de uma amostra de controle equivalente à utilizada na construção da curva, pode viabilizar algumas condições analíticas de grande impacto nos laboratórios como economia de reagentes, menor consumo de padrões ISO Guia 34, menor demanda de tempo de um colaborador para esta atividade e maior produtividade com a qualidade desejada.

4.4 Guia Orientativo para aplicação de cartas de controle

Com base nos estudos realizados e apresentados neste trabalho foi possível elaborar um guia orientativo a fim de facilitar o entendimento e a aplicação de cartas de controle pelos laboratórios de ensaio.

O guia é uma ferramenta da qualidade que auxilia os laboratórios na escolha e formas de aplicação das cartas de controle. Através deste é possível destacar e alertar aos usuários a importância inicial do completo conhecimento do método de análise a ser monitorado e a partir das amostras de controles e do objetivo do acompanhamento escolher qual será a carta de controle mais adequada ao monitoramento. Para otimizar o processo inicial de construção e a interpretação contínua das cartas de controle, o guia traz as orientações para os cálculos dos limites e da linha central e as situações que indicaram que o processo está fora de controle para cada tipo de carta de controle.

Figura 35 - Guia Orientativo para aplicação de cartas de controle.

MÉTODO DE ANÁLISE					
Tipos de cartas de controle	SHEWHARTS	MÉDIA PELA AMPLITUDE	TARGET VALUE	R-CHARTS	DIFFERENCE CHARTS
Objetivos	Monitoramento da precisão em relação ao valor médio	Monitoramento da precisão em relação ao valor médio calculado pela amplitude de análises em replicatas	Monitoramento em relação à limites específicos	Monitoramento da amplitude de análises em replicatas	Monitoramento da diferença em análises em duplicatas. Exatidão entre as análises.
Cálculos	$LSA = \bar{X} + 2 * s$ $LSC = \bar{X} + 3 * s$	$LSC = \bar{X} + A_2 * \bar{R}$	Limite específico	$LSC = \bar{R} * D_4$	$LSA = +2 * sd$ $LSC = +3 * sd$
	$LC = \bar{X}$	$LC = \bar{X}$	$LC = \bar{X}$	$LC = \bar{R}$	$LC = 0 \text{ (zero)}$
	$LIA = \bar{X} - 2 * s$ $LIC = \bar{X} - 3 * s$	$LIC = \bar{X} - A_2 * \bar{R}$	Limite específico	$LIC = \bar{R} * D_3$	$LIA = -2 * sd$ $LIC = -3 * sd$
Aplicação	Solução Padrão/MRC Amostras tal qual Amostras fortificadas	Amostras fortificadas	Amostras fortificadas MRC	Amostras fortificadas MRC	Branco Amostras fortificadas
Interpretação e avaliação	<ul style="list-style-type: none"> Um valor fora dos limites de controles; Sete valores consecutivos de um lado da linha central; Sete valores consecutivos mostrando uma tendência ascendente ou descendente; Dois de três valores consecutivos fora dos limites de atenção; Dez de onze valores consecutivos de uma lado da linha central.
	PROCESSO FORA DE CONTROLE				

5 CONCLUSÃO

Considerando a notória importância dos sistemas de qualidade para laboratórios e a dificuldade dos mesmos para atendimento aos requisitos técnicos da ABNT NBR ISO/IEC 17025 este trabalho demonstrou que a ferramenta carta de controle é de grande relevância para o monitoramento contínuo da qualidade dos resultados nos laboratórios.

As cartas de controle apresentam várias formas de aplicação que podem ser utilizadas no monitoramento da validade de ensaios, na avaliação de desempenho de um procedimento analítico bem como para otimização de rotinas laboratoriais.

Através da comparação prática entre diferentes aplicações das cartas de controle foi possível identificar as cartas mais adequadas para as principais amostras de controle utilizadas pelos laboratórios de ensaio e assim concluir que a escolha do tipo de carta de controle está vinculada às amostras de controle adotadas em cada ensaio.

Para a otimização de recursos técnicos e menor demanda de tempo operacional dos analistas, a avaliação, através de cartas de controle, da validade de curvas de calibração para a análise de PCBs por GC/ECD apontou a possibilidade de redução de custos envolvidos nas análises cromatográficas, como padrões, reagentes e tempo da análise.

Nesse contexto temos que a carta de controle é uma ferramenta para monitoramento específico e contínuo que requerer um planejamento prévio vinculado as características do processo a ser monitorado, um conhecimento sólido das diretrizes para aplicação de cartas de controle e análise crítica do acompanhamento para identificação de situações de potenciais desvios (tendências) e situações fora de controle.

Para orientação técnica sobre a aplicação das cartas de controle foi proposto um guia de referência de fácil entendimento que aponta as diretrizes de base (tipo de carta, objetivo, cálculos, amostras de controle e interpretação) para inserção dessa ferramenta da qualidade no contínuo monitoramento da qualidade dos resultados.

As ferramentas da qualidade e guias para orientação técnica aos laboratórios possibilitam uma harmonização de conceitos específicos, otimizam as aplicações das cartas de controle na rotina e enriquecem o controle de qualidade que mantém a confiabilidade dos resultados obtidos em cada laboratório de ensaio contribuindo assim para a continuidade no atendimento ao cliente e confiabilidade dos resultados.

Dessa forma os estudos de caso e a estruturação do guia para a aplicação de cartas de controle apresentados nesse trabalho fornecem referências conceituais e práticas consistentes

que configuram uma ferramenta útil a todos que atuam em laboratórios e buscam melhorias contínuas em seus processos analíticos para manter a qualidade de seus resultados.

REFERÊNCIAS

- (1) JURAN, J. M.; GODFREY, A. B. **Juran's Quality Handbook**. 5.ed. McGraw-Hill. 1998
- (2) ABNT NBR ISO/IEC 17025 – **Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração**. 2005. 31p.
- (3) ABDEL-FATAH H. T. M. ISO/IEC 17025 Accreditation: Between the Desired Gains and the Reality. **Quality Assurance Journal**. v.13, 2010, p. 21–27.
- (4) INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Benefits of ISO standards**. Disponível em < <http://www.iso.org/iso/home/standards.htm>>. Acesso em: 30 set. 2013.
- (5) INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/IEC 17025:2005**. Disponível em <http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=39883>. Acesso em: 05 jun. 2014.
- (6) MALKOC, E.; NEUTEBOOM, W. The current status of forensic science laboratory accreditation in Europe. **Forensic Science International**. 167, 2007, p.121–126.
- (7) WRIGHT, C. Analytical methods for monitoring contaminants in food - An industrial perspective. **Journal of Chromatography A**, 1216, 2009, p.316–319.
- (8) FRAGKAKI, A. G.; LEONTIOU, I. P.; KIOUKIA-FOUGIA, N.; TSIVOU, M.; SPYRIDAKI, M. H. E.; GEORGAKOPOULOS, C. G. Organization of the doping control laboratory in the Athens 2004 Olympic Games: A case study. **Technovation**. v.26, 2006, p. 1162-1169.
- (9) CHUNG, K. H.; CHOI, G. S.; LEE, W.; CHO, Y. H.; LEE, C. W. Implementation of ISO/IEC 17025 standard in a nuclear analytical laboratory: The KAERI experience. **Accreditation Quality Assurance**. 10, 2006, p.603–605.
- (10) OLIVARES, I. R. B. **Gestão de Qualidade em Laboratórios**. Campinas: Editora Átomo, 2009. 146p. 2ª edição (revisada e ampliada)
- (11) GESTÃO DE QUALIDADE EM LABORATÓRIOS. Disponível em <<http://www.qualilab.net/#!/branding-estrategia/c192n>>. Acesso em: em 05 jan.15.

- (12) OLIVARES, I. R. B.; LOPES, F. A. Essential steps to providing reliable results using the Analytical Quality Assurance Cycle. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 35, 2012, p.109-121.
- (13) INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION OF TECHNICAL REQUIREMENTS (ICH - Q2). **Validation of Analytical Procedures Methodology**. 1996.
- (14) COMMISSION REGULATION (EC) N° 333/2007 of 28 march 2007. Official Journal of the European Union. 2007.
- (15) EURACHEM – Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM). Primeira edição brasileira do Guia EURACHEM/CITAC: **Determinando a incerteza de medição em química analítica**. Sociedade Brasileira de Metrologia, 2ed. Rio de Janeiro, 2000.
- (16) ISO GUM. **Avaliação de dados de Medição - Guia para a expressão de incerteza de medição**. Tradução Inmetro. 1ª edição brasileira. Rio de Janeiro, 2008.
- (17) MASSON, P. Quality control techniques for routine analysis with liquid chromatography in laboratories. **Journal of Chromatography A**. 1158, 2007, p.168-173.
- (18) SIMONET, B.M. Quality control in qualitative analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 6, 2005, p.525-531.
- (19) ISO 7870-1. **Control charts - Part 1: General guidelines**. Disponível em: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=62649. Acesso em: 10 out.2014.
- (20) FUNK, W.; DAMMANN, V; DONNEVERT, G. **Quality Assurance in Analytical Chemistry**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany, 2007.
- (21) GROCHAU, I. H; CATEN, C. S. A process approach to ISO/IEC 17025 in the implementation of a quality management system in testing. **Accreditation and Quality Assurance**, 17, 2012, p. 519-527.
- (22) WHITEHEAD, T. P., et al. **Quality Control in Clinical Chemistry**. John Wiley & Sons. New York, London. 1977.
- (23) MONTGOMERY, D.C. **Introduction to Statistical Quality Control**, 6. Ed. John Wiley and Sons. 2009. 734 p.

(24) KOTLER, P., Keller, K. L. **Marketing management**. 13th ed. Prentice Hall. 2009.

(25) SCHIAVON, B. **Pesquisa sobre dificuldades operacionais de laboratórios de ensaio após implantação do Sistema de Gestão da Qualidade ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005**. 2011. Monografia (Bacharelado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

(26) INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Laboratórios de ensaio e calibração acreditados (RBLE e RBC)**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/laboratorios/rble/>>. Acesso em 05 jan.15.

(27) GOMES, I. M. **Manual Como Elaborar uma Pesquisa de Mercado**. Belo Horizonte: SEBRAE/MG, 92 p. 2005.

(28) COSTA, S. P. **Aplicação de ferramentas da qualidade no desenvolvimento de métodos multiresíduos**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

(29) PORTAL DE PERIÓDICOS CAPES. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br/>>. Acesso em: 25 out.2013.

(30) MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. **Manual de validação, verificação/confirmação de desempenho, estimativa da incerteza de medição e controle de qualidade intralaboratorial**. DEQ/CGAL. Novembro, 2014.

(31) INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA – INMETRO. **DOC-CGCRE-020. Definições de termos utilizados nos documentos relacionados à acreditação de laboratórios, produtores de materiais de referência e provedores de ensaios de proficiência**. Revisão 06. Abril, 2013.

GLOSSÁRIO

Neste glossário são adotadas as definições empregadas nos documentos Manual da CGAL (30) e DOC-CGCRE-020 (31).

Acreditação é o reconhecimento formal por um organismo de acreditação, de que um organismo de Avaliação da Conformidade - OAC (laboratório, organismo de certificação ou organismo de inspeção) atende a requisitos previamente definidos e demonstra ser competente para realizar suas atividades com confiança;

Avaliação de desempenho é a confirmação de que o laboratório tem condição de operar adequadamente métodos normalizados antes de implantar os ensaios ou as calibrações. Se o método normalizado mudar, a confirmação deve ser repetida (item 5.4.2 – ISO/IEC 17025:2005);

Comparação interlaboratorial – organização, desempenho e avaliação de ensaios nos mesmos itens, ou em itens de ensaio similares, por dois ou mais laboratórios de acordo com condições predeterminadas;

Ensaio de proficiência (EP) é a determinação de desempenho de ensaio de laboratórios, através de comparações interlaboratoriais;

Incerteza de medição – de acordo com o VIM trata-se de um parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas, ou seja, este não possui influência contraproducente definindo uma faixa para o resultado obtido de acordo com as práticas metodológicas utilizadas. A incerteza de medição compreende componentes provenientes de efeitos sistemáticos, tais como componentes associadas a correções e valores atribuídos a padrões, assim como a incerteza definicional. Algumas vezes não são corrigidos efeitos sistemáticos estimados; em vez disso são incorporadas componentes de incerteza de medição associadas;

Linearidade – corresponde à capacidade do método de fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância (analito) em exame;

Manutenção da Acreditação - Processo de acompanhamento de uma acreditação concedida através de reavaliações, auditorias de medição, ensaios de proficiência, avaliações extraordinárias, e outros mecanismos de supervisão e de tomada de decisão em relação aos resultados.

Material de referência (MR) – material ou substância que tem um ou mais valores de propriedades que são suficientemente homogêneos e bem estabelecidos, para ser usado na calibração de um aparelho, na avaliação de um método de medição ou atribuição de valores a materiais;

Material de referência certificado (MRC) – material de referência, acompanhado por um certificado, com um ou mais valores de propriedades, e certificado por um procedimento que estabelece sua rastreabilidade à obtenção exata da unidade na qual valores da propriedade são expressos, e cada valor certificado é acompanhado por uma incerteza para um nível de confiança estabelecido;

Método Normalizado Aquele desenvolvido por um organismo de normalização ou outras organizações cujos métodos são aceitos pelo setor técnico em questão.

Produtor de Materiais de Referência (ABNT ISO Guia 34) Organismo (organização ou empresa, pública ou privada) que é completamente responsável pelo planejamento do projeto e gestão, atribuição e decisão dos valores de propriedade e incertezas relevantes, autorização de valores de propriedade e emissão de certificado ou outras declarações para materiais de referência que produz.

Rede Brasileira de Calibração (RBC) Conjunto de laboratórios acreditados pela Cgcre para realizar serviços de calibração de padrões e/ou instrumentos de medição.

Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio (RBLE) Conjunto de laboratórios acreditados pela Cgcre para realizar serviços de ensaio em matérias primas ou produtos industrializados, bem como realizar exames em amostras provenientes de seres humanos para fins preventivos, de diagnóstico, prognóstico e monitorização em saúde humana, de acordo com as normas específicas.

Validação é a confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos (item 5.4.5.1 – ISO/IEC 17025:2005);

ANEXO A – Certificado de participação, como palestrante do Treinamento sobre Cartas de Controle.

Certificado

Certificamos que **Tatiana Barbosa Taruta** participou como palestrante do **Treinamento sobre Cartas de Controle**, promovido pelo Lanagro-SP, realizado em 11 de novembro de 2013, com carga horária de 02 horas.

Campinas, 11 de novembro de 2013.

Maria de Fátima Martins Pinhel
Coordenadora Técnica
Lanagro-SP

Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PAÍS RICO É PAÍS SEM POBREZA

ANEXO B – Solicitação de visita técnica ao Lanagro – Campinas para avaliação dos dados dos controle de qualidade para os estudos de caso.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E FÍSICA MOLECULAR

Av. Trabalhador São-carlense, 400 - Centro
Cx.Postal 780 CEP 13566-590 - São Carlos,SP

Fone (016) 3373-9963
Fax : (016) 3373-9975

5.1

5.2 DQFM/2014-01.09.2014

André de Oliveira Mendonça – Coordenador

Maria de Fátima Martins Pinhel - Coordenadora Técnica

Joseane de Oliveira Nascimento – Responsável pela Unidade ORG

Prezados,

Gostaria de solicitar visita técnica para a aluna de mestrado Tatiana Barbosa Turuta, visando avaliar dados de controle de qualidade das análises de organoclorados em gordura bovina através da aplicação de cartas de controle. A ideia deste estudo é avaliar as diferenças entre a confecção de curvas de calibração para cada batelada de amostras ou a aplicação de apenas um ponto de controle da curva. Os resultados serão apresentados ao Lanagro-SP para então verificar a viabilidade de publicação dos mesmos em revista científica especializada. Destaca-se que todas as informações serão mantidas em confidencialidade, inclusive, se necessário, os dados podem ser publicados sem divulgação da fonte.

Atenciosamente,

Prof. Dr. Igor Renato B. Olivares