



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Ciência e Tecnologia
Faculdade de Engenharia

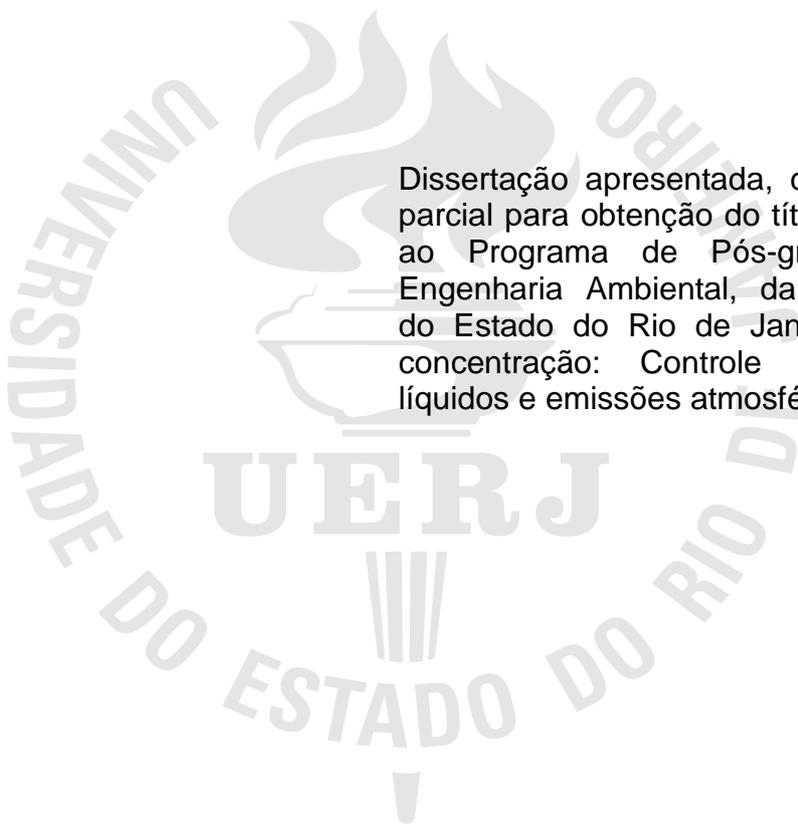
Érica Andrade Carvalho Mendez

**Confiabilidade Metrológica:
O caso da análise de DQO em um laboratório acadêmico**

Rio de Janeiro
2013

Érica Andrade Carvalho Mendez

Confiabilidade Metrológica: o caso da análise de DQO em um laboratório acadêmico



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Controle de efluentes líquidos e emissões atmosféricas.

Prof.^a Dra. Daniele Maia Bila (Orientadora)

Prof. Dr. Gandhi Giordano (Coorientador)

Rio de Janeiro

2013

Érica Andrade Carvalho Mendez

Confiabilidade Metrológica:

O caso da análise de DQO em um laboratório acadêmico

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Controle de efluentes líquidos e emissões atmosféricas.

Aprovada em: 11 de abril de 2013.

Banca examinadora:

Prof^a. Dr.^a Daniele Maia Bila (Orientadora)
Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. Gandhi Giordano (Coorientador)
Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. Olavo Barbosa Filho
Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof.^a Dr.^a Paula Fernandes de Aguiar
Instituto de Química - UFRJ

Rio de Janeiro

2013

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

M538 Mendez, Érica Andrade Carvalho.
Confiabilidade Metrológica: o caso da análise de DQO em um
laboratório acadêmico / Érica Andrade Carvalho Mendez. - 2013.
124f.

Orientadora: Daniele Maia Bila
Coorientador: Gandhi Giordano.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia Ambiental. 2. Metrologia - Dissertações. 3.
Medição - Dissertações. I. Bila, Daniela Maia. II. Universidade do
Estado do Rio de Janeiro. III. Título.

CDU 006.91

Autorizo apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

*Ao meu filho Lucas, luz do
meu caminho.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Kátia e Paulo, pelo incentivo incondicional ao estudo;

Ao meu marido, Pablo, às minhas irmãs, Aline e Mayra, à minha avó, Maria Antônia, à minha afilhada, Beatriz, e ao meu filho, Lucas, pela compreensão dos momentos de ausência;

À professora Paula Fernandes e ao professor Olavo Barbosa por fazerem parte de banca avaliadora desse trabalho;

Ao professor Gandhi Giordano pelo grande presente que foi a temática dessa dissertação;

À jovem cientista e orientadora professora Daniele Maia Bila pelo carinho e pela motivação para o desenvolvimento do trabalho;

Aos meus queridos alunos de iniciação científica, Filipe Soares e Wendel Henrique, que foram determinantes para o êxito desse trabalho. Parabéns pelo trabalho!

Aos amigos do INT por todo apoio e em especial a Maria Gabriela Simões e Haroldo Clarim, incentivadores essenciais dessa jornada;

Às amigas Ana Carolina, Brenda, Iara, Juliana e Caroline por fazerem parte dessa história.

“Não existe falta de tempo, existe falta de interesse. Porque quando a gente quer mesmo quarta-feira vira sábado e um momento vira uma oportunidade”

Pedro Bial

RESUMO

MENDEZ, Érica Andrade Carvalho. *Confiabilidade Metrológica: o caso da análise de DQO em um laboratório acadêmico* 2013. 91f Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Desde 2004, o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente), através de sua Resolução nº 344, vem exigindo que as análises físicas, químicas e biológicas em matrizes ambientais sejam realizadas em laboratórios ambientais que possuam sua competência técnica reconhecida formalmente através da acreditação concedida pelo Inmetro. Assim, algumas Unidades Federativas vem adotando o mesmo critério para cadastramento de laboratórios em seus bancos de dados. Com isso, houve um crescimento no número de acreditações: em 2002 haviam 12 laboratórios acreditados e em 2012 foram concedidas 198 acreditações a laboratórios ambientais. A adoção da ABNT NBR ISO/IEC 17025 como padrão de trabalho, além de atender as legislações vigentes, possui as seguintes vantagens: satisfação do cliente, credibilidade e melhoria contínua do laboratório, melhoria da capacitação profissional e a conquista de um mercado mais amplo. Buscando adequar-se a essa realidade, apesar de todas as dificuldades inerentes ao processo de implementação dos requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025 em laboratórios universitários e de pesquisa, o Laboratório de Engenharia Sanitária (LES/DESMA) priorizou a adequação da determinação da demanda química de oxigênio (DQO) aos requisitos técnicos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, por ser um parâmetro indicador global de matéria orgânica em águas residuárias e superficiais e ser amplamente utilizado no monitoramento de estações de tratamento de efluentes líquidos e pelo fato deste poder ser determinado por duas técnicas analíticas distintas: espectrofotometria e colorimetria. Em razão deste cenário, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho dos métodos 5220 B e 5220 D descritos pelo *Standard Methods*, através dos parâmetros de validação de métodos analíticos. Ambos os métodos mostraram-se adequados ao uso a que se destinam e o limite de quantificação determinado apresentou-se compatível com o praticado com os laboratórios acreditados. As incertezas foram calculadas de forma a quantificar a qualidade do resultado.

Palavras-chave: Metrologia; Sistema de gestão da qualidade; Incerteza de medição; Validação; DQO.

ABSTRACT

MENDEZ, Érica Andrade Carvalho. *Metrological Reliability: the case of the analysis of COD in an academic laboratory*. 2013. 91f Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Since 2004, CONAMA - National Council for the Environment - through its Resolution No. 344, has demanded that the physical, chemical and biological environmental matrices are performed in environmental laboratories that have formally acknowledged their technical competence through accreditation granted by Inmetro. Since then, some Federal Units has adopted the same criteria for laboratories registration in their databases. With that, there was an increase in the number of accreditations: in 2002 there were 12 accredited laboratories and in 2012 were granted accreditation to 198 environmental laboratories. The adoption of ABNT NBR ISO / IEC 17025 as the standard of work, in addition to attend the existing laws, has the following advantages: customer satisfaction, continuous improvement and credibility of the lab, professional skills improvement and the gain of a broader market. Seeking to adapt to this reality, despite of all the difficulties inherent in the process of implementing the requirements of ABNT NBR ISO / IEC 17025 in university and research laboratories, the Laboratory of Sanitary Engineering - LES / DESMA - prioritized to determine the suitability of Chemical Oxygen Demand - COD – to the technical requirements of ABNT NBR ISO / IEC 17025:2005, as a global indicator parameter of organic matter in wastewater and surface and be widely used in monitoring liquid effluent treatment stations and because this it can be determined by two different analytical techniques: colorimetry and spectrophotometry. Given this scenario, the objective of this study was to evaluate the performance of the methods 5220 B and 5220 D described by Standard Methods, using validation parameters of analytical methods. Both methods proved to be suitable for the intended use and the limit of quantification determined appeared to be compatible with the practiced with accredited laboratories. The uncertainties were calculated to quantify the quality of the result

Keyword: Metrology; Quality management system; Measurement uncertainty; Validation; COD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do SISNAMA	21
Figura 2 – Ciclos da Qualidade	27
Figura 3 – Hierarquia do sistema metrológico	38
Figura 4 – Tipos de Controle de Qualidade.....	38
Figura 5 – Fluxograma de trabalho da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.....	39
Figura 6 – Relação entre os conceitos de exatidão e precisão	53
Figura 7 – Distribuição dos Laboratórios Acreditados por Região.....	66
Figura 8 – Distribuição de laboratórios acreditados na região Sul.....	67
Figura 9 – Distribuição de laboratórios acreditados na região Sudeste.....	67
Figura 10 – Distribuição de laboratórios acreditados na região Centro Oeste.....	68
Figura 11 – Evolução da Acreditação dos laboratórios ambientais Brasileiros.....	68
Figura 12 – Requisitos Técnicos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 abordados em artigos acadêmicos da área ambiental	70
Figura 13 – Quantitativo da distribuição dos métodos de DQO declarados por laboratórios acreditados.....	71
Figura 14 – Laboratórios acreditados com limites de Quantificação superior e inferior a 50 mg/L de O ₂	72
Figura 15 – Coeficiente de Variação referente ao método 5220B do <i>Standard Methods</i> (APHA, 2005) - Método Titulométrico.....	74

Figura 16 – Coeficiente de Variação referente método 5220B do <i>Standard Methods</i> – Método Clássico	75
Figura 17 – Coeficiente de Variação referente método 5220B do <i>Standard Methods</i> – Método Alternativo.....	75
Figura 18 – Curva Analítica para o método clássico	77
Figura 19 – Curva Analítica para o método alternativo.....	77
Figura 20 – Gráfico de resíduos - Método Clássico	78
Figura 21 – Gráfico de resíduos – Método Alternativo	78
Figura 22 – Curva Analítica – Efeito Matriz – Chorume Bruto	81
Figura 23 – Curva Analítica – Efeito Matriz – Chorume Tratado	82
Figura 24 – Curva Analítica – Efeito Matriz – Efluente Industrial.....	82
Figura 25 – Carta Controle de DQO – 100 mg/L de O ₂	86
Figura 26 – Carta Controle – 250 mg/L de O ₂	86
Figura 27 – Carta Controle – 500 mg/L de O ₂	87
Figura 28 – Diagrama de Causa e Efeito: Metodologia Colorimétrica	88
Figura 29 – Diagrama Causa e Efeito – Método Titulométrico	92
Figura 30 – Contribuição das Incertezas – Método 5220 D – Titulométrico.....	97
Figura 31 – Contribuição das Incertezas – Método 5220 D – Colorimétrico	98

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Cronologia das publicações das legislações ambientais	25
Quadro 2 – Cronologia da evolução da NBR ISO/IEC 17025.....	30
Quadro 3 – Destaques dos Requisitos Gerenciais da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.....	41
Quadro 4 – Destaques dos Requisitos Técnicos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005	42
Quadro 5 – Parâmetros de validação conforme o tipo de ensaio	50
Quadro 6 – Critérios de aceitação para o coeficiente de correlação para uma curva analítica	51
Quadro 7 – Equações utilizadas para o cálculo da incerteza pelo método das incertezas relativas e absolutas	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações Máximas de DQO em efluentes de indústrias com vazão superior a 3,5 m ³ /dia.....	57
Tabela 2 – Dados Brutos – Absorvâncias – Método 5220D – Método Alternativo.....	76
Tabela 3 – Dados Brutos – Absorvâncias – Método 5220D – Método Clássico.....	76
Tabela 4 – Verificação da Homocedasticidade das curvas analíticas.....	76
Tabela 5 – Estatística da regressão – Método Clássico.....	79
Tabela 6 – ANOVA do Método Clássico.....	79
Tabela 7 – Coeficientes da curva analítica – Método Clássico.....	79
Tabela 8 – Estatística da regressão – Método Alternativo.....	79
Tabela 9 – ANOVA do Método Alternativo.....	80
Tabela 10 – Coeficientes da curva analítica – Método Alternativo.....	80
Tabela 11 – Resultados da estatística para o efeito matriz.....	83
Tabela 12 – Resultado dos Erros Relativos e Coeficientes de Variação dos métodos 5220 B e 5220 D descritos no <i>Standard Methods</i>	84
Tabela 13 – Resultado dos $t_{\text{calculado}}$	84
Tabela 14 – Resultado dos $F_{\text{calculado}}$	85
Tabela 15 – Incertezas combinadas referentes à dispersão do método colorimétrico.....	89

Tabela 16 – Incertezas padrões e combinadas determinadas para o método colorimétrico alternativo.....	91
Tabela 17 – Incertezas padrões e combinadas determinadas para o método colorimétrico clássico	91
Tabela 18 – Incertezas combinadas referentes à dispersão do método Titulométrico.....	92
Tabela 19 – Dados e resultados das incertezas combinadas das soluções 1 e 2 de dicromato de potássio	94
Tabela 20 – Dados e resultados das incertezas combinadas das soluções 1 e 2 de dicromato de potássio	95
Tabela 21 – Dados e resultados das incertezas combinadas das vidrarias utilizadas na amostra, branco e do sulfato ferroso amoniacal	96
Tabela 22 – Incertezas expandidas do método 5220 D descrito no <i>Standard Methods</i>	97

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BTX	Benzeno, tolueno e xilenos
CASCO	Comitê de Certificação da Conformidade
CEN/CLT	<i>European Technical Committee on Conformity Assessment</i>
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
DESMA	Departamento de Engenharia Sanitária
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EN	Norma Européia
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
IEMA	Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos
ILAC	<i>International Laboratory Accreditation Cooperation</i>
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade, Tecnologia
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LES	Laboratório de Engenharia Sanitária/DESMA/UERJ
NIST	<i>National Institute of Standards of Technology</i>
nm	nanômetro
MRC	Material de Referência Certificado
OMC	Organização Mundial do Comércio
PAH	Hidrocarbonetos Poliaromáticos
RBC	Rede Brasileira de Calibração
RBLE	Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio
SEMA	Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos

SEQUA	Sistema Estadual de Administração da Qualidade Ambiental, Proteção, Controle e Desenvolvimento do Meio Ambiente e Uso Adequado dos Recursos Naturais
SI	Sistema Internacional de Medidas
SM	<i>Standard Methods</i>
SISNAMA	Sistema Nacional de Meio Ambiente
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia
WG	<i>Working Group</i>

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	17
1	A OPÇÃO DE IMPLANTAÇÃO DE SISTEMA DA QUALIDADE BASEADO NA NBR ISO/IEC 17025 – O MARCO LEGAL	20
2	A NORMA ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 – REQUISITOS GERAIS PARA COMPETÊNCIA DE LABORATÓRIOS DE ENSAIO E CALIBRAÇÃO	26
2.1	Evolução Histórica da Norma ISO/IEC 17025	26
2.2	Analisando os Requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 aplicáveis a Laboratório de Análises Ambientais.	31
2.3	A importância e as vantagens da acreditação para os laboratórios	42
3	SELEÇÃO E VALIDAÇÃO METÓDOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	45
3.1	Revisão Bibliográfica das Metodologias Utilizadas para Determinar a Demanda Química de Oxigênio.	45
3.2	Validação de Metodologia Analítica: uma Revisão Bibliográfica	48
4	METODOLOGIA	56
4.1	Compilação de dados dos laboratórios acreditados.	56
4.2	Compilação de dados de artigos científicos de acordo com a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.	56
4.3	Validação dos métodos 5220 B e 5220 D descritos no Standard Methods (APHA, 2005) na faixa de 0 a 2000 mg/L de DQO	57
4.3.1	Planejamento da Validação	57
4.3.2	Determinação do Limite de Quantificação para os métodos 5220 B e 5220 D descritos no Standard Methods.	58
4.3.3	Determinação da Seletividade do método 5220 D descrito no Standard Methods	59
4.3.4	Comparação da precisão e exatidão dos métodos os métodos 5220 B e 5220 D descritos no Standard Methods.	60
4.3.5	Precisão intermediária	61
4.3.6	Cálculo das Incertezas de Medição	61

5	RESULTADOS – CRITÉRIOS PARA GARANTIR A CONFIABILIDADE METROLÓGICA DOS RESULTADOS DE DQO	66
5.1	Panorama da acreditação de laboratórios ambientais no Brasil	66
5.2	Métodos utilizados para determinação da DQO pelos laboratórios acreditados	71
5.3	Validação dos métodos descritos no Standard Methods 5220 B e 5220 D	73
5.3.1	Determinação dos Limites de Quantificação e Detecção para o método 5220 B e D descritos pelo Standard Methods (APHA, 2005).....	73
5.3.2	Determinação da Linearidade para o método 5220 D e da Faixa de trabalho para o método 5220 B e D descritos pelo Standard Methods (APHA, 2005)..	76
5.3.3	Determinação da Seletividade para os métodos 5220 B e D descritos pelo Standard Methods (APHA, 2005)	81
5.3.4	Comparação da Exatidão e Precisão entre o Método Colorimétrico e o Método Titulométrico	83
5.3.4	Cálculo das incertezas de medição	88
6	CONCLUSÕES	100
7	PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	101
	REFERENCIAS	102

INTRODUÇÃO

As mudanças que vêm ocorrendo no meio ambiente nos últimos anos cobram dos laboratórios maior capacidade em detectar, medir e correlacionar contaminantes ambientais com a saúde humana e com a degradação ecológica (CLEGG,1998). Em paralelo, a globalização faz crescer a necessidade de adotar padrões normalizados nas indústrias e nos serviços tecnológicos e dentre estes últimos encontram-se os serviços de análises laboratoriais (UETA e VASCONCELLOS, 2011).

Assim, estes serviços ganham destaque, uma vez que muitas decisões são pautadas em resultados analíticos. Neste contexto, surge a ABNT NBR ISO/IEC 17025 que especifica requisitos gerais para a competência em realizar ensaios (ABNT, 2005).

A adoção da ISO/IEC 17025:2005, intitulada como *Requisitos Gerais para Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração*, como padrão de trabalho traz vantagens, tais como: credibilidade, melhoria contínua da capacitação profissional dos processos internos do laboratório, conquista de mercado mais amplo e satisfação do cliente. E acompanhado dessas vantagens, o laboratório passa a ter sua competência técnica reconhecida internacionalmente.

No Brasil, o reconhecimento formal desta competência técnica se faz por meio da acreditação, concedida pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade, Tecnologia – Inmetro (2012). Esta acreditação tem caráter voluntário, é cedida por sítio e por natureza dos serviços. Isto significa que o laboratório é acreditado em ensaios, com metodologia e faixa de trabalho determinada.

Sendo assim, a escolha da análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO) é priorizada por ser indicador global de poluição e poder ser determinada, basicamente, através de duas técnicas analíticas distintas: a espectrofotometria e a titulometria.

Para que uma metodologia seja acreditada e atenda à ISO/IEC 17025:2005 é necessário que o executante esteja treinado, que possua um controle estatístico do processo analítico implementado, seja utilizados materiais de referência certificados e equipamentos calibrados em instituições que possam prover rastreabilidade metrológica, usando métodos reconhecidos internacionalmente (ou regionalmente).

O laboratório deve, além disto, ter um Sistema de Gestão da Qualidade consolidado e identificar as fontes de incerteza referentes ao ensaio.

Frente ao exposto, os objetivos desse trabalho são:

- Verificar a quantidade de laboratórios ambientais acreditados até o ano de 2012;
- Verificar se os laboratórios universitários tem condições de prover resultados confiáveis e atender os requisitos da ISO/IEC 17025:2005 nos laboratórios de universitários;
- Validar os métodos 5220 D (colorimétrico com digestão em refluxo fechado) e 5220B (titulométrico com digestão em refluxo aberto) descritos no *Standard Methods* (APHA, 2005), compará-los e verificar qual método é o mais indicado para determinação de DQO nas matrizes de efluente industrial e chorume;
- Verificar se o limite de quantificação, encontrado na análise de DQO, desenvolvida no LES/UERJ, está harmonizado com os limites de quantificação declarados pelos laboratórios acreditados em seus escopos de acreditação; e
- Quantificar as incertezas de medição dos resultados da análise de DQO produzidos no LES/UERJ

Para atingir seus propósitos, o presente trabalho é estruturado em seis capítulos.

O **Capítulo 1** faz um histórico das leis ambientais nas três esferas de governo (federal, estadual e municipal) desde a criação da Política Nacional de Meio ambiente até as Resoluções CONAMA, marcando a opção de se exigir a acreditação, como critério de cadastro de laboratórios por parte dos órgãos ambientais estaduais.

O **Capítulo 2** versa sobre as origens desta norma, inserindo-a no contexto da Qualidade Total. Elaborar-se a análise sobre seus requisitos gerenciais e técnicos, e finaliza explicitando a importância e as vantagens de se trabalhar à luz desta norma.

O **Capítulo 3** faz uma revisão bibliográfica das metodologias mais utilizadas para determinação da DQO, além de definir e conceituar os parâmetros globais de desempenho do método.

O **Capítulo 4** descreve a metodologia utilizada ao longo do desenvolvimento da pesquisa.

O **Capítulo 5** mostra os resultados obtidos da validação das metodologias, juntamente com o cálculo das incertezas expostas no Capítulo 3 e a discussão dos mesmos.

O **Capítulo 6** faz o desfecho conclusivo, incluindo recomendações para trabalhos futuros.

E, por fim, as referências bibliográficas utilizadas na dissertação.

1 A OPÇÃO DE IMPLANTAÇÃO DE SISTEMA DA QUALIDADE BASEADO NA NBR ISO/IEC 17025 – O MARCO LEGAL

Em 1981 foi promulgada a Lei 6.938 que estabelece a Política Nacional do Meio Ambiente e tem por propósito a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental através do estabelecimento de critérios e padrões de qualidade ambiental e de normas relativas ao uso e manejo de recursos ambientais. Nela, um dos instrumentos é o estabelecimento de padrões de qualidade ambiental (BRASIL, 1981).

Quando se estabelece estes padrões, pressupõe-se que a qualidade ambiental passa a ser pautada por resultados confiáveis, emitidos por laboratórios que possuam métodos capazes de garantir confiabilidade, assegurando, assim, a manutenção de um ambiente ecologicamente equilibrado, conforme estabelecido no Artigo nº 225 da Constituição Federal do Brasil de 1988 (BRASIL, 1988).

“Art. 225. Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.”

Uma das ações para a manutenção de um ambiente ecologicamente equilibrado foi a instituição do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA), regulamentado pelo Decreto 99.274/90.

O SISNAMA é constituído por órgãos e entidades nas três esferas de governo e pelas fundações, instituídas pelo Poder Público, responsáveis pela proteção e melhoria da qualidade ambiental. (BRASIL, 1990). A Figura 1 detalha a estrutura do SISNAMA.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) surge na estrutura do SISNAMA como órgão consultivo e deliberativo e tem a finalidade, conforme a Lei 8.028/90, “assessorar, estudar e propor ao Conselho de Governo, diretrizes de políticas governamentais para o meio ambiente e os recursos naturais e deliberar, no âmbito de sua competência, sobre normas e padrões compatíveis com o meio ambiente ecologicamente equilibrado e essencial à sadia qualidade de vida” (BRASIL, 1990).

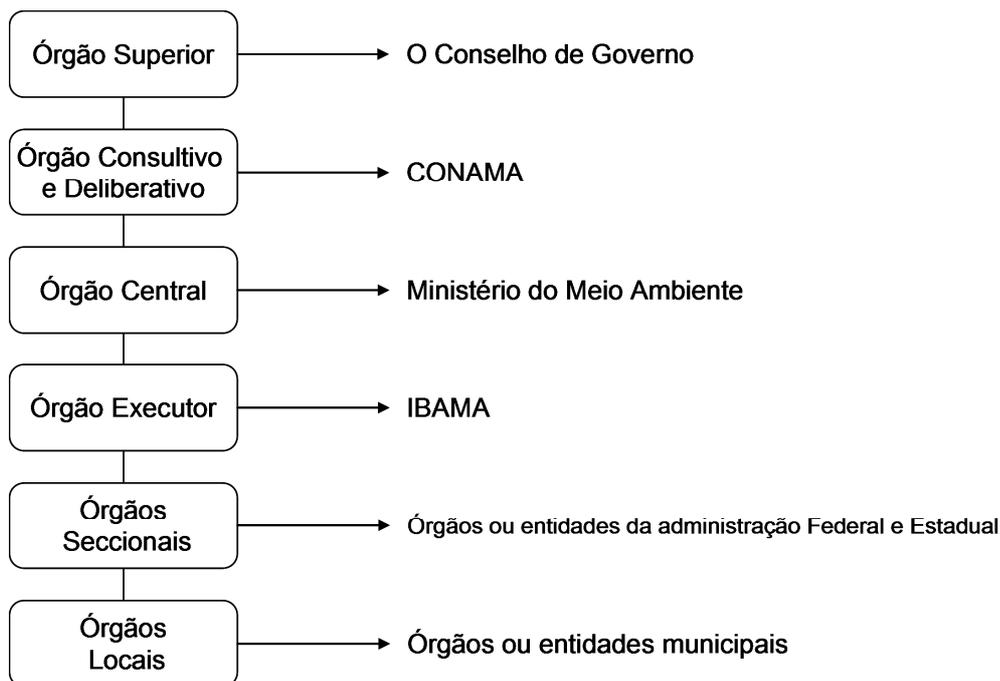


Figura 1 – Estrutura do SISNAMA

Fonte: <http://www.mma.gov.br> – acessado em 18/01/2013

Em 2004, o CONAMA publicou no Artigo 6º da Resolução nº 344 que “as análises físicas, químicas e biológicas previstas nesta Resolução deverão ser realizadas em laboratórios que possuam estes processos credenciados pelo INMETRO, ou em laboratórios qualificados ou aceitos pelo órgão ambiental competente licenciador” (CONAMA, 2004).

Para adequar-se ao Artigo supracitado, alguns órgãos ambientais brasileiros publicaram legislações próprias.

O primeiro órgão ambiental na esfera estadual a se alinhar com o estabelecido nesta Resolução foi o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) de Minas Gerais, através de sua Deliberação Normativa nº 89/05. Na ocasião, estabeleceu-se o prazo de três anos para que os laboratórios tivessem, entre outros critérios, ensaios acreditados pelo Inmetro. Além de atender a Resolução CONAMA 344, o COPAM motivou-se em adotar os seguintes critérios (MINAS GERAIS, 2005):

- A necessidade de conhecer a qualidade dos serviços prestados pelos laboratórios ambientais mineiros, tendo como referência as normas aplicáveis à qualidade laboratorial;
- A necessidade de estabelecer requisitos mínimos para a prestação de serviços de medição ambiental;
- O interesse técnico pela padronização de procedimentos e adoção de metodologias adequadas de medição ambiental, incluindo amostragens, ensaios e calibração, que garantam a confiabilidade, a exatidão e a precisão dos resultados;
- A importância e o interesse social da qualidade das medições ambientais que embasam decisões pertinentes às questões ambientais, inclusive aquelas relacionadas à gestão ambiental pelo Poder Público;

Ainda no âmbito da Deliberação Normativa nº 89/05, os laboratórios pertencentes às universidades, centros de pesquisa, institutos de ensino superior, escolas técnicas, instituições governamentais ou organizações sem fins lucrativos receberam uma prorrogação de um ano para Acreditação/Homologação dos laboratórios de medição ambiental, totalizando 04 (quatro) anos.

Seguindo esta tendência, outros Estados da Federação passaram a ter a acreditação junto ao Inmetro como uma das formas de cadastramento de laboratórios aptos a fornecer resultados confiáveis.

Em 2006, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) decidiu adotar a acreditação como requisito dos laudos analíticos. Estes são submetidos aos órgãos que fazem parte do Sistema Estadual de Administração da Qualidade Ambiental, Proteção, Controle e Desenvolvimento do Meio Ambiente e Uso Adequado dos Recursos Naturais (SEQUA). Esta decisão ocorreu pelo fato de o trabalho dos órgãos constituintes da SEQUA ser baseado em resultados analíticos e da “existência de normas técnicas visando a excelência na qualidade laboratorial”.

Neste mesmo ano, o Governo do Paraná, por meio de sua Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA), estabeleceu critérios de qualificação de laboratórios por meio da Resolução nº 021/06. Neste documento, o laboratório que possuir acreditação no INMETRO estaria automaticamente isento da

etapa de auditoria dentro do processo de cadastramento dos laboratórios. (PARANÁ, 2006).

Em 2008, a COPAM, através de sua Deliberação Normativa nº 120 (MINAS GERAIS, 2008), estendeu o prazo para que os laboratórios se adequassem à Deliberação Normativa nº 89/05. Os motivos que levaram a essa decisão foram, entre outros:

- A homologação do laboratório, é um processo minucioso e requer o atendimento aos requisitos da norma ISO/IEC 17025:2005; e
- A impossibilidade de atendimento no prazo especificado na Deliberação Normativa COPAM Nº 89, por conta do grande número de laboratórios não acreditados. A maioria dos laboratórios de medição ambiental cadastrados junto ao Sistema Estadual de Meio Ambiente ainda se encontrava em processo de Acreditação/Homologação junto ao INMETRO/Rede Metrológica de Minas Gerais.

Em 2009, no Rio Grande do Sul, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler (FEPAM) em sua Portaria nº 035/09 resolveu “estabelecer normas e critérios para Cadastramento de Laboratórios de Análises Ambientais que apresentem qualquer tipo de documento, laudo, monitoramento ou análise solicitada” pela Fundação. Neste caso, a FEPAM concede ao laboratório cadastrado a prorrogação de 1(um) ano da validade do Certificado de Cadastro, de acordo com o artigo 7º dessa Portaria (RIO GRANDE DO SUL, 2009).

Neste mesmo ano, no Espírito Santo, o Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA), em sua Instrução Normativa nº 02/09, não exige a acreditação para os ensaios ambientais, porém exige que o laboratório tenha implantado alguns requisitos da ISO/IEC 17025:2005 como critérios técnicos mínimos a serem observados na entrega de resultados de análises laboratoriais físico-químicas de parâmetros ambientais (ESPÍRITO SANTO, 2009).

Em 2010, a COPAM, prorrogou o prazo estabelecido na Deliberação Normativa COPAM nº 120/08, e na Deliberação Normativa COPAM nº 89/05, até 07 de abril de 2011. Esta ação foi oficializada através da deliberação Normativa nº 158/10.

Em 2011, a COPAM, por meio da Deliberação Normativa nº 165/11, resolveu, mais uma vez, dilatar os prazos estabelecidos nas Deliberações Normativas 89, 120 e 158. Essa prorrogação ocorreu porque somente 86 dos 465 laboratórios cadastrados na FEAM atenderam ao prazo estabelecido nas deliberações anteriores.

Em virtude de não ter havido alteração na quantidade de laboratórios que se adequam à ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, houve uma nova prorrogação em junho deste ano. Este prazo foi estendido até 07 de janeiro de 2012. A partir desta data, a FEAM passou a aceitar relatórios de ensaio de laboratórios que sejam:

- Acreditados, para os ensaios e calibrações realizadas, nos termos da ISO/IEC 17025:2005, junto ao INMETRO ou junto a organismo que mantenha reconhecimento mútuo com o INMETRO;
- Homologados, para os ensaios e calibrações realizadas, junto à Rede Metrológica de âmbito estadual integrante do Fórum de Redes Estaduais e que disponham de um sistema de reconhecimento da competência de laboratórios com base nos requisitos da Norma ISO/IEC 17025:2005.

No Rio de Janeiro, o cadastramento de laboratórios do Instituto Estadual do Ambiente (INEA) foi estabelecido por meio da Resolução CONEMA Nº 36/11. Esse cadastramento é constituído de duas etapas: a vistoria e o controle da qualidade analítico. Quando o laboratório possuir acreditação por parte do INMETRO, ou por outro organismo signatário do mesmo acordo de cooperação mútua, o INEA pode dispensar a etapa de vistoria (RIO DE JANEIRO, 2011).

No mesmo ano, o CONAMA, com a publicação da Resolução 430/11, estabeleceu que os ensaios utilizados na gestão de efluentes devem “ser realizados por laboratórios acreditados pelo INMETRO ou por outro organismo signatário do mesmo acordo de cooperação mútua do qual o INMETRO faça parte ou em laboratórios aceitos pelo órgão ambiental competente” (CONAMA, 2011).

Esses acordos de Reconhecimento Mútuo, também denominados Acordos de Cooperação Mútua, são instrumentos que trazem elementos e procedimentos práticos para o estabelecimento e manutenção de tais cooperações para aceitação de resultados. Este tipo de acordo estabelece compromissos para seus signatários

em termos de: reconhecimento e aceitação, promoção da aceitação em seus países, resultados de calibração, ensaios e certificações produzidos pelos organismos acreditados pelos signatários. (INMETRO, 2011). O Quadro 1 resume o que foi exposto nesse item:

Quadro 1: Cronologia das publicações das legislações ambientais estaduais e federais.

<i>Ano</i>	<i>Órgão</i>	<i>Legislação</i>
1981	Sistema Nacional do Meio Ambiente – SISNAMA	Lei 6.938/XX
1988	Constituição Federal do Brasil (1988)	Artigo nº 225
1990	Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA	Lei 8.028/XX
2004	Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA	Resolução nº 334
2005	Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) - MG	Normativa nº 89
2006	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB)	Resolução SMA nº 37
	Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SEMA) – PR	Resolução nº 021/06.
2008	Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) - MG	Deliberação Normativa nº 120
2009	Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler (FEPAM) – RS	Portaria 035/2009
	Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA) - ES	Instrução Normativa nº 02/2009
2011	Instituto Estadual do Ambiente (INEA) - RJ	Resolução CONEMA Nº 36
	Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA)	Resolução nº430

Para o entendimento das legislações nas esferas federal e estadual, em prol da confiabilidade e garantia da qualidade analítica, é necessário conhecer os requisitos e as vantagens que a norma ISO/IEC 17025:2005 oferece aos laboratórios que optarem por implementá-la.

2 A NORMA ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 – REQUISITOS GERAIS PARA COMPETÊNCIA DE LABORATÓRIOS DE ENSAIO E CALIBRAÇÃO

Esse capítulo tem como temática a inserção da norma ISO/IEC 17025:2005 no contexto do conceito da Qualidade Total e seu surgimento, discutindo o processo de transformação de amostras em resultados e explicitando a importância e as vantagens de se trabalhar à luz desta norma.

2.1 Evolução Histórica da Norma ISO/IEC 17025

Para Garvin (1992) (*apud* BUENO, 2009), a qualidade evoluiu até os dias de hoje através de quatro eras.

A primeira era, compreendida entre o final do século XVIII e início o século XX, foi denominada inspeção, tinha o interesse na verificação e ênfase na uniformidade do produto, sem que houvesse análise crítica das causas do problema ou dos defeitos (BUENO, 2009).

No período iniciado na década de 1930 e final dos anos 1940, surge a segunda era, denominada controle da qualidade, onde o interesse é no controle com ênfase na uniformidade do processo. Aqui aparece a figura de Shewhart, que foi o primeiro a reconhecer a variabilidade como inerente aos processos industriais e a utilizar técnicas estatísticas para obter o controle de processos. O Gráfico de Controle de Processo, também conhecido como Carta Controle (ferramenta desenvolvida por Shewhart), é utilizado para atender ao item 5.9: Garantia da Qualidade de Resultados de Ensaio e Calibração da norma ISO/IEC 17025:2005 (BUENO, 2009).

A terceira era, denominada garantia da qualidade, tinha o interesse na coordenação e ênfase na prevenção ao longo de toda a cadeia de produção. Sua duração vai do início da década de 1950 ao fim da década de 1970. (BUENO, 2009)

Iniciada em 1980, a quarta era é denominada gestão estratégica da qualidade, com o impacto estratégico e ênfase nas necessidades dos clientes e pessoas (BUENO, 2009).

Um dado importante a ser ressaltado é que a concepção da ISO/IEC 17025 que começou no fim da década de 70, entre os anos 1977 e 1978, corresponde ao final da era da garantia da qualidade e início da era da gestão da qualidade

propriamente dita, como é ilustrada na Figura 2. Esse fato dá a ISO/IEC 17025 características das dessas duas eras: a garantia da qualidade pode ser identificada nos requisitos técnicos e a gestão da qualidade, nos requisitos da direção.

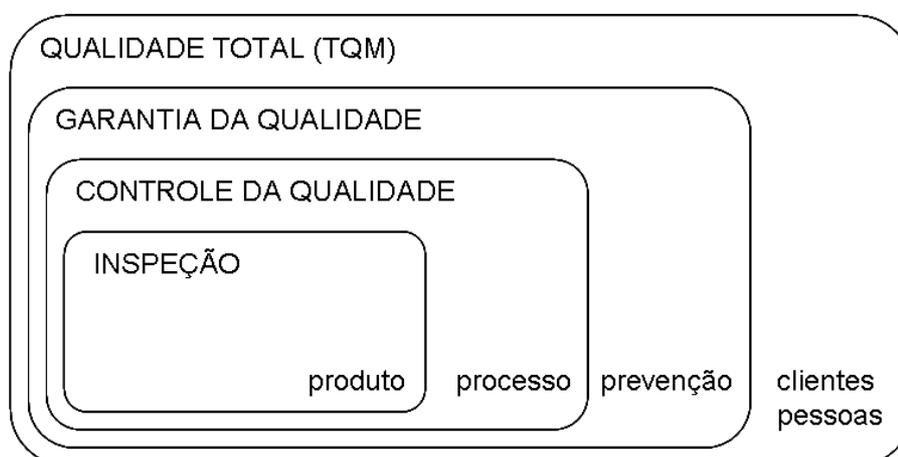


Figura 2 – Ciclos da Qualidade

Fonte: BRASÍLIA, 2009

Existem duas linhas para o início da história da norma ISO/IEC 17025. A primeira linha diz que esta norma iniciou em 1977 com primeira Conferência Internacional de Acreditação de Laboratórios. Participou desta conferência o Comitê de Certificação da Conformidade (CASCO) da *International Organization for Standardization* (ISO), visando a criação de Guias ISO para padronização de atividades laboratoriais e, no ano seguinte, a *International Electrotechnical Commission* (IEC) auxiliou a ISO para produzir a ISO/IEC Guia 25: Requisitos Internacionais para Competência de Laboratórios de Ensaio (COUTINHO, 2004).

A segunda linha diz que a ISO/IEC 17025 tem sua origem no documento produzido pela *International Laboratory Accreditation Cooperation* (ILAC), emitido em 1978 como um guia da ISO, intitulado ISO Guide 25: *Guidelines for Assessing the Technical competence of testing laboratories* (SANTOS, 2010).

Ambos concordam que essa edição aplicava-se somente a laboratórios de ensaios não contemplando a atividade de calibração.

Em 1982, a segunda edição do ISO Guia 25 surgiu do reconhecimento de que os requisitos também eram aplicáveis aos serviços de calibração. Este guia, de

acordo com Santos (2010), foi emitido a partir de um guia da IEC e ainda era aplicado somente aos laboratórios de ensaio.

Para o mesmo autor foi na terceira edição, publicada em 1990, que se incorporaram as atividades de calibração ao ISO Guia 25, passando a ser denominado como *ISO/IEC Guide 25: General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories*.

Paralelamente, a Europa adotava o modelo de gestão da qualidade para laboratórios descrito pela Norma Européia EN 45001:1989 - Critérios Gerais para Operação de Laboratórios de Ensaios por conta da não aceitação da ISO GUIA 25 (BICHO e VALLE, 2001). Esta norma era adotada pelos organismos de acreditação europeus para avaliação e reconhecimento da competência técnica em laboratórios europeus (LEEMPUTT, 1997).

A edição da norma publicada em 1993 foi a primeira a ser traduzida no Brasil com a denominação ABNT NBR ISO/IEC Guia 25: Requisitos Gerais para Capacitação de Laboratórios de Calibração e de Ensaios (SANTOS, 2010). Nesse ano, a *European Technical Committee on Conformity Assessment (CEN/CLT TC1)* solicitou a ISO uma revisão da ISO/IEC Guide 25 (LEEMPUT, 2000).

A justificativa desta revisão era que tanto a ISO/IEC Guide 25 quanto a EN 45001:1989 não eram suficientemente detalhadas para permitir uma aplicação/interpretação consistente e sem ambiguidades de seus requisitos. Os organismos acreditadores necessitavam complementar com documentos próprios os requisitos da ISO/IEC Guide 25 e da EN 45001 para um maior esclarecimento (BICHO e VALLE, 2001).

O primeiro encontro do grupo de trabalho da CASCO, denominado WG 10 (*Working Group 10*), ocorreu em março de 1995, na cidade de Genebra, Suíça, com um grupo composto por cerca de vinte e cinco peritos para a discussão dos pontos de partida para esta revisão. Os pontos mais importantes foram (LEEMPUT, 2000):

- O Guia resultante destinar-se-ia principalmente aos laboratórios que desejassem demonstrar competência, além disto, o guia deveria ser tal que ele poderia ser usado como critério de acreditação;
- O texto resultante também substituiria a EN 45001 para que fossem mantidos documentos idênticos a nível regional e internacional;
- A relação entre as normas da série ISO 9000 e a ISO/IEC 17025 deveria ser clara e sem ambiguidades;

- O escopo deveria ser ampliado para abranger também amostragem, desenvolvimento de novos métodos (e, como consequência de validação) e julgamento profissional.

Entre 1995 e 1999 o grupo CASCO WG 10 reuniu-se algumas vezes para adequar a ISO/IEC Guide 25 aos princípios supracitados.

No 5º encontro da ISO/CASCO WG 10, ocorrido em 1999, emitiu-se a norma ISO/IEC 17025 com 95% de aprovação (SANTOS, 2010).

Em dezembro daquele ano, a ISO publicou a norma internacional ISO/IEC 17025 “Requisitos Gerais para Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibrações”, sendo o padrão internacional para acreditação de qualquer tipo de laboratório (COUTINHO, 2004).

Em 2000, a ISO publicou uma nova versão da ISO 9001 ficando a ISO/IEC 17025:1999 desatualizada (LEEMPUT, 2000).

No Brasil, a ISO/IEC 17025 foi emitida somente em janeiro de 2001 com a designação de ABNT ISO/IEC 17025:2001: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. (ABNT, 2005).

A fim de efetuar o alinhamento com a ISO 9001, publicada em 2000, a ISO/IEC 17025 foi revisada dando origem à versão 2005, que foi publicada mundialmente. (COUTINHO, 2004).

Naquele ano, a norma foi publicada no Brasil como ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005: Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração. O Quadro 2 ilustra a cronologia dos fatos descritos acima.

Como resultado final, a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 (ABNT, 2005) ficou estruturada da seguinte forma:

- Introdução
- Seção 1: Objetivo
- Seção 2: Referências Normativas
- Seção 3: Termos e Definições
- Seção 4: Requisitos da Direção
- Seção 5: Requisitos Técnicos

Quadro 2: Cronologia da evolução da NBR ISO/IEC 17025

1977	1º conferência internacional de acreditação em laboratórios para tratar um padrão internacional para acreditação de laboratórios
1978	Emissão da 1º edição da ISO Guia 25
1982	Emissão da 2º edição da ISO/IEC Guide 25
1990	Emissão da 3º edição da ISO/IEC Guide 25 e a 1º edição a ser traduzida pela ABNT
1993	CEN/CLC TC1 solicita a revisão da ISO/IEC Guide 25
1994	A ISO resolve investigar se a revisão seria útil e necessária através de audiência organizada pela CASCO com todas as partes interessadas A ISO/CASCO resolve iniciar revisão da ISO/IEC Guide 25 estabelecendo o grupo WG 10
1995	Realização dos 1º e 2º encontros do WG 10
1996	Realização do 3º encontro do WG 10
1998	ISO/DIS 17025 é enviada a ISO CS
1999	ISO/IEC Guide 25 foi emitida como ISO/IEC 17025
2001	Emissão da versão em português de ISO/IEC 17025
2005	Emissão da versão 2005 da ISO/IEC 17025 mundialmente

Fonte: SANTOS (2010) e COUTINHO (2004)

A “Introdução” e a “Seção 1” expõem a criação da norma conforme o que já foi mencionado neste capítulo, além de esclarecer que esta norma não cobre requisitos de segurança e regulamentos sobre a operação de laboratórios (ABNT, 2005). A “Seção 2” relaciona os documentos complementares para o entendimento da NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2005).

A “Seção 3” define o vocabulário a ser utilizado.

A “Seção 4” especifica os requisitos para gerenciamento sólido, detalhando todos os requisitos organizacionais que a direção deve cumprir para a implementação e manutenção de um Sistema de Gestão da Qualidade.

A “Seção 5”, diferencial da NBR ISO/IEC 17025 em relação a ISO 9001, especifica todos os requisitos para a competência técnica dos tipos de ensaios e/ou calibrações (ABNT, 2005)..

Por fim, os Anexos A e B da NBR ISO/IEC 17025 (ambos de caráter informativos), trazem a matriz de correspondência entre a ISO 9001:2000 e a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 com orientações para o estabelecimento de aplicações para áreas específicas, respectivamente.

2.2 Analisando os Requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 aplicáveis a Laboratório de Análises Ambientais.

Para BICHO e VALLE (2001), os objetivos principais da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 são: estabelecer um padrão internacional e único para atestar a competência dos laboratórios, incluindo amostragem e desenvolvimentos de novos métodos; estabelecer uma relação estreita com a ISO 9001 para facilitar a interpretação e a aplicação dos requisitos de modo a evitar opiniões divergentes e conflitantes

A norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 inicia sua abordagem com requisitos voltados a alta administração. O primeiro requisito gerencial, descrito no item 4.1, denominado “Organização”, preocupa-se com as atitudes da alta direção do laboratório. Os destaques deste requisito são: o estabelecimento de responsabilidades e da estrutura organizacional; o gerenciamento das atividades realizadas nas instalações permanentes, temporárias, em campo e móveis; a definição de uma gerência técnica e um gerente da qualidade; proteção das informações confidenciais e direitos de propriedade do cliente; o estabelecimento de medidas para que a gerência e o pessoal do laboratório estejam livres de quaisquer pressões e influências que possam afetar a qualidade de seus trabalhos.

O Sistema de Gestão é o tema do item 4.2 da ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005, que tem como foco a estruturação do sistema de gestão da qualidade. Este vem estabelecer, implementar e manter um sistema da qualidade, documentado na extensão necessária para assegurar a qualidade dos resultados gerados pelo laboratório. Além disto, torna-se obrigatória a elaboração do manual da qualidade, incluindo, pelo menos, políticas e objetivos da qualidade, procedimentos constituintes do sistema de gestão, definição das responsabilidades do gerente técnico e do gerente da qualidade (ou qualquer outra denominação) e descrição da estrutura da documentação utilizada pelo sistema de gestão.

O Gerente Técnico e o Gerente da Qualidade possuem atribuições distintas no Sistema de Gestão da Qualidade. A seguir estão listadas algumas destas atribuições. Vale lembrar que aqui estão citados exemplos típicos, cabendo a Alta Direção definir as atribuições e responsabilidades de cada um destes atores dentro do Sistema de Gestão da Qualidade:

1) Gerente Técnico

- Assegurar a confidencialidade dos serviços prestados pelo laboratório;
- Responsabilidade total pelas operações técnicas;
- Provisão dos recursos, humanos e financeiros, necessários às operações do laboratório;
- Promover a participação do escopo de ensaio sob sua responsabilidade em programas interlaboratoriais;
- Designar os técnicos competentes para realizar os ensaios do escopo acreditado e/ou postulantes a acreditação;
- Consultar o cliente para obtenção de informações complementares antes da execução do serviço, quando necessário;
- Analisar criticamente os pedidos, propostas e contratos relativos aos ensaios acreditados;
- Modificar, quando pertinente, os métodos existentes, assim como desenvolver, caracterizar e validar os novos métodos juntamente com sua equipe técnica;
- Estabelecer um programa de calibração, verificação e manutenção preventiva dos equipamentos e instrumentos;
- Assegurar a supervisão adequada do pessoal de ensaio, inclusive daqueles em processo de treinamento; e
- Estabelecer o programa anual de treinamento para garantir a qualificação e requalificação da equipe técnica.

2) Gerente da Qualidade

- Assegurar a conformidade do Sistema de Gestão da Qualidade implantado com a norma ABNT ISO/IEC 17025:2005;
- Implantar e implementar o Sistema de Gestão da Qualidade;
- Atender aos requisitos e regulamentos técnicos da acreditação estabelecidos pelo Inmetro;
- Assegurar a confidencialidade dos serviços prestados pelo laboratório;

- Divulgar a política da qualidade;
- Controlar e manter a documentação do Sistema de Gestão da Qualidade;
- Relatar à Alta Direção o desempenho do Sistema de Gestão da Qualidade;
- Registrar, implementar e monitorar as ações decorrentes das análises críticas, sejam estas em relação à documentação ou do Sistema de Gestão da Qualidade;
- Acompanhar a eficácia e a eficiência do sistema de gestão da qualidade;
- Gerenciar as não conformidades, aplicando as ações corretivas, preventivas e melhorias pertinentes;
- Programar, planejar e organizar auditorias internas e acompanhar as auditorias externas;
- Providenciar a implementação das ações corretivas decorrentes de não conformidades detectadas no Sistema de Gestão da Qualidade, mantendo os registros apropriados;
- Monitorar o grau de satisfação dos clientes quanto ao atendimento, o aprimoramento das atividades de ensaio e a melhoria contínua do Sistema de Gestão da Qualidade;
- Fazer o levantamento das necessidades de treinamento de pessoal em relação ao Sistema de Gestão da Qualidade;
- Planejar e organizar as auditorias internas da qualidade;
- Manter arquivado o registro de todas as reclamações recebidas e das ações implementadas;
- Manter arquivado os registros de avaliação dos fornecedores de materiais e serviços;
- Selecionar e avaliar os fornecedores de insumos e serviços;
- Participar do Planejamento da Participação em Ensaio de Proficiência e consolidá-lo; e
- Monitorar e manter o registro das participações de programas interlaboratoriais, inclusive suas análises críticas.

Além do Gerente da Qualidade e do Gerente Técnico, que são figuras normativas, outro ator importante do Sistema de Gestão da Qualidade é o Signatário Autorizado.

O signatário autorizado é a pessoa autorizada pela alta direção responsável pelo conteúdo dos relatórios de ensaio emitidos pelo laboratório. Ele deve ser capaz de interpretar os resultados apresentados nos relatórios emitidos sob sua responsabilidade e discutir tecnicamente seu conteúdo (INMETRO, 2007). Quando houver interpretação dos resultados obtidos, a pessoa deve também ser signatário autorizado.

Definida a responsabilidade do pessoal chave, o processo de obtenção dos resultados tem início na necessidade do cliente em cumprir seus requisitos internos externos ou regulatórios.

Estes requisitos são expostos ao laboratório sob a forma de uma solicitação de serviço que é analisada criticamente pelo laboratório.

Esta análise crítica do pedido do cliente, objeto do item 4.4: Análise Crítica de Pedido, Proposta e Contrato, da ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005, tem o objetivo de garantir que o laboratório tenha capacidade para atender os requisitos contratuais em sua plenitude.

Esses requisitos são: a metodologia empregada pelo laboratório deve ser capaz de quantificar o analito no nível requerido pelo cliente e o laboratório deve ter com pessoal qualificado e insumos que atendam às especificações do método analítico, além de outros recursos, para atendimento ao prazo estabelecido pelo cliente. De uma forma indireta, esta etapa organiza as atividades do laboratório fazendo com que a rotina não sofra pressões, tanto internas quanto externas, e que nenhuma etapa do processo analítico seja descumprida.

Após o cliente aceitar as condições em que serão realizadas as análises, a amostragem, descrita no item 5.7: Amostragem, da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, é, então, planejada e executada por uma equipe qualificada de forma a garantir a representatividade da amostra.

Segundo o Inmetro (2010), o planejamento da amostragem é apresentado sob a forma de um plano de amostragem, que tem por finalidade orientar a retirada de amostras, seu manuseio e a análise.

A amostragem é efetuada de acordo com procedimento específico para cada matriz, local e situação, de acordo com o propósito do ensaio, e estabelecidos de comum acordo com o cliente. Nesta fase, alguns ensaios podem ser requeridos como parâmetros para a garantia e controle da amostragem.

O manuseio constitui a transferência das amostras para frascos específicos, a preservação destas amostras de acordo com os ensaios a serem realizados, e ainda na embalagem e demais procedimentos no local da amostragem, incluindo o armazenamento e o transporte até o laboratório.

Quando a amostra chega ao laboratório é necessário que se avalie as condições na qual foi armazenada, transportada e preservada. Esta etapa, descrita no item 5.8: Manuseio de itens de ensaio e calibração, da ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005, tem a finalidade de garantir a integridade da amostra.

Com o fim da inspeção, a amostra é identificada univocamente, garantindo, assim, sua rastreabilidade durante sua permanência no laboratório e a confiabilidade do cliente (item 4.1.5, da ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005).

Após a identificação da amostra, esta é disponibilizada aos analistas para que possam ser analisadas por meio da utilização de metodologias de ensaios validadas e capazes de atender às especificações do cliente; com erro sistemático e incertezas conhecidas e adequadas para métodos quantitativos (item 5.4: Métodos de ensaio e calibração e validação de métodos, da ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005), e cujos resultados sejam garantidos por meio do uso dos equipamentos recomendados pelas normas de referência, que alcancem a exatidão requerida (item 5.5: Equipamentos, da ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005), das leituras das medições e das verificações necessárias, do uso regular de materiais de referência (item 5.6: Rastreabilidade da Medição, da ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005) e controle interno da qualidade (item 5.9, da ABNT NBR ISO/IEC 17025).

O resultado do processo analítico deve ser reportado ao cliente na forma de um documento formal designado para este fim (normalmente se utiliza a nomenclatura “Relatório de Ensaio”).

O item 5.10: Apresentação de Resultados, da ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005 define as seguintes informações como obrigatórias no Relatório de Ensaio:

- Título;
- Nome e endereço do laboratório e o local onde os ensaios foram realizados, se diferentes do endereço do laboratório;

- Identificação unívoca em cada página que assegure que ela seja reconhecida como uma parte do relatório de ensaio e uma clara identificação do seu final;
- Nome e endereço do cliente;
- Identificação do método utilizado;
- Uma descrição, condição e identificação não ambígua da(s) amostra(s) ensaiada(s);
- Data da amostragem, do recebimento da(s) amostras(s) e a(s) data(s) da realização do(s) ensaio(s);
- Referência ao plano e procedimentos de amostragem utilizados pelo laboratório; bem como desvios, adições ou exclusões da especificação em questão;
- Detalhes das condições ambientais durante a amostragem que possam afetar a interpretação dos resultados do ensaio;
- Resultados do(s) ensaio(s) com as unidades de medida;
- Nome(s), função(ões) e assinatura(s) ou identificação equivalente da(s) pessoa(s) autorizada(s) para emissão do relatório de ensaio;
- Declaração de que os resultados se referem somente às amostras ensaiadas, onde pertinente;
- Desvios, adições ou exclusões do método de ensaio e informações sobre condições específicas de ensaio, tais como condições ambientais;
- Declaração de conformidade/não-conformidade aos requisitos e/ou especificações, se necessário;
- Opiniões e interpretações, onde apropriado e necessário;
- Informações adicionais que podem ser requeridas por métodos específicos, por clientes ou grupos de clientes;
- Local da amostragem, incluindo diagramas, esboços ou fotografias;
- Declaração sobre a incerteza estimada de medição, se for primordial; a informação sobre a incerteza nos relatórios de ensaio é necessária quando: for relevante para a validade ou aplicação dos resultados do ensaio requerida na instrução do cliente e/ou a incerteza afeta a conformidade com um limite de especificação.

Os ensaios devem ser realizados por analistas capacitados para tal atividade (item 5.2: Pessoal, da ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005). A capacitação é realizada através de treinamentos externos (cursos, seminários e palestras, por exemplo) e, principalmente, pelos treinamentos internos. Estes são realizados em procedimentos do Sistema de Gestão da Qualidade do laboratório, indo desde o Manual da Qualidade até o preenchimento dos registros.

Outro requisito importante é a aquisição de reagentes, vidrarias, materiais de referência certificados, dentre outros insumos (item 4.6: Aquisição de serviços e suprimentos, da ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005). Estes devem ser capazes de atender às especificações da metodologia analítica.

Os registros (item 4.13: Controle de Registros, da ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005) contendo dados que provem rastreabilidade metrológica (item 5.6: Rastreabilidade de Medição, da ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005) os dados obtidos pelo laboratório, que devem ser mantidos por um tempo determinado pelo próprio laboratório.

Cabe aqui um esclarecimento sobre rastreabilidade. Existem dois tipos de rastreabilidade: a dos dados e a metrológica. A rastreabilidade dos dados é quando se consegue chegar aos dados brutos que originaram o resultado analítico.

A rastreabilidade metrológica é definida pelo Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM, 2012) como a propriedade de um resultado de medição pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência através de uma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição, como demonstrado na Figura 3.

A rastreabilidade metrológica é reconhecida quando um equipamento é calibrado por organismo pertencente à Rede Brasileira de Calibração (RBC) ou quando um Material de Referência Certificado é oriundo do Inmetro, NIST, por exemplo.

Outro aspecto que deve ser levado em consideração é o local onde será realizado o ensaio propriamente dito. De acordo com o item 5.3, da ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005, este local deve possuir alguns pré-requisitos, tais como: ser isento de contaminações cruzadas e ter a temperatura controlada de forma que não comprometam os resultados gerados.



Figura 3 – Hierarquia do sistema metrológico

Fonte: www.inmetro.gov.br – acessado em 17/02/2013

O item 5.9: Garantia da Qualidade de Resultados de Ensaio e Calibração, da ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005, propõe o monitoramento da qualidade dos resultados através de procedimentos que permitam o acompanhamento das tendências dos dados obtidos e, com isso, auxiliem a tomada de decisão por parte do analista.

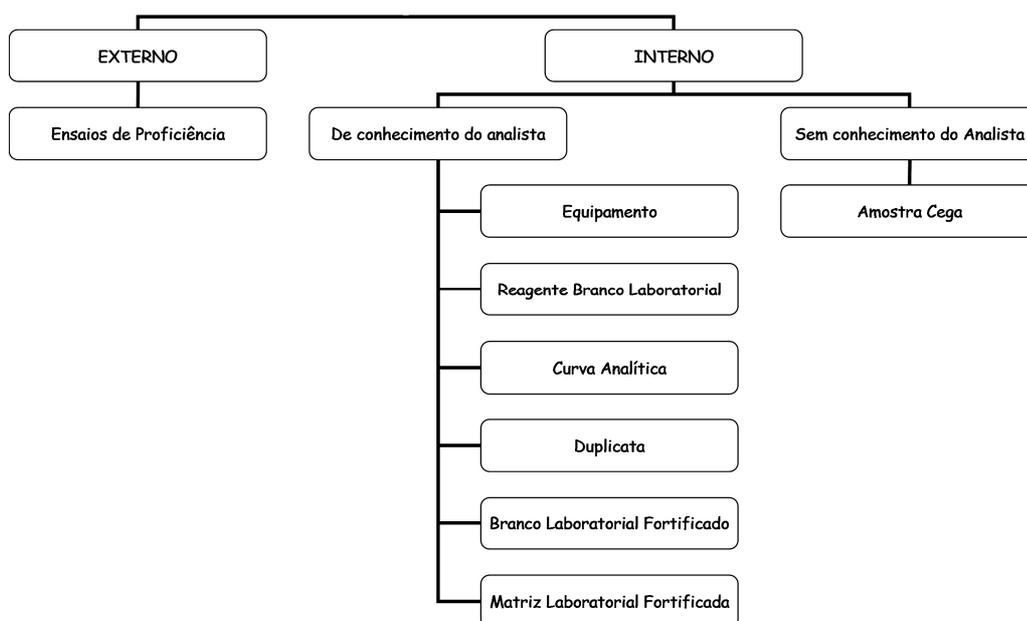


Figura 4 – Tipos de Controle de Qualidade

Fonte: Adaptado pelo autor de *Standard Methods*.(APHA,2005)

Esse monitoramento deve ser planejado e analisado criticamente. Esquemáticamente, as técnicas para monitorar a qualidade dos resultados podem ser organizadas de acordo com a Figura 4.

Todos os processos que pertencem ao Sistema de Gestão da Qualidade devem ser documentados e controlados para que as informações disponíveis sejam sempre atualizadas e adequadas aos requisitos aplicáveis (item 4.3: Controle de Documentos, da ABNT NBR ISO/IEC 17025).

A Figura 5 sintetiza os processos envolvidos na composição da ABNT NBR ISO/IEC 17025:

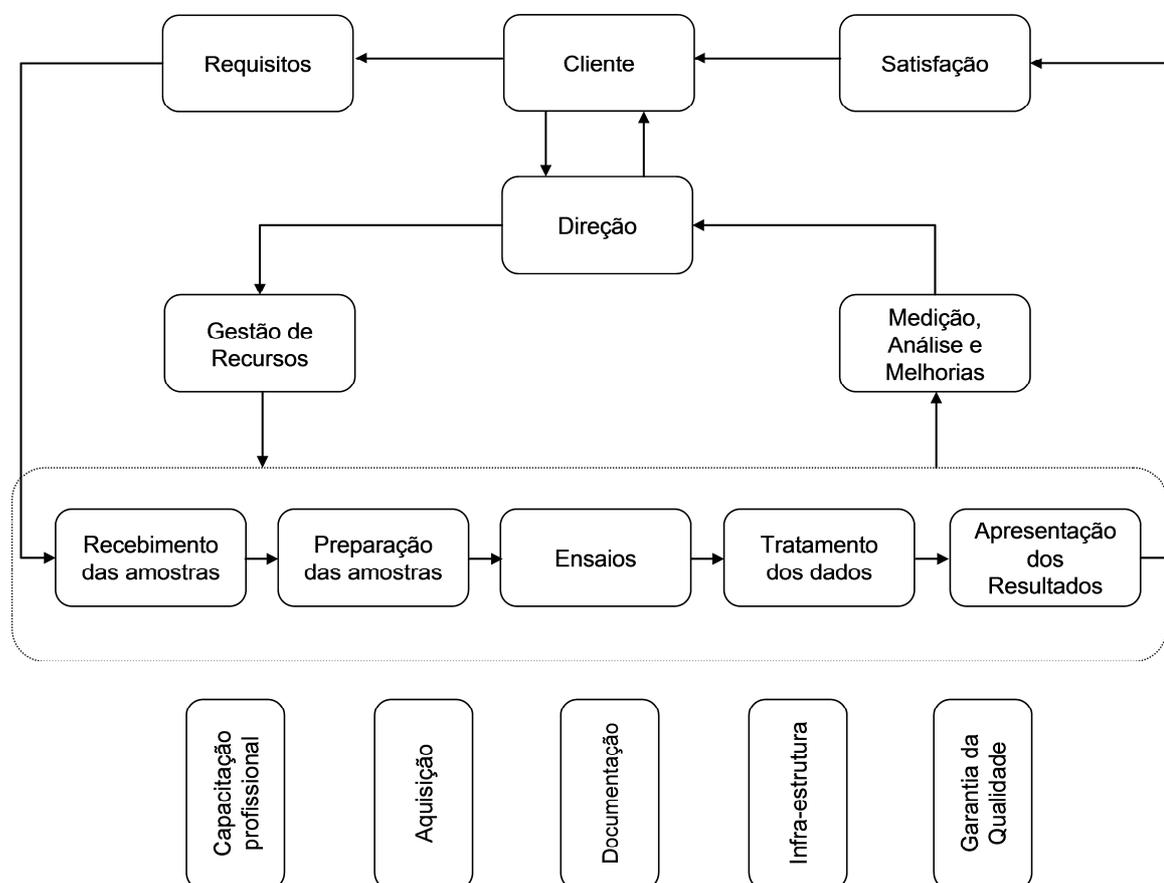


Figura 5 – Fluxograma de trabalho da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005

Fonte: OLIVEIRA (2011).

O requisito 5.4 é o mais extenso da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, possuindo 07 (sete) subitens, intitulados:

- 5.4.1 Generalidades
- 5.4.2 Seleção de métodos
- 5.4.3 Métodos desenvolvidos pelo laboratório
- 5.4.4 Métodos não normalizados
- 5.4.5 Validação de métodos
- 5.4.6 Estimativa de incerteza de medição
- 5.4.7 Controle de dados

De acordo com a norma ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005, o requisito “Generalidades” faz uma introdução ao requisito 5.4.

O “Controle de dados” tem por objetivo garantir que não haja erros oriundos de transcrição dos dados, como por exemplo: das planilhas de cálculos para o relatório de ensaio.

O requisito “Seleção de Métodos” sublinha que a escolha do método analítico deve atender as necessidades do cliente, que o método seja apropriado ao ensaio e, de preferência, que estes métodos estejam publicados em normas internacionais, regionais ou nacionais. Estas normas devem estar na última edição válida, a não ser que isto não seja apropriado ou possível.

Além de métodos descritos nas normas internacionais, regionais ou nacionais, a ABNT NBR ISO/ IEC 17025:2005 dá oportunidade aos laboratórios a utilizarem metodologias desenvolvidas pelos mesmos, para uso próprio, e métodos não normalizados, objetos dos requisitos “Métodos desenvolvidos pelo laboratório” e “Métodos não normalizados”, respectivamente. Caso a metodologia seja desenvolvida pelo laboratório, a mesma precisará ser validada.

Nos itens “Validação de Métodos” e “Estimativa da incerteza de Medição” encontra-se o fundamento para que os resultados produzidos pelos laboratórios tenham a qualidade e confiabilidade metrológica requerida pela legislação ambiental vigente, como exposto no Capítulo 1.

De acordo com Leite (2008), validar é estar voltado para a confiabilidade analítica do laboratório e do método escolhido ou desenvolvido para se obter o resultado e o quanto se pode confiar nele, isto é, os resultados necessitam ter um indicativo de sua qualidade e a quantificação desta qualidade é expressa na forma da incerteza de medição.

Finalizando, os Quadros 3 e 4 resumem os requisitos gerenciais e técnicos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005:

Quadro 3: Destaques dos Requisitos Gerenciais da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005

<i>Item</i>	<i>Destaques</i>
4.1	Estabelece responsabilidades e estrutura organizacional; gerencia as atividades realizadas nas instalações permanentes, temporária, em campo e móvel; estabelece uma gerência técnica e um gerente da qualidade; a gerência e o pessoal do laboratório devem estar livres de quaisquer pressões e influências indevidas que possam afetar a qualidade de seus trabalhos; protege as informações confidenciais e direitos de propriedade do cliente;
4.2	Estabelece, implementa e mantém um sistema da qualidade, documentado na extensão necessária para assegurar a qualidade dos resultados de ensaios; estabelece requisitos para elaboração de um manual da qualidade que inclua pelo menos: políticas e objetivos da qualidade, procedimentos ou faça referência, responsabilidades do gerente técnico e do gerente da qualidade e a estrutura da documentação do sistema da qualidade adotado.
4.3	Controlar todos os documentos que fazem parte do sistema da qualidade, assegurando análise crítica e aprovação por pessoal competente e Disponível;
4.4	Registro e compreensão dos requisitos solicitados pelos clientes; possui capacidade e recursos para atender os requisitos do cliente; seleciona o método de ensaio mais apropriado;
4.5	Assegura que o subcontratado seja competente e aceito pelo cliente;
4.6	Assegura os serviços e suprimentos adquiridos, que possam afetar a qualidade dos ensaios, estejam de acordo com as especificações;
4.7	Oferece cooperação ao cliente e permite que este monitore o desempenho do laboratório em relação ao trabalho realizado;
4.8	Soluciona as reclamações de clientes;
4.9	Toma ações imediatas quando qualquer aspecto do ensaio não esteja em conformidade com seus próprios procedimentos ou com os requisitos acordados com os clientes;
4.10	Aprimora continuamente a eficácia do seu sistema de gestão da qualidade;
4.11	Implementa ações corretivas para eliminar as causas de uma determinada não-conformidade, evitando a sua reincidência;
4.12	Implementa ações para prevenir a ocorrência de não-conformidades e buscando a melhoria contínua;
4.13	Mantém registros técnicos e da qualidade legíveis de forma a permitir que as informações contidas nestes possam ser recuperadas a qualquer momento;
4.14	Verifica, periodicamente, se as atividades continuam a atender os requisitos do SQ e da NBR ISO/IEC 17025; e
4.15	Assegura a contínua adequação e eficácia do sistema da qualidade e das atividades de ensaio e introduz mudanças ou melhorias necessárias.

Quadro 4: Destaques dos Requisitos Técnicos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005

<i>Item</i>	<i>Destaques</i>
5.1	Fatores que determinam a confiabilidade dos resultados de ensaio e calibração;
5.2	Assegura a competência do pessoal para operar equipamentos, realizar ensaios, analisar e aprovar resultados;
5.3	Verifica as instalações e monitora as condições ambientais de forma a evitar que os resultados dos ensaios sejam invalidados;
5.4	Assegura que somente métodos apropriados sejam utilizados: amostragem, transporte, preparação das amostras, operação de equipamentos, ensaio, análise de dados, incerteza de medição;
5.5	Assegura que os equipamentos e softwares utilizados pelo laboratório atendam à exatidão requerida e às especificações dos ensaios e calibrações;
5.6	Assegura a rastreabilidade, baseado no Sistema Internacional de Unidades (SI) dos seus próprios materiais de referência e dos padrões e instrumentos de medição que produzam efeitos significativos sobre os resultados dos ensaios. Quando a rastreabilidade no SI não for possível, utilizar materiais de referência certificados, métodos e padrões condensados e participar de comparações interlaboratoriais;
5.7	Ter planos e procedimentos para amostragem que assegurem a validade e aplicabilidade dos resultados do ensaio e calibração.
5.8	Transporta, recebe, armazena, prepara, protege, retém e remove as amostras a serem ensaiadas de forma a assegurar sua segurança e integridade e sua adequação para o ensaio ou calibração;
5.9	Monitora a validade dos resultados de ensaio e calibração por meio de atividades de controle da qualidade: comparações interlaboratoriais ou intralaboratoriais, reensaio de itens retidos, etc.; e
5.10	Relata os resultados dos ensaios com exatidão, clareza, sem ambiguidade, incluindo toda a informação solicitada pelo cliente e necessária à sua interpretação.

2.3 A importância e as vantagens da acreditação para os laboratórios

A Organização Mundial do Comércio (OMC) identificou que os re-ensaios dos materiais e produtos nos países importadores são uma das maiores barreiras técnicas ao comércio internacional. Como forma de eliminar estes re-ensaios, os acordos mútuos entre os organismos de acreditação surgem como a forma mais efetiva eliminar estas barreiras.

Bicho e Vale (2001) alegam que essa é a grande vantagem da acreditação, mas também é um diferencial competitivo, fator de divulgação e marketing, podendo

resultar em maior participação no mercado e, conseqüentemente, em maior lucratividade. Ainda de acordo com este autor, os laboratórios que fazem parte de organizações maiores e que operam em conformidade com os requisitos da ISO/IEC 17025, podem comprovar que os produtos da organização foram ensaiados e são tecnicamente capazes de atender às especificações de desempenho, segurança e confiabilidade.

A acreditação também impacta no crescimento das atividades de certificação de produtos, que representa um novo mercado a ser explorado pelos laboratórios de ensaio e/ou calibração.

Ainda numa visão global, a importância da acreditação depende da exigência do mercado onde o laboratório em questão está inserido, pode ser uma vantagem competitiva ou ser condição mínima para iniciar uma negociação possibilitando vantagens a nível organizacional, técnico, ético e de mercado (ALMEIDA e PIRES, 2006).

A acreditação, para Cassano (2005) (*apud* MAGALHÃES e NORONHA 2006), tem vantagens para quatro grupos: às organizações, aos usuários, aos avaliadores e aos consumidores finais.

Às organizações, disponibiliza recurso valioso por meio de grupo de avaliadores de conformidade, independentes e tecnicamente competentes, fornece um processo de avaliação único, transparente e reproduzível que evita a utilização de recursos próprios, eliminando custo da avaliação e reforça a coerência e a confiança do público nos serviços prestados. Fomenta os esquemas confiáveis de auto-regulação do próprio mercado, incrementando- a competência e a inovação.

Aos usuários dos serviços laboratoriais possibilita a tomada de decisões acertadas, diminuindo o risco com base em avaliações incorretas. Já aos avaliadores ou auditores proporciona a possibilidade de prestar um serviço reconhecido internacionalmente.

Aos consumidores finais, inspira confiança no provedor ao garantir que o produto é avaliado por um organismo independente e competente, aumentando a liberdade de escolha e fomentando um mercado livre.

Segundo Almeida e Pires (2006), além das vantagens citadas até o momento, algumas delas são notadas internamente nos laboratórios: impor disciplina na rotina de trabalho de gestão sendo o sistema de gestão revisado periodicamente, sempre

buscando aderência à norma, isto é, tornam a organização mais sustentável, aumentando a segurança dos colaboradores.

Tecnicamente, estão associados à presença de pessoal técnico competente, instalações e equipamentos adequados, métodos validados convenientemente para realização de suas determinações, e, sem dúvida, a capacidade de evidenciar a qualidade dos resultados documentando todo o trabalho operacional.

Por fim, as vantagens éticas são bastante sutis e, por isso, são tão poucas vezes referidas. Fala-se em vantagens éticas porque esta forma de trabalhar proporciona critérios de decisão que permitem imparcialidade no processo de obtenção de resultados e oferecem garantia de confidencialidade dos resultados.

3 SELEÇÃO E VALIDAÇÃO METÓDOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

De acordo com o Inmetro (2012), a acreditação de laboratórios representa o reconhecimento formal da competência para realizar serviços específicos e é concedida por sítio e por natureza dos serviços. Isso significa que o laboratório é acreditado em um ensaio, com uma determinada metodologia, para uma certa faixa de trabalho. A acreditação de um laboratório é baseada na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025.

Assim, a escolha da análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi priorizada por que pode ser determinada, basicamente, através de duas técnicas analíticas bem distintas: a espectrofotometria e a titulometria.

Nesse capítulo é feita uma revisão bibliográfica dos métodos mais difundidos para a quantificação da DQO bem como conceituar os parâmetros globais utilizados para validar metodologias analíticas.

3.1 Revisão Bibliográfica das Metodologias Utilizadas para Determinar a Demanda Química de Oxigênio.

Segundo Sant'Anna (2010), a concentração de oxigênio dissolvido dos corpos receptores é afetada, além de outros fatores, pela carga orgânica lançada em seus cursos. Por esse motivo há relevância que se utilizem indicadores referentes ao teor de matéria orgânica.

O termo matéria orgânica é uma forma simplificada de denominar o conjunto de diversos compostos orgânicos no meio ambiente, independente de sua complexidade.

A DQO, juntamente com a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), é um indicador global de matéria orgânica em águas residuárias e superficiais e é amplamente utilizado no monitoramento de estações de tratamento de efluentes líquidos (AQUINO, et al. 2006).

O ideal, segundo Sant'Anna (2010), é identificar e quantificar esses compostos orgânicos de forma independente, mas, apesar dos avanços tecnológicos da química analítica, essa ainda é uma tarefa impraticável.

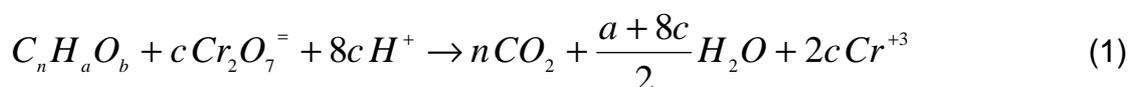
Apesar da dificuldade de identificar e quantificar todos os compostos orgânicos individualmente, metodologias para determinar tipos específicos desses

compostos já estão consolidadas: teor de óleos e graxas, material em suspensão, testes de toxicidade, determinação de detergentes e fenóis, determinação cromatográfica dos hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) e grupo benzeno, tolueno e xilenos, chamado BTX, são alguns exemplos.

A DQO corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar a fração orgânica de uma amostra que seja oxidável pelo permanganato ou dicromato de potássio em solução ácida (JORDÃO, 2005), onde, nesse processo de oxidação, essa matéria orgânica é convertida em gás carbônico e água (BUENO, 2009).

As metodologias convencionadas como padrão e as mais comumente utilizadas na determinação da DQO são as descritas no Standard Methods 5220, mas existem metodologias que estão sendo desenvolvidas para tornar a medição desse parâmetro mais rápida e menos poluente.

As duas técnicas mencionadas acima têm o mesmo princípio químico: a redução do dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), em meio ácido, pela matéria orgânica a íons de cromo III (Cr^{+3}), de acordo com a Equação 1:



$$\text{Onde: } c = \frac{2}{3}n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$$

Fonte: PIVELI (2005)

A metodologia descrita em SM 5220 B, refluxo aberto, é adequada quando há uma grande quantidade de amostra. O mesmo não acontece com os métodos descritos em SM 5220 C e D, já que são métodos que se utilizam de quantidades menores de amostras e de reagentes, porém requerem uma homogeneidade maior das amostras que contêm sólidos suspensos. (APHA, 2005)

Porém não é somente a matéria orgânica que provoca a redução do dicromato de potássio, alguns compostos inorgânicos também sofrem reações nas condições do ensaio de DQO interferindo no resultado final.

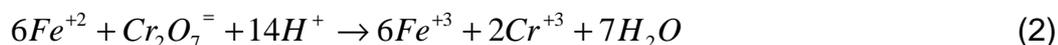
Para esse meio reacional, alguns interferentes merecem destaque. O primeiro deles é o cloreto, que, nas condições do ensaio, é oxidado a gás cloro, interferindo positivamente no resultado de DQO.

Nitrito (NO_2^-), sulfeto (S^{2-}), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), Fe^{+2} , Mn^{+2} , Cu^+ , Ni^{+2} e Co^{+2} também podem ser oxidados pelo dicromato, contribuindo assim para o valor da DQO (AQUINO, et al. 2006).

No tocante aos hidrocarbonetos aromáticos e a piridina estes não são oxidáveis nas condições do ensaio de DQO, ou seja, fazem parte do todo mas não são alvo de análise por essa técnica resultando, assim, em diminuição do resultado final. A eliminação dos interferentes tanto os inorgânicos quanto os orgânicos deve ser realizada de acordo com as recomendações descritas no Standard Methods.

A diferença dos métodos está na quantificação do íon cromo III (Cr^{+3}): o método titulométrico, descrito no método 5220 B do Standard Methods, utiliza como titulante o sulfato ferroso amoniacal enquanto que o método colorimétrico, enunciado no método 5220 D do Standard Methods, utiliza a coloração característica do íon Cr^{+3} , que é absorvida na região do visível em 600 nm.

O titulante empregado no método titulométrico é o sulfato ferroso amoniacal $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ e a reação que ocorre é a oxidação do íon ferroso (Fe^{+2}) e redução do cromo hexavalente (Cr^{+6}), indicado pela viragem de amarelo para marrom mediante a adição de gotas de ferroin. A Equação 2 demonstra tal oxidação.



Fonte: PIVELI (2005)

A principal vantagem do método titulométrico é que as interferências provocadas pela elevada turbidez da amostra e pela cor residual do dicromato de potássio após a digestão são anuladas (AQUINO, et al. 2006).

Em contra partida, as desvantagens incluem: o consumo e preparo de agente titulante (sulfato ferroso amoniacal) e indicador (1,10 fenantrolina monohidratada + sulfato ferroso amoniacal), o uso de vidraria adicional (erlemeyers e aparato de titulação), e falta de padronização do ponto final da titulação, já que a percepção diferente do ponto de mudança de cor que determina o término da titulação com o sulfato ferroso amoniacal varia de acordo com o analista (AQUINO, et al. 2006).

Além dessas desvantagens citadas anteriormente, Zuccari (2005) completa a lista: a quantidade inicial de dicromato deve ser exatamente conhecida, a padronização frequente do titulante, já que o sulfato ferroso amoniacal é instável,

não há possibilidade de automação e a técnica titulométrica possui pouca sensibilidade.

Ainda em relação ao método titulométrico, Piveli (2005) apresenta como principal dificuldade o estabelecimento de diluições corretas das amostras: se a amostra for concentrada o dicromato de potássio é consumido totalmente e se for muito diluída haverá muito dicromato disponível, ocorrendo erros na determinação.

A grande restrição do método colorimétrico está no fato desse só poder ser usado em amostras que não tenham turbidez ou cor (principalmente com absorção máxima em torno de 600 nm) persistentes após a digestão da amostra.

Outro fator que interfere na determinação da DQO pelo método colorimétrico é o tubo de vidro utilizado na leitura das amostras/padrões. Como a digestão é realizada no próprio tubo, não se garante que o mesmo tubo usado na construção da curva analítica é o mesmo utilizado na leitura das amostras e esses tubos são vulneráveis a ranhuras, comprometendo assim o sinal do espectrofotômetro (AQUINO, et al. 2006).

Piveli (2005) ainda ressalta que a precisão do método colorimétrico é comprometida pelo fato de ser utilizada uma quantidade menor de amostra, uma vez que normalmente não se consegue uma homogeneidade das amostras, principalmente de efluente, mas a grande vantagem é o descarte de uma menor quantidade de reagentes tóxicos residuais da análise.

Para Bueno (2009), a relação entre os métodos titulométrico e colorimétrico está na ordem de, aproximadamente, 10:1 em termos de custo, tempo analítico, praticidade, quantidade de resíduos gerados e economia de energia elétrica e água.

Apesar dos prós e contras das metodologias, tanto a colorimétrica quanto a titulométrica, para que se escolha a mais adequada para determinação da DQO é necessário levar em consideração alguns pontos: o conhecimento qualitativo prévio da matéria orgânica e dos interferentes constantes na amostra, o material que o laboratório dispõe para a realização do ensaio, a habilidade do técnico que executará a metodologia são alguns exemplos.

3.2 Validação de Metodologia Analítica: uma Revisão Bibliográfica

De acordo com Leite (2008), a pressão sadia de órgãos fiscalizadores é fator importante para a evolução da confiabilidade analítica, como exposto no Capítulo 1

dessa dissertação, e validar, em análise química, é estar voltado para a confiabilidade analítica do laboratório e do método escolhido para se obter o resultado.

A definição de validação, descrita por Cienfuegos (2005), é o processo que confere validade e cujas indicações são aceitas como corretas, se forem seguidas as etapas do método analítico de modo apropriado. Já para o VIM (2012), validação é uma verificação na qual os requisitos especificados são adequados para um uso pretendido.

Segundo Eurachem (2000), os estudos de validação se pautam na determinação de parâmetros de desempenho total, isto é, na determinação dos requisitos especificados.

Para o Inmetro (2011), esses parâmetros são:

- Seletividade
- Linearidade,
- Faixa de trabalho e faixa linear,
- Limite de detecção,
- Limite de quantificação,
- Tendência/recuperação,
- Precisão (repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade) e
- Robustez.

De acordo com Cienfuegos (2005), na validação de análises químicas, a concentração que se deseja analisar deve ser considerada, pois quanto menor a concentração do analito em sua amostra, mais cuidados podem ser requeridos, tais como: segregação de matéria, alteração da atmosfera do laboratório, maior conscientização do analista executante, além do fator equipamento, limpeza e calibração.

Diante disso, a escolha dos parâmetros de validação deve ser orientada de acordo com o Quadro 5:

Quadro 5: Parâmetros de validação conforme o tipo de ensaio

Parâmetros de Validação	Tipos de ensaio			
	Qualitativo	Determinação do analito em maior teor	Análise de Traços	Propriedades Físicas
Precisão		X	X	X
Seletividade	X	X	X	X
Tendência / recuperação		X	X	X
Robustez	X	X	X	X
Sensibilidade		X	X	X
Linearidade		X	X	X
Faixa de trabalho		X	X	X
Limite de detecção	X		X	
Limite de quantificação			X	

Fonte: INMETRO, 2011

A finalidade de se determinar a seletividade de um método está no fato da matriz da amostra conter componentes que interfiram no desempenho da medição. Esses interferentes podem aumentar ou diminuir o sinal e a magnitude do efeito também pode depender da concentração desses interferentes. (Inmetro, 2011).

Quando se trata de uma curva analítica, existem dois parâmetros de desempenho que são aplicáveis: a linearidade e a sensibilidade.

A linearidade refere-se à capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito, enquadrados em uma faixa analítica especificada (BRITO, 2003). Pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito e verificada a partir da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados (INMETRO, 2011), cujo modelo matemático é expresso pela Equação 3, através de seu coeficiente de correlação (BRITO, 2003)

$$y = ax + b \quad (3)$$

Onde: y = resposta medida (absorbância, altura ou área do pico, etc.);

x = concentração a ser medida;

a = coeficiente angular da curva analítica

b= coeficiente linear

Fonte: LEITE (2008)

Para Leite (2008), obtidos os pontos da curva analítica, podem-se definir regras de qualidade para a mesma, como por exemplo:

- A curva analítica deve ter, no mínimo, 05 (cinco) pontos
- Pode-se excluir pontos da curva analítica desde que a curva resultante tenha 05 (cinco) pontos, sendo que o maior e o menor não devem ser excluídos
- Evitar excluir pontos seqüenciais
- A curva analítica deve iniciar pelo menor valor mensurável ou pelo menor valor de interesse para quantificação

Para tal, deve ser verificada a ausência de valores discrepantes para cada nível de concentração e a homocedasticidade dos dados, antes de fazer a regressão linear. (Inmetro, 2011). Segundo Chui (2006), a dispersão das medições deve ser independente da concentração das soluções de referencia, essa condição é chamada de homocedasticidade.

Por ser um dado estritamente experimental, o coeficiente de correlação nem sempre é igual à unidade, mas há critério para que esse parâmetro seja aceito. De acordo com Brito (2003), esses critérios de aceitação estão no Quadro 6.

Quadro 6: Critérios de aceitação para o coeficiente de correlação para uma curva analítica

$R = 1$	Correlação perfeita
$0,91 < R < 0,99$	Correlação fortíssima
$0,61 < R < 0,91$	Correlação forte
$0,31 < R < 0,60$	Correlação média
$0,01 < R < 0,30$	Correlação fraca
$R = \text{zero}$	Correlação nula

Fonte: BRITO, 2003

Já a sensibilidade é definida por Brito (2003) como a capacidade do método em distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas, isto é, quando pequenas variações de concentração resultam em maior variação na resposta. Sob o ponto de vista prático, a sensibilidade constitui o coeficiente angular da curva analítica de acordo com a Equação 4:

$$S = \frac{dy}{dx} \quad (4)$$

Onde: dy = variação do sinal do equipamento

dx = variação da concentração

Os limites de detecção e quantificação são definidos, por Brito (2003), respectivamente, como a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob condições experimentais estabelecidas e como a menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas.

A importância da determinação do limite de detecção está no fato de que a probabilidade de detecção não muda rapidamente de *zero* para *um* quando seu limiar é ultrapassado e varia em função da matriz da amostra. (Inmetro, 2011). Já a determinação do limite de quantificação tem sua importância, para métodos espectrofotométricos, por determinar o primeiro ponto da curva analítica.

A precisão e a exatidão são parâmetros essenciais no processo de validação de um método, sendo, para Brito (2003), a exatidão constituindo a chave para o propósito da validação.

Segundo Miller (2010), a precisão reflete o nível de concordância entre medições repetidas e é normalmente expressa como um desvio padrão ou desvio padrão relativo e a exatidão, de acordo com Ciefuegos (2005), é definida como o grau de concordância entre o resultado de uma medição e o valor verdadeiro do mensurando. A Figura 6 relaciona esses dois conceitos.

Para Leite (2008), para toda amostra que recebe tratamento de análise deve ser calculado experimentalmente o erro ou a perda da espécie em análise. A recuperação analítica é expressa em termos de porcentagem desse erro ou perda.

De acordo com o Inmetro (2011), a tendência, que pode ser expressa como recuperação analítica quando aplicada a uma série de resultados de ensaio, implica em uma combinação de componentes de erros sistemáticos e aleatórios que deve ser corrigida ou demonstrada ser desprezível, mas em ambos os casos, a incerteza associada com a determinação da tendência permanece como um componente essencial da incerteza global.

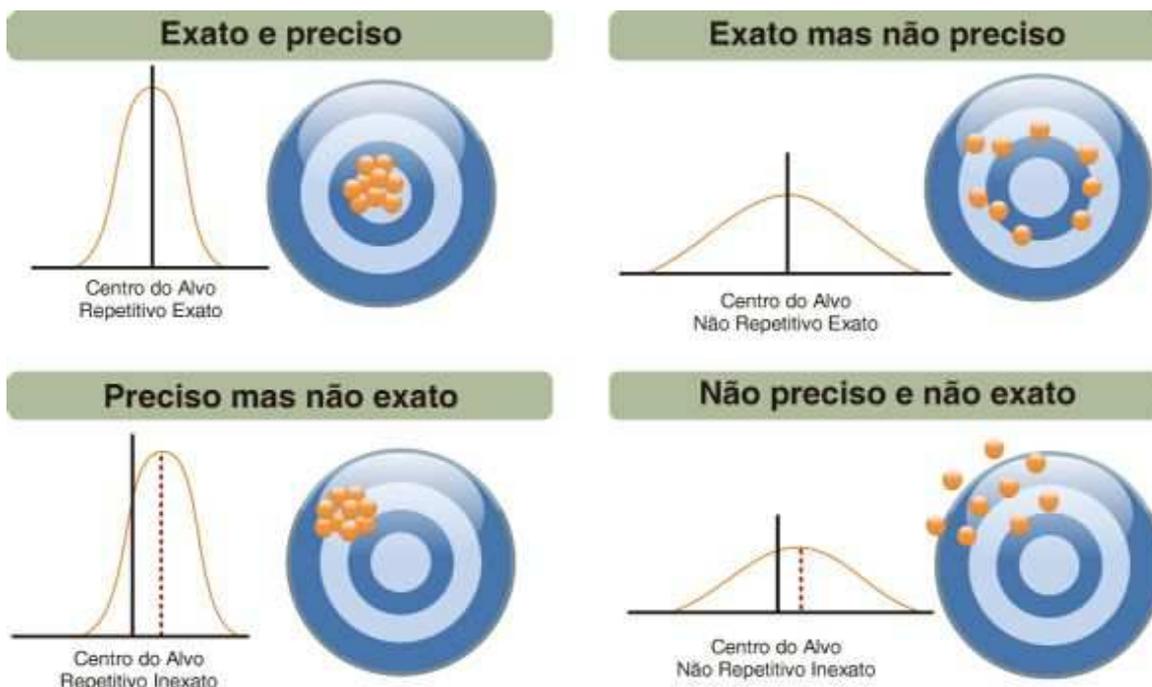


Figura 6 – Relação entre os conceitos de exatidão e precisão

FONTE: www.novus.com.br – acessado em 17/02/2013

De acordo com Brito (2003), a recuperação está relacionada com a exatidão, pois reflete a quantidade de determinado analito, recuperado no processo analítico, em relação à quantidade real presente na amostra e é expressa como erro relativo percentual, determinado pela Equação 5:

$$ER(\%) = \frac{X_m - X_v}{X_v} \times 100 \quad (5)$$

Onde: X_m = valor medido;

X_v = valor aceito como verdadeiro.

Fonte: Inmetro (2011)

Esse erro sistemático ocorre pela perda da substância devido à baixa recuperação da extração, medidas volumétricas imprecisas ou substâncias interferentes na amostra (entre outros). O estudo da recuperação consiste em adicionar uma quantidade conhecida do analito na amostra, isto é, é analisada uma matriz fortificada (*spike*). Calcula-se a quantidade percentual recuperada pelo processo usando a Equação 6 (Inmetro, 2011):

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde: C_1 = concentração do analito na amostra fortificada,

C_2 = concentração do analito na amostra não fortificada,

C_3 = concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

Fonte: Inmetro (2011)

Como as matrizes ambientais são complexas é necessário avaliar o efeito matriz das amostras, já que esse efeito é normalmente proporcional ao sinal de analito e resultam numa alteração da inclinação da curva analítica. Para atenuar o efeito matriz faz-se necessário a elaboração de uma curva analítica em uma matriz semelhante à da amostra, sem o analito de interesse, porém em análises ambientais essa técnica torna-se impraticável já que as águas superficiais e águas residuárias mudam constantemente sua composição.

Vale ressaltar a importância dos ensaios de comparações interlaboratoriais que têm como propósito: estabelecer a eficácia e a comparabilidade de novos métodos de ensaio, acompanhar métodos estabelecidos e determinar a característica de desempenho de um método, geralmente conhecidos como estudos colaborativos. Nesses processos, caso não seja alcançado resultados satisfatórios, cabe ao laboratório efetuar um plano de ação para verificar as causas e propor ações corretivas para sanar o desvio. (Inmetro, 2011)

Validação de metodologias analíticas é o primeiro passo para a garantia da qualidade de um laboratório. A garantia da qualidade analítica é o conjunto completo das medidas que um laboratório deve assegurar, a fim de conseguir dados de alta qualidade. Além do uso da validação e/ou das metodologias padronizadas, há outras medidas que devem ser seguidas, como: procedimentos eficazes de controle da qualidade interno (uso de materiais de referencia, calibração de equipamentos, controle de documento, etc); participação em ensaios de proficiência e acreditação a um organismo internacional à luz da ABNT NBR ISO/IEC 17025. Os critérios de seleção para o procedimento apropriado de validação dependerão das condições do laboratório, do método utilizado, do tipo de amostra, dos componentes do mensurando, da calibração dos equipamentos e da disponibilidade de materiais de referencia. (BURIN, 2008).

A incerteza de medição não é considerada como um parâmetro de validação, mas sua determinação permite caracterizar a qualidade do resultado de uma medição por meio de uma indicação quantitativa, fundamental para avaliar e assegurar a sua confiabilidade (ABNT, INMETRO, 2003). Sem essa indicação, resultados de medição não podem ser comparados.

Com o objetivo de estabelecer regras referentes à expressão da incerteza das medições, a ISO elaborou o guia "*Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement*", cuja última edição foi em 2008. Essas regras podem ser seguidas em vários níveis de exatidão e em muitos campos de atuação, do chão de fábrica à pesquisa (INMETRO, 2008).

Apesar do ISO/GUM (como o guia "*Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement*") é conhecido pela comunidade científica) ser aplicável a muitas áreas do conhecimento, a Eurachem lança um guia onde os conceitos abordados no ISO/GUM sejam aplicáveis a medição química. Este guia está em sua 3ª edição e é intitulado de "*EURACHEM/CITAC Guide - Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*".

O procedimento para se calcular a incerteza de medição está detalhado no Capítulo 4 dessa dissertação.

Erro e incerteza são conceitos distintos sendo necessário defini-los.

A definição de erro de acordo com o VIM (2012) é a diferença entre o valor medido de uma grandeza e um valor de referência. De acordo com o Eurachem (2012), em princípio, o valor de um determinado erro pode ser aplicado na correção do resultado.

Já a incerteza de medição é definida como "parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando, com base nas informações utilizadas" (VIM, 2012).

A contribuição que o cálculo de incerteza traz para o laboratório é o conhecimento da influência que cada incerteza padrão exerce sobre a incerteza combinada. A importância desse conhecimento está no fato de o laboratório investir uma parcela maior dos recursos e controlar com mais rigor a fonte da incerteza que mais contribui para a incerteza combinada.

4 METODOLOGIA

O escopo desse estudo foi determinado em fatores que influenciam a confiabilidade metrológica dos resultados emitidos pelos laboratórios, são eles: fatores humanos, acomodações e condições ambientais, equipamentos, rastreabilidade da medição, seleção da metodologia, validação de métodos, amostragem e manuseio das amostras (ABNT, 2005).

4.1 Compilação de dados dos laboratórios acreditados.

Foram selecionados todos os laboratórios pertencentes à Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio (RBLE) que possuem o produto “meio ambiente” em seu escopo de acreditação.

Dessa lista inicial, os laboratórios foram agrupados por região brasileira e também foram selecionados os métodos para determinação de DQO utilizados pelos laboratórios acreditados.

Fizeram parte dessa pesquisa todos os laboratórios acreditados até Dezembro de 2012. Esses dados estão disponíveis em www.inmetro.gov.br

4.2 Compilação de dados de artigos científicos de acordo com a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.

Identificar em artigos científicos da área ambiental os requisitos técnicos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.

Para isso foi necessário que no texto desses artigos apresentassem indícios sobre qualificação do pessoal que gerou os resultados, as condições ambientais nas quais as amostras foram armazenadas e/ou mantidas, a metodologia utilizada na obtenção do resultado, se o método foi validado, a incerteza dos resultados, a rastreabilidade das medições ao Sistema Internacional de Medidas (SI), como foi realizada a amostragem.

Assim, foram analisados 119 artigos científicos publicados entre os anos de 2008 e 2012 que foram obtidos a partir de duas fontes: a Revista de Engenharia Sanitária da Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e da revista Química Nova, sendo contabilizados somente aqueles que possuem resultados oriundos de análises laboratoriais.

4.3 Validação dos métodos 5220 B e 5220 D descritos no *Standard Methods* (APHA, 2005) na faixa de 0 a 2000 mg/L de DQO

Nessa etapa foram analisados padrões com valores de DQO na faixa de 0 a 2000 mg/L de O₂ a fim de comparar, por meio de métodos estatísticos, o desempenho dos métodos 5220 B e 5220 D descritos no *Standard Methods* (APHA, 2005). Também foram analisadas amostras de efluente industrial e chorume para avaliar o quanto essas matrizes influenciam no resultado final.

4.3.1 Planejamento da Validação

Para determinar os parâmetros de validação dos métodos utilizados para quantificar a DQO, buscaram-se referências nos limites de lançamento de carga orgânica nas legislações aplicáveis. No Estado do Rio de Janeiro, o INEA, através de sua Diretriz DZ – 205 R6: *Diretriz de Controle de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos de Origem Industrial*, estabelece os limites para o lançamento de carga orgânica em termos de DQO, cujos limites estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Concentrações máximas de DQO em efluentes de indústrias com vazão superior a 3,5 m³/dia

INDÚSTRIAS		DQO
Indústrias químicas, petroquímicas e refinarias de petróleo		< 250 mg/L de O ₂
Fabricação de produtos farmacêuticos e veterinários, exclusive unidades de fabricação de antibióticos por processo fermentativo		< 150 mg/L de O ₂
Fabricação de antibióticos por processo fermentativo		< 300 mg/L de O ₂
Fabricação de bebidas – cervejas, refrigerantes, vinhos, aguardentes, exclusive destilarias de álcool		< 150 mg/L de O ₂
Fabricação de tintas, vernizes, esmaltes, lacas, impermeabilizantes, secantes e resinas/massas plásticas		< 300 mg/L de O ₂
Curtume e processamento de couros e peles		< 400 mg/L de O ₂
Operações unitárias de tratamento de superfícies efetuadas em indústrias dos gêneros metalúrgico, siderúrgico, mecânico, material de transporte, material elétrico, eletrônico e de comunicações, editorial e gráfico, material plástico, borracha, aparelhos, instrumentos e materiais fonográficos, fotográficos e óticos		< 200 mg/L de O ₂
Indústrias alimentícias, exclusive pescado		< 400 mg/L de O ₂
Indústria de pescado		< 500 mg/L de O ₂
Fabricação de cigarros, charutos e preparação de fumo		< 450 mg/L de O ₂
Indústria têxtil		< 200 mg/L de O ₂
Indústrias siderúrgicas e metalúrgicas	1. Coqueria, carboquímica e alto forno	< 200 mg/L de O ₂
	2. Aciaria e laminação	< 150 mg/L de O ₂
	3. Demais unidades, exceto setor de tratamento de superfícies	< 100 mg/L de O ₂
Papel e celulose		< 200 mg/L de O ₂
Estações terceirizadas de tratamento de efluentes líquidos		< 250 mg/L de O ₂
Percolado de aterro industrial		< 200 mg/L de O ₂

Fonte: INEA, 2007

Observa-se que o limite mais restritivo, em destaque na Tabela 1, é de 100 mg/L O₂. Esse valor é superior ao descrito no *Standard Methods*, que é de 50 mg/L de O₂.

Assim não é necessário determinar o limite de quantificação, porém a definição do limite de quantificação se faz necessário por questões comerciais e para que seja o primeiro ponto da curva analítica, que será elaborada de acordo com o item 4.3.2.

4.3.2 Determinação do Limite de Quantificação para os métodos 5220 B e 5220 D descritos no Standard Methods

Para a determinação do limite de quantificação foram medidas 08 (oito) replicatas, de forma independente, a cada nível de concentração.

Os pontos escolhidos foram: 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 250, 500, 1000, 1500 e 2000 mg/L de O₂, que foram obtidos a partir do Padrão de Referência de 5000 mg/L de O₂, com incerteza declarada de 25 mg/L, rastreável ao material de referência SMR 84L do NIST, das seguintes concentrações:

- Para o método de concentrações inferiores a 50 mg/L de O₂: 30, 40, 50, 75 e 100 mg/L de O₂
- Para o método de concentrações superiores a 50 mg/L de O₂: 100, 250, 500, 1000, 1500 e 2000 mg/L de O₂

Novamente foi verificada a presença de *outliers*, para que a homocedasticidade dos dados fosse verificada através do teste de Cochran por meio da Equação 7 (MILER, 2010).

$$C = \frac{s^2_{m\acute{a}x}}{\sum_{i=1}^p s^2_i} \quad (7)$$

Onde: $s^2_{m\acute{a}x}$ = variância máxima encontrada

$$\sum_{i=1}^p s^2_i = \text{somatório das variâncias}$$

Sendo os dados homocedásticos, foram traçadas as curvas analíticas utilizando-se o método dos mínimos quadrados, com todas as absorvâncias medidas e não com a média das mesmas. Com dados é então feita a análise da variância com o auxílio do programa Excell.

Para demonstrar o comportamento homocedástico das variâncias foram feitos os gráficos de resíduo. Esses gráficos foram elaborados calculando a concentração verdadeira a partir da curva analítica obtida e os valores de absorvâncias.

De posse desse gráfico, o analista poderá verificar se há problemas no ajuste da curva analítica; uma curva bem ajustada deverá apresentar os resultados dos resíduos de forma uniforme.

4.3.3 Determinação da Seletividade do método 5220 D descrito no Standard Methods

O efeito de matriz, segundo Thompson *et al.* (2002) (*apud* CARDOSO, 2008) é verificado comparando-se o coeficiente angular das curvas analíticas obtidas para a adição de padrão e para o branco fortificado, através do Teste t (*Student*). As variâncias residuais para as duas curvas levantadas devem ser estatisticamente iguais e deste modo o valor de t é calculado através da Equação 8, que considera a variância agrupada, mas deve-se avaliar primeiramente se as variâncias residuais das duas curvas são significativamente diferentes, através do teste F para em seguida aplicar o teste t mais apropriado.

$$t = \frac{a_{\text{brancofortificado}} - a_{\text{adição-padrão}}}{\sqrt{s_{ep}^2 \left(\frac{1}{\sum (x_{i\text{brancofortificado}} - \bar{x}_{\text{brancofortificado}})^2} + \frac{1}{\sum (x_{i\text{adição-padrão}} - \bar{x}_{\text{adição-padrão}})^2} \right)}} \quad (8)$$

Onde: a = coeficiente angular da curva analítica

x_i = concentração do analito em cada ponto da curva

\bar{x} = concentração média do analito na curva

s_e^2 = variância residual da curva analítica

$$s_{ep}^2 = \text{variância agrupada}$$

A variância residual da curva analítica é calculada segundo a Equação 9 e a variância agrupada é calculada segundo a Equação 10:

$$s_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y - y_{pred})^2}{n - 2} \quad (9)$$

Onde: $y_{pred} = ax+b$; obtido através da curva teórica

$n-2$ = número de graus de liberdade

y = sinal medido para cada nível de concentração

$$s_{ep}^2 = \frac{(n_{BRFort} - 2)s_{e(BRFort)}^2 + (n_{adição-padrão} - 2)s_{adição-padrão}^2}{n_{BRFort} + n_{adição-padrão} - 4} \quad (10)$$

4.3.4 Comparação da precisão e exatidão dos métodos os métodos 5220 B e 5220 D descritos no Standard Methods

A exatidão foi avaliada através do cálculo do erro relativo de acordo com a Equação 5 e para a precisão foi utilizado o coeficiente de variação.

Confirmando a exatidão dos métodos estudados, foi aplicado o teste t, com 95,45% de confiança, que é obtido através da Equação 11:

$$t_{calculado} = \frac{\bar{x} - 100}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \quad (11)$$

Onde:

\bar{x} = recuperação média;

100 = recuperação desejada;

s = desvio-padrão das recuperações;

n = número de replicatas (grau de liberdade igual a n para este estudo).

Fonte: Brito (2002)

Quando se quer avaliar a precisão de dois métodos, recorre-se ao teste F que se baseia no cálculo da razão das variâncias dos dois métodos. Se o $F_{\text{calculado}}$ for menor que o F_{tabelado} , os dois métodos não apresentam diferenças significativas em termos de precisão (INMETRO, 2011).

4.3.5 Precisão intermediária

A precisão intermediária foi avaliada a partir das cartas controles para as concentrações de 100 mg/L, 250 mg/L e 500 mg/L para o método 5200 D para concentrações superiores a 50 mg/L O₂.

As cartas controle foram elaboradas a partir de um mesmo padrão secundário para cada concentração. Obtidos 30 resultados, foi calculada a média e o desvio padrão com o software Excell.

De posse desses valores foram plotadas as retas “média + desvio padrão”, “média - desvio padrão”, “média + 2 x desvio padrão”, “média - 2 x desvio padrão”, “média + 3 x desvio padrão”, “média - 3 x desvio padrão” e “média”

4.3.6 Cálculo das Incertezas de Medição

O processo de estimativa da incerteza de medição envolve, basicamente, 04 (quatro) passos, de acordo com o Eurachem (2012):

- 1º passo - Especificar o mensurando
- 2º passo - Identificar as fontes de incerteza
- 3º passo - Quantificar as componentes da incerteza
- 4º passo - Calcular a incerteza combinada

Na etapa de especificação do mensurando é necessário definir o que se pretende medir, mostrando a equação entre o mensurando e as grandezas de entrada, passando pelas fases intermediárias, como preparação de padrões para curva de calibração, diluição, padronizações. É necessário que o procedimento descrito nos métodos de análise seja rigorosamente cumprido e as unidades das grandezas de entrada utilizadas nas relações estejam demonstradas de forma clara.

Para identificar as fontes de incerteza é preciso listá-las, não tendo a preocupação de quantificá-las. Para dar início a essa lista utiliza-se a equação de cálculo do mensurando. Todos os parâmetros nesta expressão podem ter uma incerteza associada com o seu valor, mas isso não implica em se limitar às fontes obtidas através da expressão de cálculo; pode haver outros parâmetros que afetem os resultados de medição. Por conta disso, a construção de um diagrama causa e efeito se faz necessária que deve ser construído a partir da equação de cálculo do mensurando. Cada componente da equação de cálculo do mensurando forma uma das ramificações principais do diagrama e, para cada ramificação, acrescentar fatores que contribuem para a incerteza da fonte. As fontes típicas de incerteza são, mas não se limitam à:

- Amostragem: quando faz parte do procedimento, variações aleatórias entre diferentes amostras e qualquer potencial tendência na amostragem dão origem a incertezas que afetam o resultado;
- Condições de armazenamento: se a amostra é armazenada durante algum tempo antes de ser analisada, as condições do armazenamento podem afetar os resultados;
- Preparo das amostras: homogeneização, secagem, extração, contaminação, diluição, pré-concentração, entre outros preparos;
- Calibração dos equipamentos: erros e incertezas oriundas da calibração do equipamento;
- Pureza dos reagentes: qualquer suposição acerca do grau de pureza do reagente introduz um elemento de incerteza;
- Efeitos da matriz da amostra: quando a matriz da amostra é complexa, a recuperação do analito pode ser diferente, introduzindo uma componente da incerteza de medição;
- Efeitos computacionais: arredondamento de números realizado por software, ajuste deficiente em um modelo de calibração;
- Correção de branco: existem incertezas tanto no valor do branco como na adequação da correção do branco;
- Efeitos aleatórios: contribuem para a incerteza em todas as determinações, por isso é fundamental considerá-lo;

Uma vez identificadas, as fontes de incerteza precisam ser quantificadas. As fontes da incerteza, a partir daqui chamadas de componentes, são classificadas como Tipo A e Tipo B em função do tipo de avaliação. A incerteza tipo A é fundamentada em distribuições de freqüência, enquanto que avaliações do Tipo B são fundamentadas em distribuições. Valores pertencentes a esta categoria podem ser obtidos a partir de:

- Dados de medições;
- Experiência ou conhecimento geral do comportamento e propriedades de materiais e instrumentos relevantes;
- Especificações do fabricante;
- Dados provenientes de calibração e de outros certificados;
- Incertezas atribuídas aos dados de referência provenientes de manuais e publicações.

É importante ressaltar que nem todas as componentes terão contribuição significativa na incerteza combinada; as componentes com valor inferior a um terço da maior incerteza, não precisam ser avaliadas em detalhes.

Antes de avançarmos para a terceira etapa, precisamos expressar todas as contribuições das incertezas na forma de incertezas-padrão, isto é, desvios-padrão.

A distribuição normal ocorre sempre para tratamento das componentes Tipo A e para valores que já estão determinados como, por exemplo, aqueles que provém de certificados de calibração. Neste tipo de distribuição há uma faixa e uma tendência central, que faixa é determinada a partir de uma repetição de medições. A Equação 12 utilizada para o cálculo do desvio padrão da média é:

$$s_{(TA)} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (12)$$

Onde: $s_{(TA)}$ = desvio padrão oriunda de componente Tipo A

s = desvio padrão das medições repetidas

n = número total de repetições

Quando a componente é classificada como Tipo B, esta já pode estar expressa em termos de desvio padrão, mas quando se apresenta um intervalo de confiança com um nível de confiança (na forma de $\pm a$ a p%) utiliza-se para calcular o desvio padrão o quociente de a pela percentagem de pontos da distribuição normal, no nível de confiança aplicado.

Se os limites de $\pm a$ são dados sem nível de confiança e há razão para esperar valores extremos, isto é, todos os valores, inclusive os valores extremos, possuem a mesma probabilidade, assume-se uma distribuição retangular cujo valor do desvio padrão é dado pela Equação 13:

$$s_{(DT)} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (13)$$

Onde: $s_{(DT)}$ = desvio padrão da componente Tipo B, cuja distribuição é retangular
 a = limites estudados

Agora, se os limites de $\pm a$ são dados sem nível de confiança e há não razão para esperar valores extremos, isto é, existe uma tendência a um valor central e probabilidade próxima aos limites, assume-se uma distribuição triangular cujo valor do desvio padrão é dado pela Equação 14:

$$s_{(DR)} = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (14)$$

Onde: $s_{(DR)}$ = desvio padrão da componente Tipo B, cuja distribuição é triangular
 a = limites estudados

A terceira etapa é calcular as incertezas combinadas, que pode ser feita pelo método das Derivadas Parciais, descrito no ISO/GUM e o método das Incertezas Absolutas e Relativas, método adaptado do ISO/GUM pela EURACHEM para ensaios químicos.

Para o método das incertezas relativas e absolutas é utilizada uma das seguintes apresentadas no Quadro 7:

Quadro 7: Equações utilizadas para o cálculo da incerteza pelo método das incertezas relativas e absolutas

Tipo de função	Incerteza Padrão combinada
$y = ax_1 + bx_2 + \dots$	$uc(y) = \sqrt{u_{x_1}^2 + u_{x_2}^2 + \dots}$
$y = \frac{ax_1 \times bx_2}{cx_3 \times \dots \times zx_n}$	$uc(y) = y \sqrt{\left(\frac{u_{x_1}}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u_{x_2}}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{u_{x_3}}{x_3}\right)^2 + \dots + \left(\frac{u_{x_n}}{x_n}\right)^2}$

O método das derivadas parciais utiliza-se a Equação 15

$$u(c) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2} \times u^2(x_i) \quad (15)$$

Onde: $u(c)$ = incerteza combinada

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} = C_i \text{ - derivada parcial da função } y \text{ em relação a grandeza de}$$

entrada de x_i

$$u(x_i) = \text{incerteza padrão d grandeza de entrada estimada } x_i$$

E, por fim, para análises químicas, adota-se o fator de abrangência igual a 2 (dois), para um nível de confiança de 95,45%. Tendo o fator de abrangência determinado, calcula-se a incerteza Expandida de acordo com a Equação 16:

$$U = k \times u(c) \quad (16)$$

Onde: $u(c)$ = incerteza combinada

k = Fator de abrangência

U = incerteza expandida

5 RESULTADOS – CRITÉRIOS PARA GARANTIR A CONFIABILIDADE METROLÓGICA DOS RESULTADOS DE DQO

De acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 (ABNT, 2005), os fatores que determinam a confiabilidade metrológica dos resultados emitidos por laboratórios são: fatores humanos, acomodações e condições ambientais, equipamentos, rastreabilidade da medição, seleção da metodologia, validação de métodos, amostragem e manuseio das amostras.

5.1 Panorama da acreditação de laboratórios ambientais no Brasil

Até 2012, 198 laboratórios ambientais procuraram se adequar à ABNT NBR ISO/IEC 17025. Geograficamente os laboratórios estão distribuídos como apresentado na Figura 7.

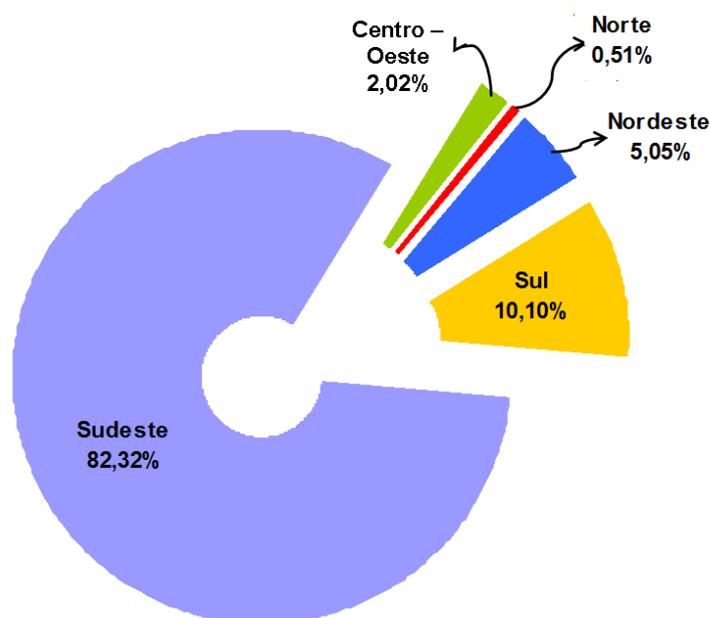


Figura 7 – Distribuição dos Laboratórios Acreditados por Região

Fonte: www.inmetro.gov.br - último acesso novembro de 2012

Na região Norte existe somente 01 laboratório acreditado, localizado no estado do Pará; 03 laboratórios acreditados na região Centro-Oeste: 01 em Mato Grosso, 01 no Mato Grosso do Sul e 01 em Goiás. Os laboratórios acreditados nas

regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste estão distribuídos conforme a Figura 8, 9 e 10, respectivamente.

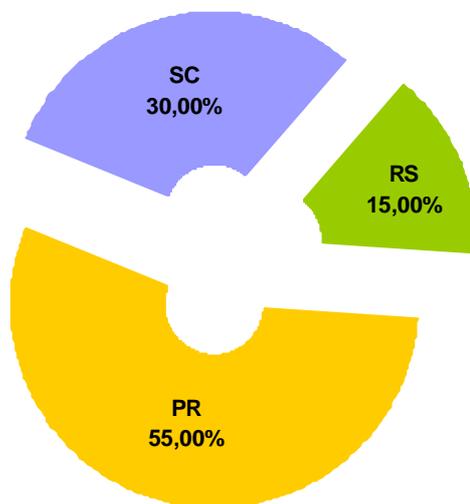


Figura 8 – Distribuição de laboratórios acreditados na região Sul

Fonte: www.inmetro.gov.br - último acesso janeiro de 2013

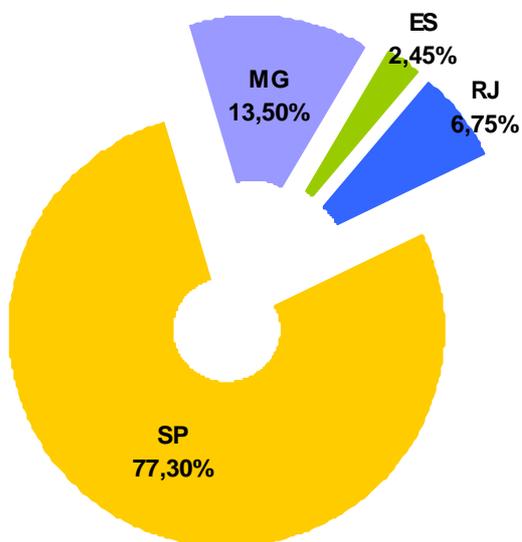


Figura 9 – Distribuição de laboratórios acreditados na região Sudeste

Fonte: www.inmetro.gov.br - último acesso janeiro de 2013

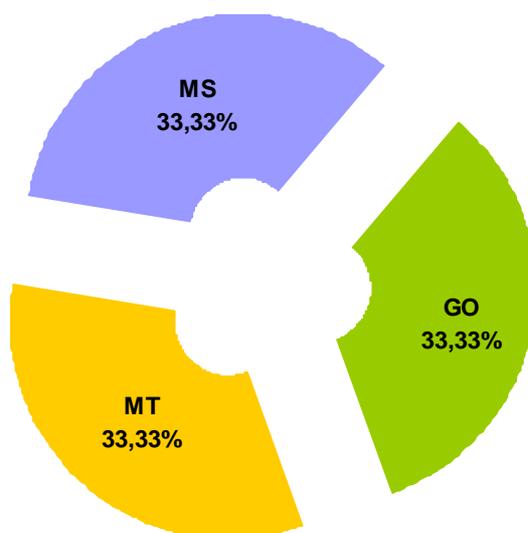


Figura 10 – Distribuição de laboratórios acreditados na região Centro-Oeste

Fonte: www.inmetro.gov.br - último acesso janeiro de 2013

Nos últimos 10 anos, o aumento do número de creditações no Brasil ocorreu conforme apresentado na Figura 11:

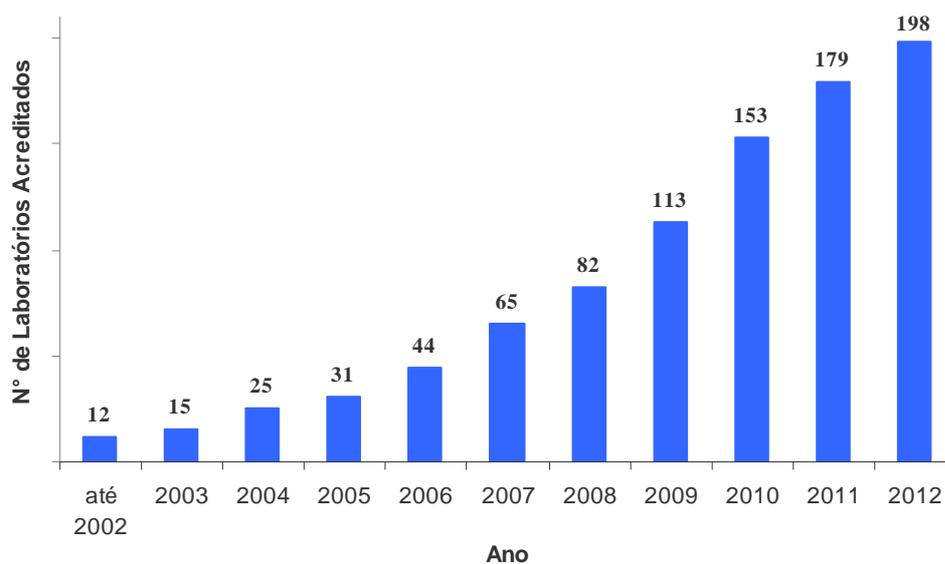


Figura 11 – Evolução da Acreditação dos laboratórios ambientais Brasileiros

Fonte: site INMETRO

Houve um aumento significativo no número de creditações à medida que legislações vão sendo publicadas, tanto no âmbito estadual quanto no federal. Esse aumento se deve ao fato de que uma das formas de credenciamento de laboratórios comerciais em vários estados da Federação é pertencer à Rede Brasileira de Laboratórios (RBLE).

Analisando a Figura 10, de 2006 para 2009, houve um aumento de 156% no número de creditações concedidas. Esse fenômeno se deve ao fato da CETESB exigir que os relatórios de ensaio, submetidos aos órgãos integrantes do SEQUA, sejam oriundos de laboratório pertencentes à RBLE, isto é, que os laboratórios sejam acreditados.

Na outra ponta encontram-se os laboratórios de pesquisa universitários, que possuem características particulares devido a sua essência em se dedicar à pesquisa e a atividade de ensino. Essas peculiaridades dificultam a implantação de sistemas de gestão baseados na ABNT NBR ISO/IEC 17025, pois há limitações no tocante a (AGUIAR, *et.al*, 2003):

- Recursos para aquisição de padrões de referência,
- Calibrações e equipamentos;
- Não há um controle de acesso de estudantes, pesquisadores e outros às dependências do laboratório,
- Manuseio de equipamentos calibrados e controlados por pessoas não autorizadas;
- Falta de capacitação daqueles que realizam os ensaios em sistema de gestão da qualidade.

Para verificar o que foi dito por Aguiar (2003), foram analisados 119 artigos da área ambiental com o objetivo de detectar os 10 (dez) requisitos técnicos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005. A Figura 12 resume o resultado encontrado:

Aqueles que deixaram explícito que, durante a execução dos ensaios, foram feitos ensaios de brancos, duplicatas e triplicatas fazem parte dos 37% dos que atendem ao item “Garantia da Qualidade”.

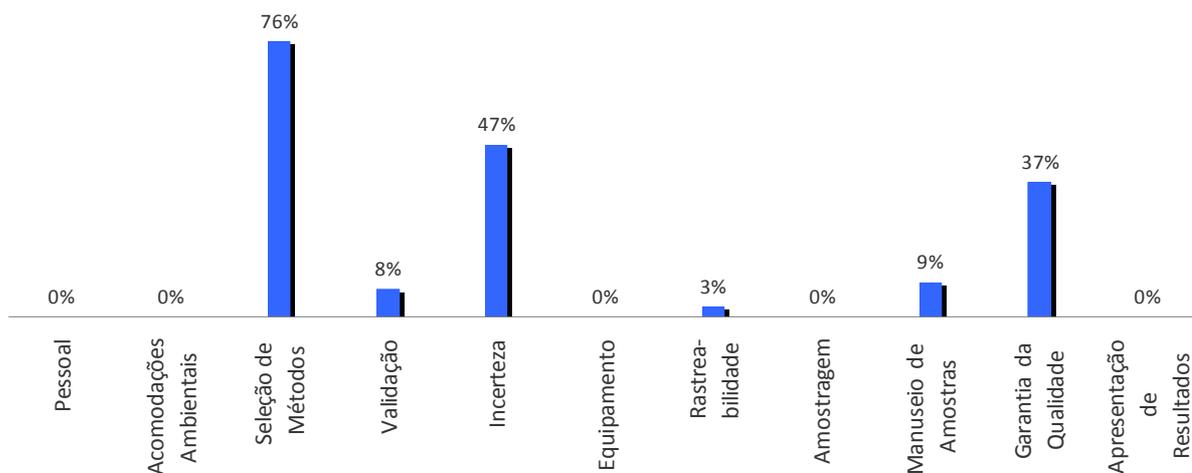


Figura 12 – Requisitos Técnicos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 abordados em artigos acadêmicos da área ambiental

Quando os resultados analíticos eram apresentados na forma de intervalo, estes foram incluídos nos 47% dos artigos que possuem incerteza de medição. Para detectarmos os itens validação, rastreabilidade e manuseio de itens, era necessário estar claro no texto do artigo que o laboratório realizava tais atividades.

A porcentagem encontrada do item “Seleção de Método” se apresentou elevada por que é senso comum, no meio acadêmico, definir ou descrever a metodologia na qual os ensaios são realizados.

Vale ressaltar que apesar dos requisitos “Pessoal”, “Acomodações Ambientais”, “Equipamentos”, “Amostragem” e “Apresentação de resultados” não serem citados nos artigos, não significa que eles não sejam praticados pelos laboratórios.

Assim, verifica-se que muitos laboratórios de ensino/pesquisa não têm plenas condições de seguir completamente os requisitos técnicos da ABNT NBR ISO 17025. No entanto, o laboratório deve implementar prioritariamente os requisitos “Validação”, “Incerteza de Medição”, “Garantia da Qualidade” e, principalmente, “Rastreabilidade” para demonstrar que é competente para realizar os ensaios e gerar resultados fidedignos.

5.2 Métodos utilizados para determinação da DQO pelos laboratórios acreditados

Por conta dos 76% de artigos que atenderam ao requisito “Seleção de Métodos”, foi feito um levantamento nos escopos de acreditação dos laboratórios ambientais e notou-se que as metodologias mais utilizadas para determinação de DQO foram as descritas no *Standard Methods* (APHA, 2005) – método 5220 B, C e D. As outras metodologias encontradas, agrupadas como “outros”, são: ASTM D 1252/2006 – Método A; ABNT NBR 10357:2008; HACH 10211, HACH 8000; ISO 15705 e métodos próprios desenvolvidos pelos laboratórios. A Figura 13 ilustra a distribuição dos métodos mencionados nos escopos dos laboratórios acreditados:

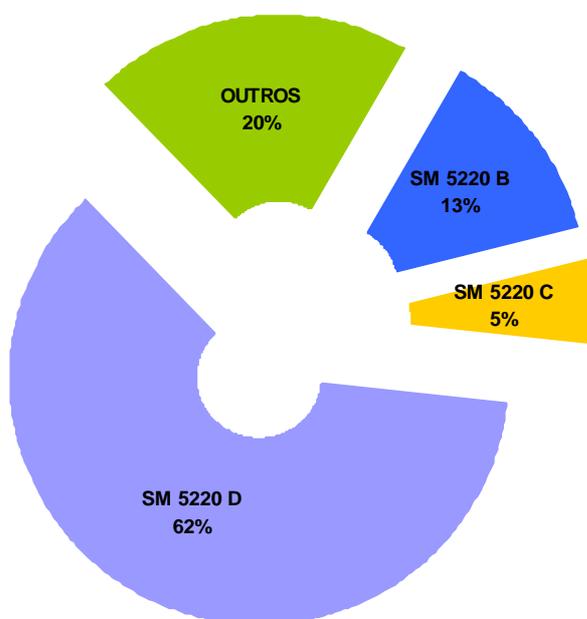


Figura 13 – Quantitativo da distribuição dos métodos de DQO declarados por laboratórios acreditados

Fonte: www.inmetro.gov.br - último acesso janeiro de 2013

Observa-se que os métodos mais utilizados são aqueles descritos no *Standard Methods* (APHA, 2005) nos métodos 5220 B (método titulométrico) e 5220 D (método colorimétrico).

Dentre essas duas metodologias verifica-se que o método colorimétrico é o mais executado nos laboratórios acreditados, por conta das vantagens que este

método tem frente ao método titulométrico. Essas vantagens estão descritas no Capítulo 3 desse trabalho.

Juntamente com as metodologias de determinação de DQO, foram compilados os limites de quantificação e faixas de trabalho dos dois métodos a fim de compará-las com o que está descrito nos métodos 5220 B e 5220 D e verificar se o limite de quantificação encontra no Laboratório de Engenharia Sanitária (LES/UERJ) está harmonizado com os limites de quantificação declarados pelos laboratórios acreditados.

A Figura 14 ilustra o quantitativo dos limites de quantificação referentes aos métodos 5220 B, 5200C e 5200 D descritos no *Standard Methods* (APHA, 2005):

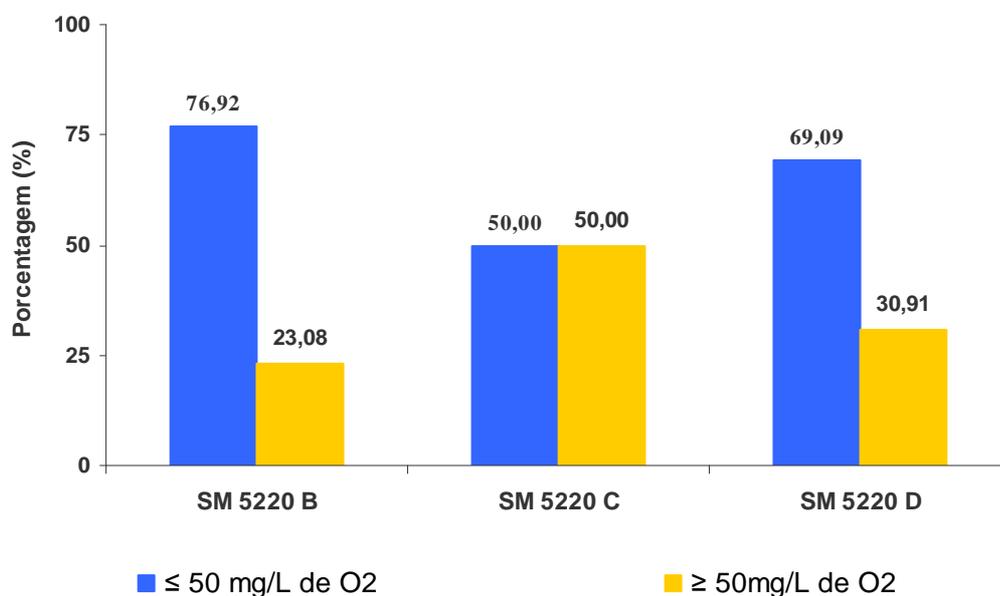


Figura 14 – Laboratórios acreditados com limites de Quantificação superior e inferior a 50 mg/L de O₂

Fonte: www.inmetro.gov.br - último acesso janeiro de 2013

Notou-se que os limites de quantificação declarados nos escopos de acreditação dos laboratórios que praticam as metodologias SM 5220 B, C e D variam entre “zero” e 110,1 mg/L de O₂. Isso chama a atenção, pois as metodologias declaram que são aplicáveis para concentrações superiores a 50 mg/L de O₂. Quando o laboratório utiliza a metodologia 5220 C para quantificar concentrações inferiores a 50 mg/L de O₂, o próprio *Standard Methods* propõe um

método alternativo, mas que possui uma precisão inferior ao que quantifica amostras com concentrações maiores que 50 mg/L de O₂.

Diante da amplitude de limites de quantificação encontrados, foi investigado se é possível ter essa amplitude, validando os métodos 5220 B e 5220 D, descritos no *Standard Methods* (APHA, 2005).

5.3 Validação dos métodos descritos no *Standard Methods* 5220 B e 5220 D

Os parâmetros para esta validação são: precisão, seletividade, tendência / recuperação, sensibilidade, linearidade, faixa de trabalho e a precisão intermediária.

Com os parâmetros de desempenho definidos, todas as vidrarias e a balança analítica foram calibradas em laboratórios pertencentes à Rede Brasileira de Calibração (RBC). O dicromato de potássio utilizado no método titulométrico é um material de referência secundário rastreável ao material de referência padrão do NIST e o padrão utilizado para a elaboração das soluções padrão é um padrão rastreável.

Essas definições são importantes uma vez que se provê a rastreabilidade metrológica das medições, precursora da confiabilidade das medições realizadas pelo laboratório.

5.3.1 Determinação dos Limites de Quantificação e Detecção para o método 5220 B e D descritos pelo *Standard Methods* (APHA, 2005)

Os limites de detecção e quantificação serão determinados para que sejam comparados àqueles declarados nos escopos de acreditação dos laboratórios acreditados e para que os laboratórios sejam capazes de atender aos requisitos do cliente, isto é, determinar os limites de detecção e quantificação é uma estratégia comercial do laboratório.

Os resultados obtidos analisando as soluções, para o método 5220 B, descrito no *Standard Methods* (APHA, 2005) estão compilados na Figura 15.

Observando os resultados expostos na Figura 15, nota-se que o coeficiente de variação decresceu conforme as concentrações de DQO foram aumentando.

Quando evoluímos de 40 mg/L de O₂ para 50 mg/L de O₂, observa-se uma variação no coeficiente de variação de 14,35%, sendo a maior observada entre toda a faixa de estudo.

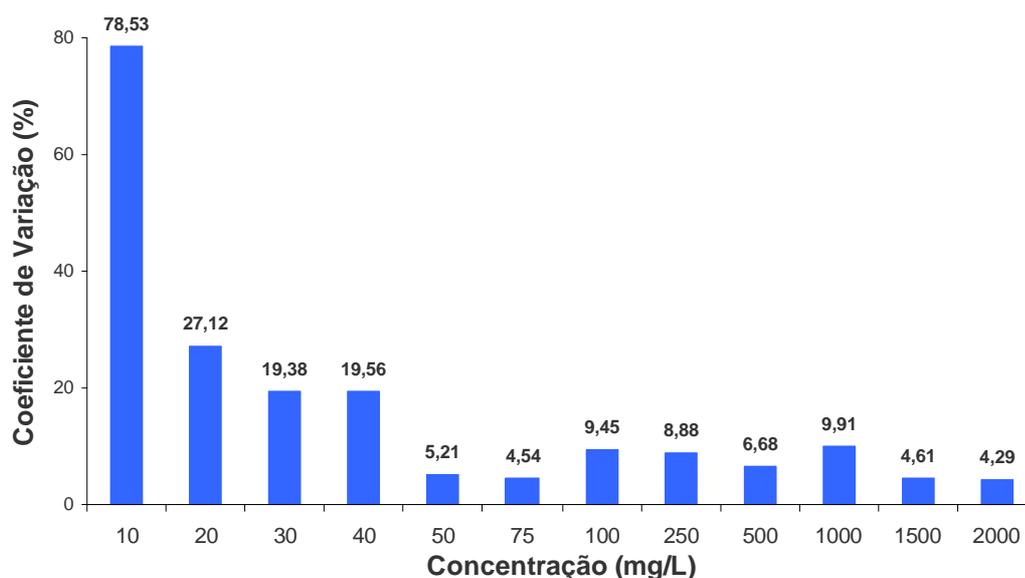


Figura 15 – Coeficiente de Variação referente ao método 5220B do *Standard Methods* (APHA, 2005) - Método Titulométrico

Da concentração de 50 mg/L de O₂ até 2000 mg/L de O₂ a variação dos resultados é de 5,62%, isto é, a partir da concentração de 50 mg/L de O₂ a dispersão permanece constante em relação a faixa entre 10 mg/L de O₂ e 50 mg/L de O₂. Podemos, então, admitir que o limite de quantificação da Determinação de DQO por refluxo aberto, executada no LES, é de 50 mg/L de O₂

Já para a metodologia colorimétrica os resultados obtidos estão expostos nas Figuras 16 e 17. Vale ressaltar que o *Standard Methods* (APHA, 2005) propõe um método alternativo para determinação de DQO abaixo de 50 mg/L de O₂, onde a diferença da metodologia clássica é que a concentração da solução padrão de dicromato de potássio é 10 (dez) vezes menor daquela utilizada na metodologia clássica.

Da mesma forma que na no método titulométrico (5220 B do *Standard Methods* - APHA, 2005), também se observa, na Figura 15 e 16, que o coeficiente de variação decresceu conforme as concentrações de DQO foram aumentando.

Quando passamos da concentração 75 mg/L de O₂ para 100 mg/L de O₂, observa-se uma variação no coeficiente de variação de 21,95% sendo a maior observada entre toda a faixa de estudo. A partir de 100 mg/L, a variação dos coeficientes de variação foi de 10,71%

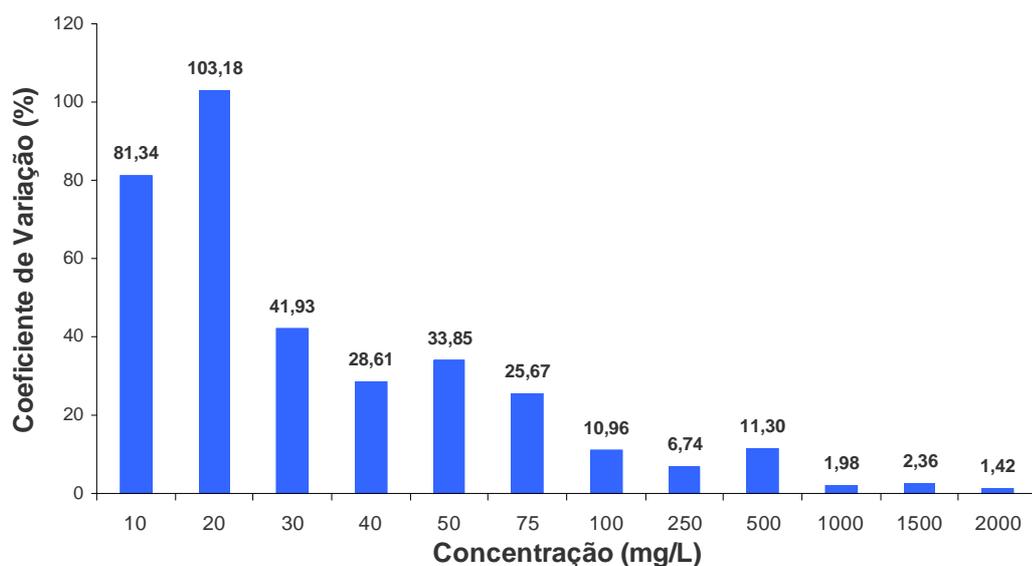


Figura 16 – Coeficiente de Variação referente método 5220B do *Standard Methods* - Método Colorimétrico – Método Clássico

Já na Figura 17, a maior variação de coeficiente de variação encontrada foi de 82,88%, indo de 20 mg/L de O₂ para 30 mg/L de O₂, sendo a variação do coeficiente de variação da concentração de 30 mg/L de O₂ até a de 100 mg/L de O₂ foi de 25,34%

Assim sendo, pode-se admitir que o limite de quantificação da Determinação de DQO por refluxo fechado é de 30 mg/L de O₂.

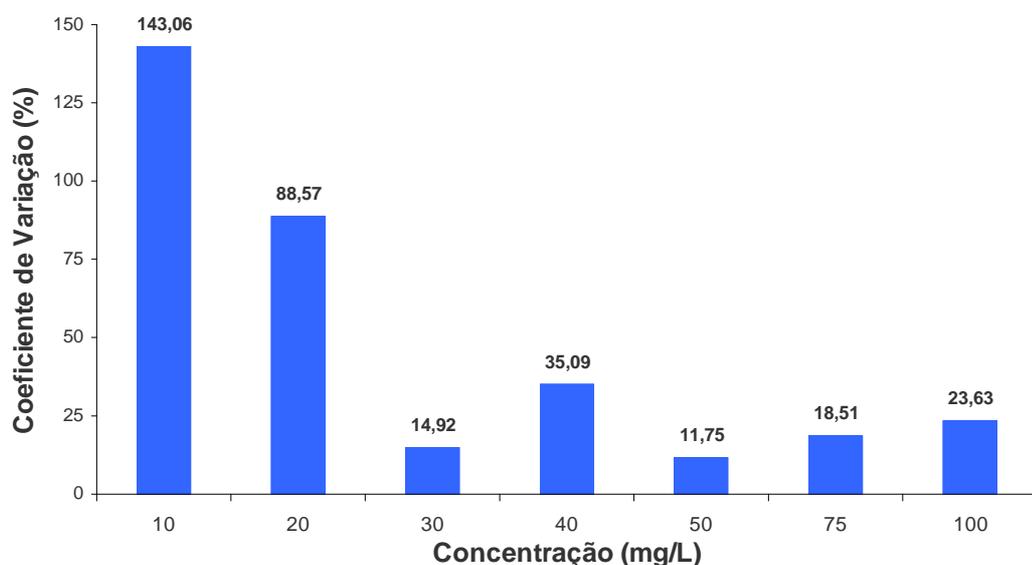


Figura 17 – Coeficiente de Variação referente método 5220B do *Standard Methods* - Metodologia Colorimétrica – Método Alternativo

5.3.2 Determinação da Linearidade para o método 5220 D e da Faixa de trabalho para o método 5220 B e D descritos pelo Standard Methods (APHA, 2005)

Para determinar a linearidade e a faixa de trabalho foram analisadas as concentrações a partir do limite de quantificação determinados no item 5.3.2.

Os resultados encontrados estão compilados nas tabelas 2 e 3:

Tabela 2 – Dados Brutos – Absorvâncias – Método 5220D – Método Alternativo

Concentração (mg/L)	0	30	40	50	75	100
Unidades de absorvância	0,006	0,020	0,020	0,027	0,033	0,039
	0,006	0,022	0,021	0,027	0,035	0,044
	0,008	0,018	0,022	0,027	0,035	0,044
	0,009	0,024	0,024	0,029	0,035	0,044
	0,011	0,021	0,024	0,029	0,037	0,048
	0,012	0,021	0,024	0,03	0,038	0,049
	0,013	0,021	0,033	0,032	0,046	0,064
		0,022	0,035	0,033	0,047	0,064

Tabela 3 – Dados Brutos – Absorvâncias – Método 5220D – Método Clássico

Concentração (mg/L)	100	250	500	1000	1500	2000
Unidades de absorvância	0,049	0,076	0,138	0,288	0,423	0,57
	0,051	0,085	0,127	0,289	0,432	0,572
	0,051	0,086	0,164	0,279	0,434	0,573
	0,055	0,079	0,141	0,283	0,453	0,569
	0,056	0,079	0,129	0,293	0,43	0,549
	0,057	0,077	0,144	0,289	0,44	0,571
	0,057	0,082	0,151	0,289	0,439	0,569
	0,062	0,076	0,158	0,278	0,423	0,572

O resultado da verificação da homocedacidade está compilado na Tabela 4

Tabela 4 – Verificação da Homocedacidade das curvas analíticas

	Método Clássico	Método Alternativo
$C_{\text{calculado}}$	0,2140	0,3535
C_{tabelado}	0,3980	0,3980
Conclusão	Homocedástico	Homocedástico

Sendo os dados homocedásticos, foram traçadas as curvas analíticas utilizando-se o método dos mínimos quadrados, com todas as absorvâncias medidas e não com a média das mesmas. As curvas analíticas resultantes são apresentadas nas Figuras 18 e 19:

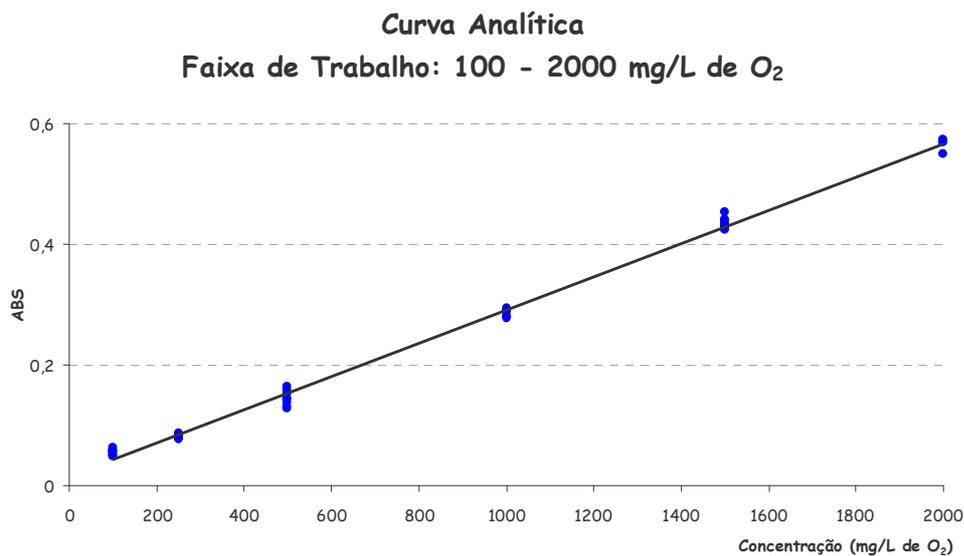


Figura 18 – Curva Analítica para o Método Clássico

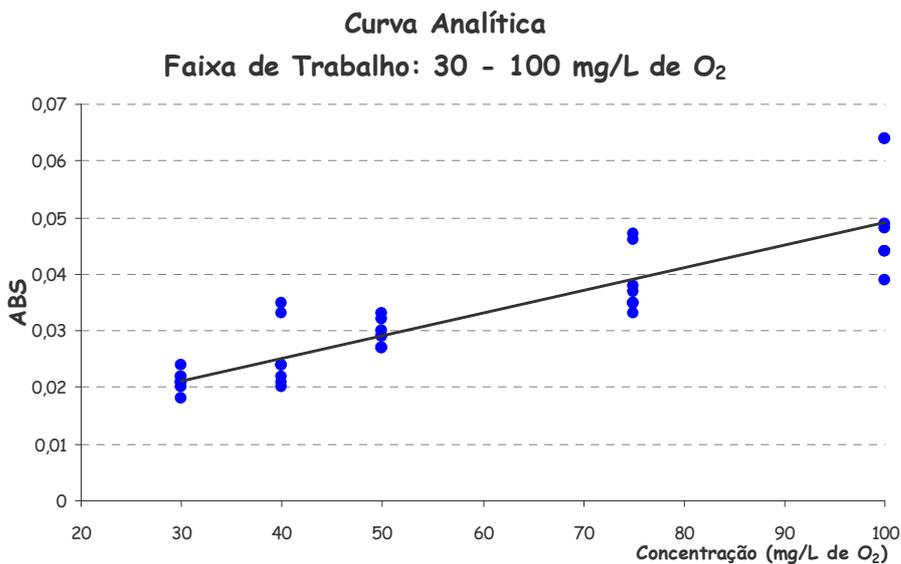


Figura 19 – Curva Analítica para o Método Alternativo

Nas Figuras 20 e 21 estão plotados os resíduos das absorvâncias encontradas.

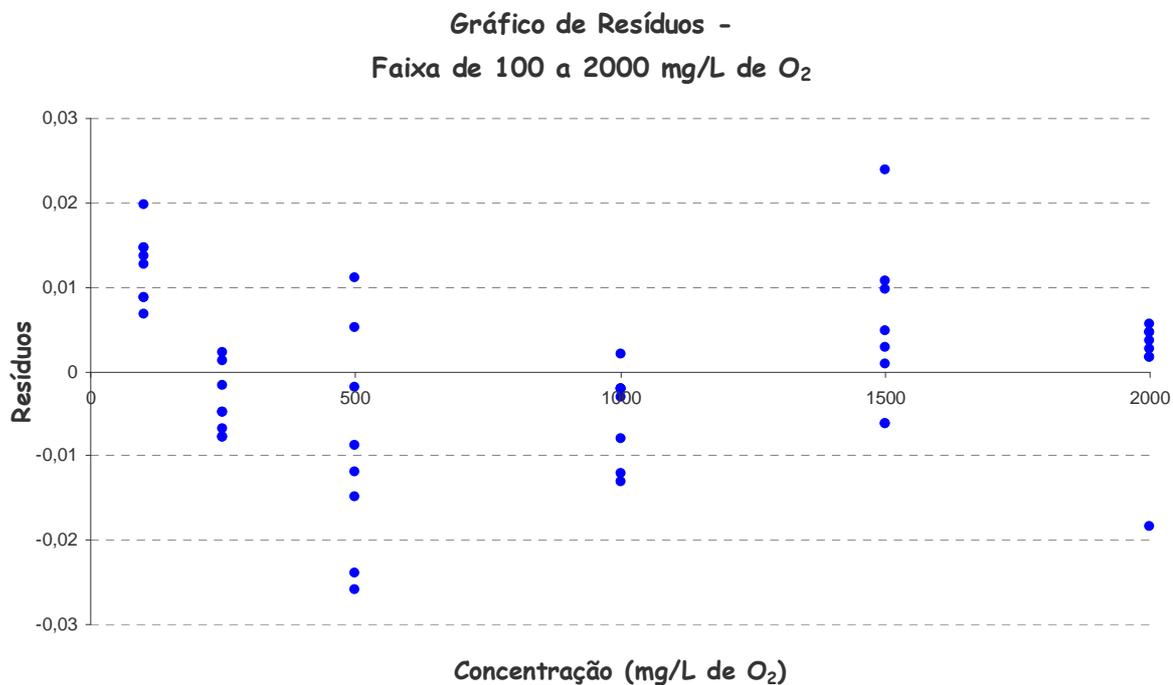


Figura 20 – Gráfico de resíduos – Método Clássico

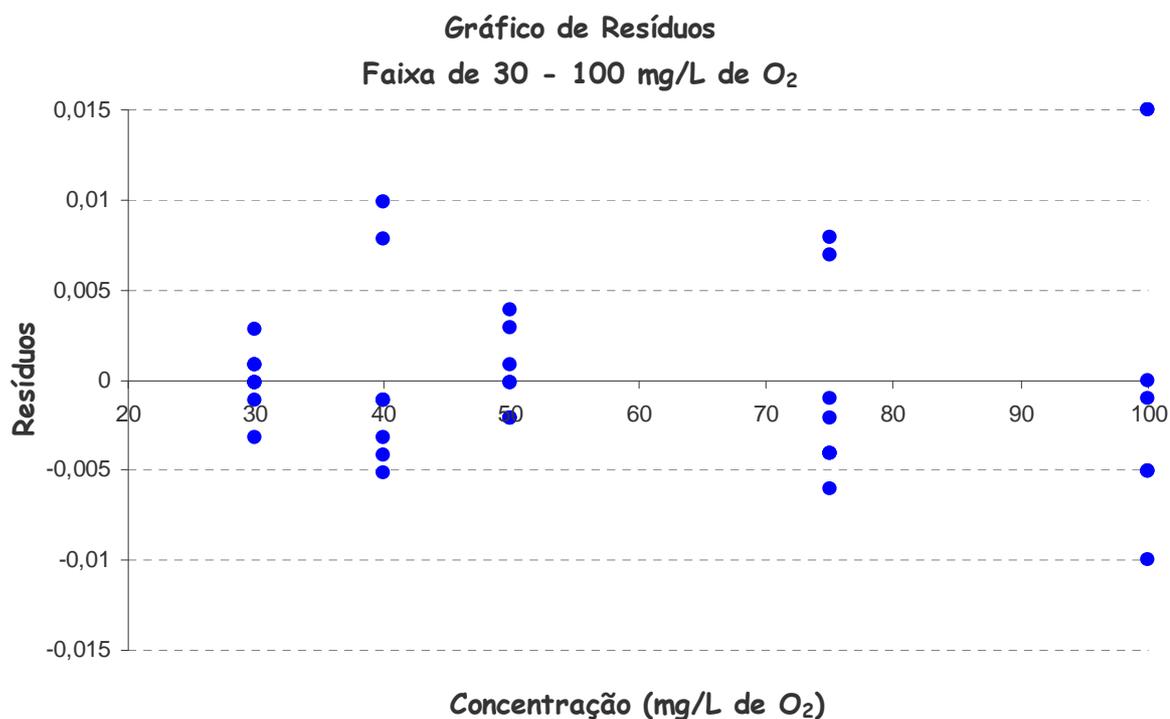


Figura 21 – Gráfico de resíduos – Método Alternativo

A análise do gráfico de resíduos permite observar o comportamento das variâncias em uma curva analítica com o aumento da concentração. Podemos concluir que o comportamento das variâncias é homocedástico, confirmando a previsão obtida pelo teste de Cochran (GUARIEIRO *et al.*,2008)

Finalizando foi realizada a análise da variância dos dados utilizando o programa Excell para a análise dos dados. Nas Tabelas 5 a 10 estão o resumo dos resultados:

Tabela 5 – Estatística da regressão – Método Clássico

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,998499
R-Quadrado	0,997
R-quadrado ajustado	0,996935
Erro padrão	0,010573
Observações	48

Tabela 6 – ANOVA do Método Clássico

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	1,709255	1,709255	15288,75	1,1E-59
Resíduo	46	0,005143	0,000112		
Total	47	1,714397			

Tabela 7 – Coeficientes da curva analítica – Método Clássico

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,014969	0,002509	5,966527	3,25E-07	0,009919	0,020019	0,009919	0,020019
Variável X 1	0,000276	2,23E-06	123,6477	1,1E-59	0,000272	0,000281	0,000272	0,000281

Tabela 8 – Estatística da regressão – Método Alternativo

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,887486271
R-Quadrado	0,787631882
R-quadrado ajustado	0,782043247
Erro padrão	0,00538895
Observações	40

Tabela 9 – ANOVA do Método Alternativo

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,004093	0,004093	140,9346	2,36E-14
Resíduo	38	0,001104	2,9E-05		
Total	39	0,005196			

Tabela 10 – Coeficientes da curva analítica – Método Alternativo

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,009182453	0,002156	4,258097	0,00013	0,004817	0,013548	0,004817	0,013548
Variável X 1	0,000398602	3,36E-05	11,87159	2,36E-14	0,000331	0,000467	0,000331	0,000467

O método clássico mostrou-se linear para a faixa de trabalho de 100 – 2000 mg/L de O₂ e a faixa linear do método alternativo vai de 30 – 100 mg/L de O₂.

Com a análise dos resultados, obtidos através do método dos mínimos quadráticos, verificou-se que os métodos, tanto clássico quanto alternativo, apresentaram uma variância homocedástica isto significa que a dispersão das medidas é independente do valor da concentração.

Constatada a homocedasticidade dos métodos, analisa-se o coeficiente de correlação que, permite uma estimativa da qualidade da curva analítica obtida. Quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados (GUIMARAES, et ali, 2010).

Os coeficientes de correlação encontrados para o método clássico foi de 0,9975 e para o método alternativo foi de 0,8647. Nessa primeira análise, constata-se que o método clássico possui uma boa linearidade, ao contrário do método alternativo, mas essa falta de precisão é prevista no *Standard Methods* (APHA, 2005)

Avaliando os coeficientes lineares, que se estiver próximo a zero, o sistema analítico está livre de tendências (GUIMARAES, et al, 2010), observa-se que para o método clássico obteve-se o coeficiente linear de $1,466 \times 10^{-2}$. Esse valor não está tão próximo a zero, indicando que a metodologia possui tendências, a mesma análise aplica-se ao método alternativo que apresentou coeficiente linear no valor de $9,237 \times 10^{-3}$. Nesse caso, o laboratório deve adotar controles da qualidade para

acertar essa tendência, como por exemplo, analisar um material de referência certificado junto com as amostras.

O controle da qualidade mais apropriado para esse caso é a análise de padrões de referência certificados juntamente com as amostras. Após o processo analítico, calcula-se o erro e aplica a correção às amostras, além de analisar a amostra controle destinada ao controle do processo analítico. O resultado da amostra controle é plotado em um gráfico de controle (equivalente aos das Figuras 25 a 27).

Tanto a faixa de trabalho e a linearidade dos métodos são ratificadas pela análise dos gráficos de resíduo da regressão, que em ambos os métodos, apresentam uma distribuição aleatória em torno do zero.

5.3.3 Determinação da Seletividade para os métodos 5220 B e D descritos pelo Standard Methods (APHA, 2005)

O efeito matriz foi avaliado em três matrizes ambientais: chorume bruto, chorume após o tratamento biológico e um efluente industrial. A escolha dessas matrizes se deu por serem as mais analisadas no LES/UERJ.

Por serem matrizes que apresentam uma concentração de DQO que ultrapassa a faixa linear do método, estas foram diluídas 20, 10 e 5 vezes, respectivamente. As curvas analíticas resultantes estão nas Figuras 22 a 24.

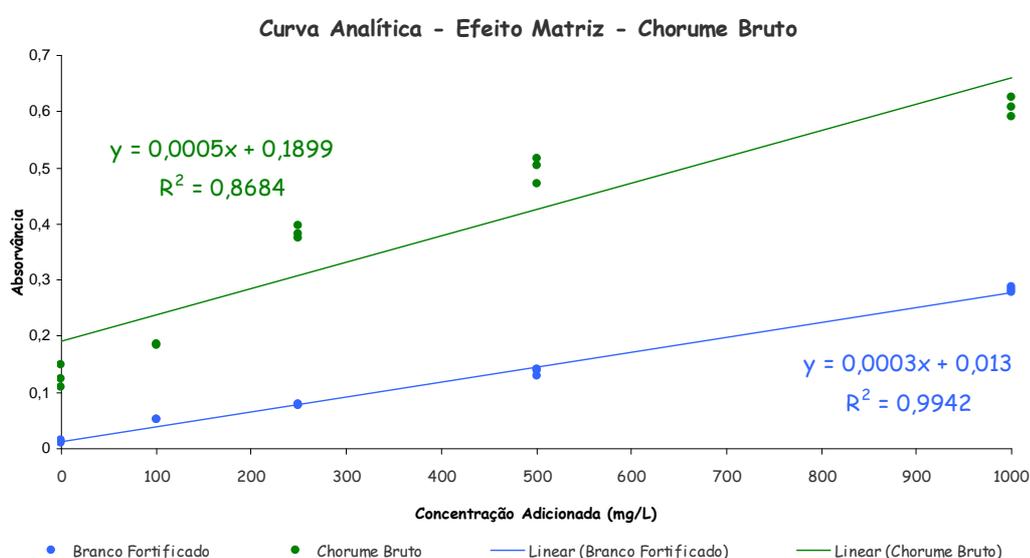


Figura 22 – Curva Analítica – Efeito Matriz – Chorume Bruto

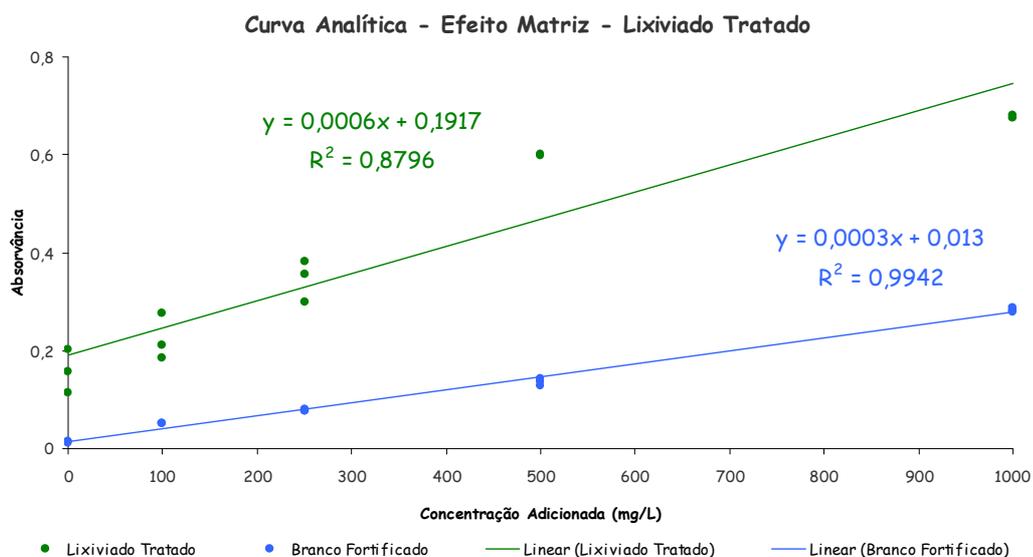


Figura 23 – Curva Analítica – Efeito Matriz – Chorume Tratado

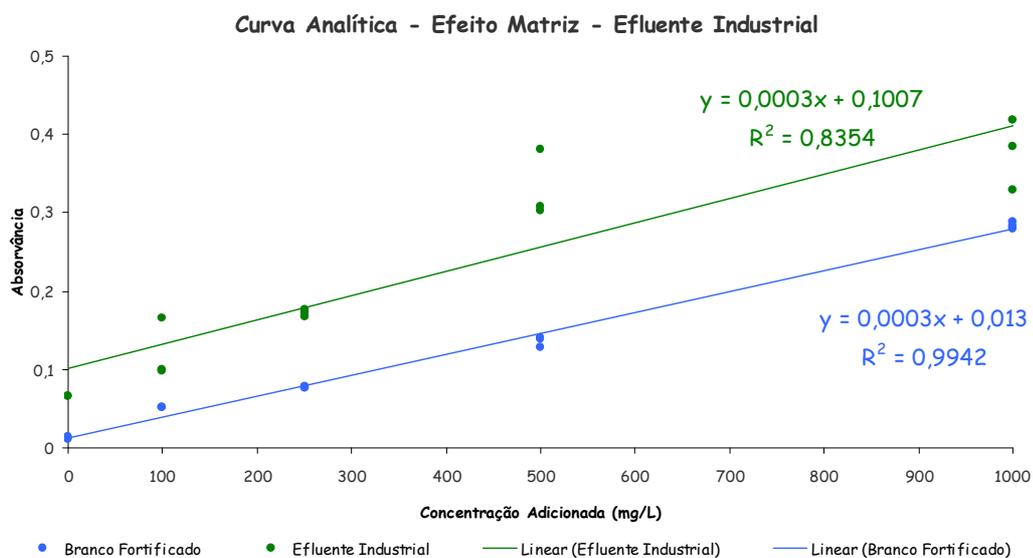


Figura 24 – Curva Analítica – Efeito Matriz – Efluente Industrial

Perante as Figuras 21, 22 e 23, determinou-se os dados para o cálculo do Teste F e do t student (Equação 8) e os resultados obtidos estão na Tabela 12:

Tabela 11 – Resultados da estatística para o efeito matriz

	Chorume Bruto	Chorume Tratado	Efluente Industrial
F calculado	$8,77 \times 10^{-4}$	$2,44 \times 10^{-4}$	$5,02 \times 10^{-4}$
F tabelado	2,623	2,676	2,647
t calculado	3,932	1,606	0,5097
t tabelado	2,195	2,231	2,195

Como verificamos na Tabela 11, o $F_{\text{calculado}}$ é menor que o F_{tabelado} , mostrando que as matrizes utilizadas nesse estudo não possuem efeito significativo na precisão do método, lembrando que houve diluição nas mesmas. Quando o t Student é avaliado, percebe-se que para o chorume tratado e o efluente industrial o efeito das matrizes não foi significativo.

Entretanto, no chorume bruto, o $t_{\text{calculado}}$ é maior que o t_{tabelado} , mostrando que, mesmo diluído 20 vezes, a matriz interfere no resultado final. Nesse caso, para minimizar os erros decorrentes do efeito matriz, torna-se de grande valia a construção de curvas analíticas com adição padrão.

5.3.4 Comparação da Exatidão e Precisão entre o Método Colorimétrico e o Método Titulométrico

A exatidão e a precisão foram calculadas através dos erros relativos e coeficientes de variação cujos resultados estão reunidos na Tabela 12.

De acordo como apresentado na Tabela 12, verifica-se que o método titulométrico possui erros relativos significativos, variando de 0,6% a -62,6%. Esse fato indica que o método possui erros sistemáticos que devem ser corrigidos. O erro sistemático é aquele ocorre de acordo com uma lei e numa direção definida, em todas as medições efetuadas, indicando uma tendência no processo analítico, podendo ser corrigido e o erro aleatório, ao contrário do erro sistemático, não segue uma lei definida.

O método colorimétrico, tanto para o método alternativo, quanto para o método clássico, apresentaram erros relativos menores que comparados com o método titulométrico, entre 0% e 6,5%.

Tabela 12 – Resultado dos Erros Relativos e Coeficientes de Variação dos métodos 5220 B e 5220 D descritos no *Standard Methods*

Método Titulométrico			Método Colorimétrico Método Alternativo			Método Colorimétrico Método Clássico		
Conc. Nominal (mg/L)	Erro Relativo (%)	CV (%)	Conc. Nominal (mg/L)	Erro Relativo (%)	CV (%)	Conc. Nominal (mg/L)	Erro Relativo (%)	CV (%)
30	-45,1	19,4	30	-0,431	14,9	---	---	---
40	0,650	19,6	40	2,088	35,1	---	---	---
50	-8,74	5,21	50	1,66	11,7	---	---	---
75	-15,8	4,95	75	-1,26	18,5	---	---	---
100	-29,0	9,45	100	3,08	23,6	100	45,0	11,0
250	-46,2	8,88	---	---	---	250	-5,43	5,38
500	-49,8	6,68	---	---	---	500	-6,40	9,40
1000	-51,9	9,91	---	---	---	1000	-1,81	1,98
1500	-60,3	4,61	---	---	---	1500	1,22	2,36
2000	-62,6	4,29	---	---	---	2000	0,139	1,42

Tabela 13 – Resultado dos $t_{\text{calculado}}$

Método Titulométrico		Método Colorimétrico - Método Alternativo		Método Colorimétrico - Método Clássico	
Conc. Nominal (mg/L)	$t_{\text{calculado}}$	Conc. Nominal (mg/L)	$t_{\text{calculado}}$	Conc. Nominal (mg/L)	$t_{\text{calculado}}$
30	12,00	30	0,0822	---	---
100	12,2	100	0,357	100	8,31
2000	110	---	---	2000	0,276

Onde: $t_{8;95,45\%} = 2,43$

Se $t_{\text{calculado}}$ for menor que o t_{tabelado} indica que o método é exato e fica evidente, através da análise da Tabela 13, que o método colorimétrico é mais exato que o método titulométrico.

Ainda dentro do método colorimétrico, as concentrações em torno de 100 mg/L de O_2 devem ser quantificadas pelo método alternativo por este ser mais exato, nessa faixa, que o método clássico, de acordo com o demonstrado na Tabela 13. Recomenda-se que as amostras sejam diluídas por um fator adequado quando as amostras apresentarem valores de DQO em torno de 100 mg/L de O_2 .

O laboratório que optar por realizar suas determinações de DQO pelo método titulométrico deve sempre analisar um material de referencia certificado juntamente

com as amostras analisadas para sempre corrigir a tendência do método e comprovar essa prática com em ensaios de proficiência.

Os resultados apresentados na Tabela 13 apontam que os métodos estudados são precisos.

Tabela 14 – Resultado dos $F_{\text{calculado}}$

<i>Método Titulométrico</i> X		<i>Método Titulométrico</i> X	
<i>Método Colorimétrico – Método Alternativo</i>		<i>Método Colorimétrico – Método Alternativo</i>	
<i>Concentração. Nominal (mg/L de O₂)</i>	$F_{\text{calculado}}$	<i>Concentração. Nominal (mg/L de O₂)</i>	$F_{\text{calculado}}$
30	1,95	250	1,41
40	3,31	1500	1,70
---	---	2000	1,27

Onde: $F_{8;95,45\%} = 3,95$

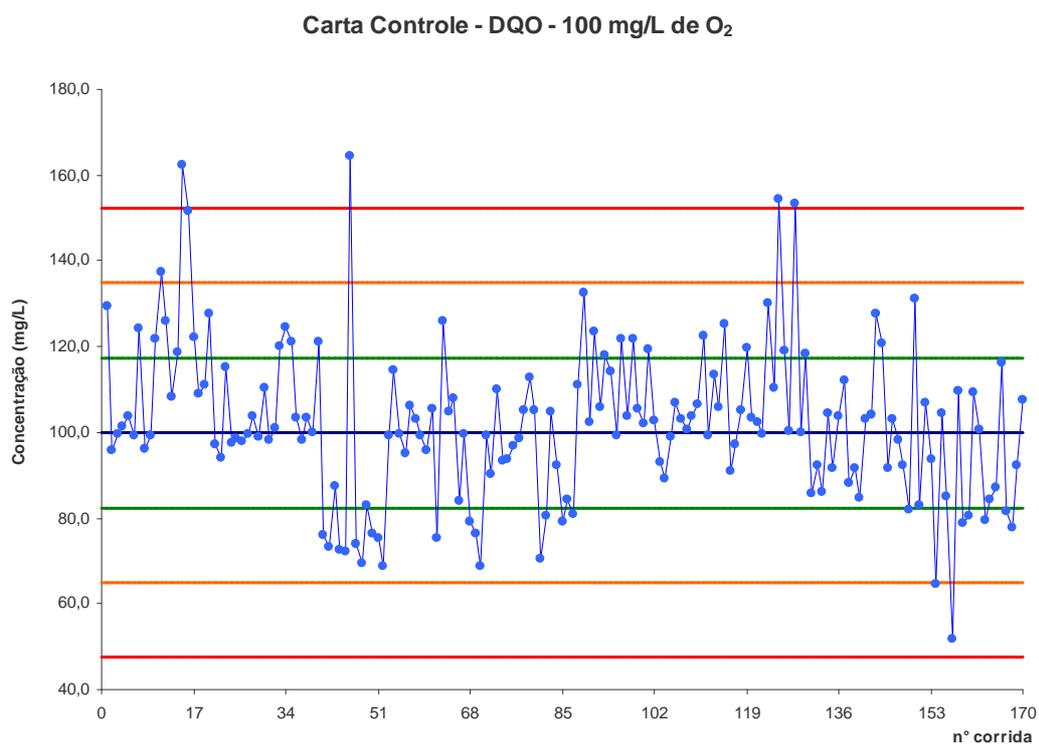
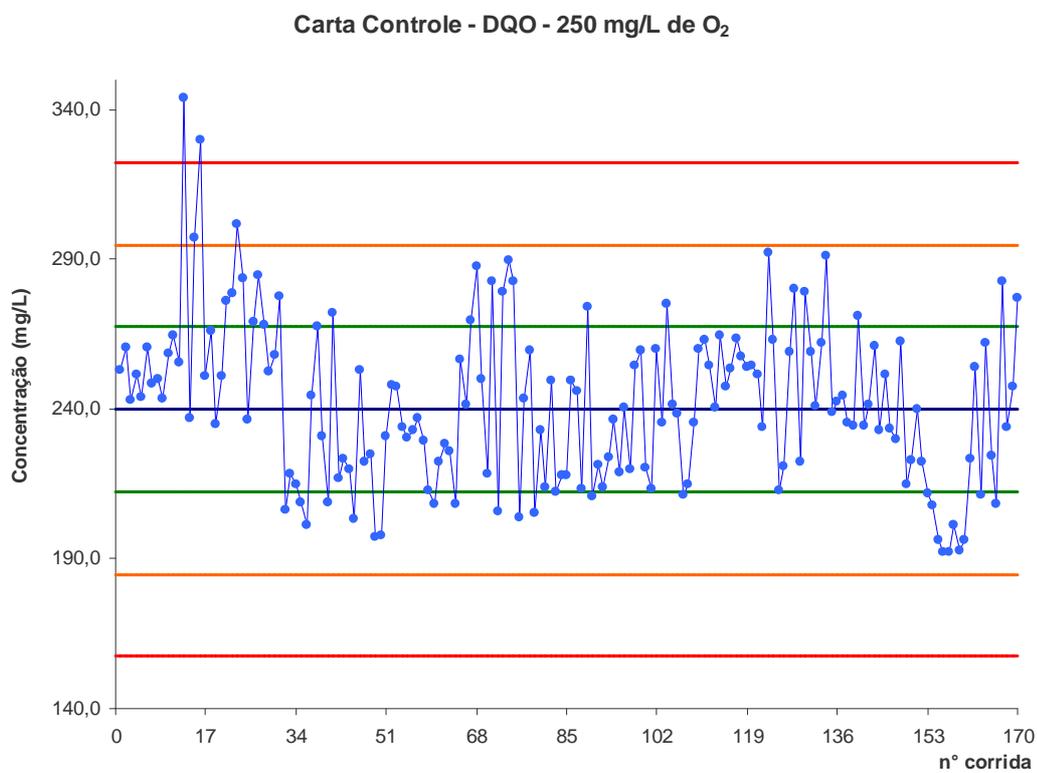
Nota-se pela análise da Tabela 14 que, quando se confronta os métodos titulométrico com colorimétrico alternativo, percebe-se que com o aumento da concentração de estudo, os métodos apresentam diferença de precisão entre eles, corroborando ainda mais com o descrito no *Standard Methods* (APHA, 2005), que diz que o método alternativo não tem uma boa precisão.

Já a comparação entre o método colorimétrico clássico com o titulométrico mostra que não há uma diferença significativa entre os métodos nas concentrações altas.

Mesmo após a correção de todos os tipos de erros ainda existem variações em todos os valores medidos devido a diversos fatores, tais como condições ambientais, características intrínsecas do equipamento e ao operador. Quando se agrupam todos esses fatores, tem-se a incerteza de medição.

5.3.5 Precisão Intermediária

Avaliou-se a precisão intermediária através de cartas controle por ser uma técnica em que avalia os resultados ao longo do tempo. Foram elaboradas três cartas controle para o método colorimétrico nas concentrações de 100 mg/L de O₂, 250 mg/L de O₂ e 500 mg/L de O₂. Essas cartas controle estão representadas nas Figuras 25, 26 e 27.

Figura 25 – Carta Controle de DQO – 100 mg/L de O₂Figura 26 – Carta Controle – 250 mg/L de O₂

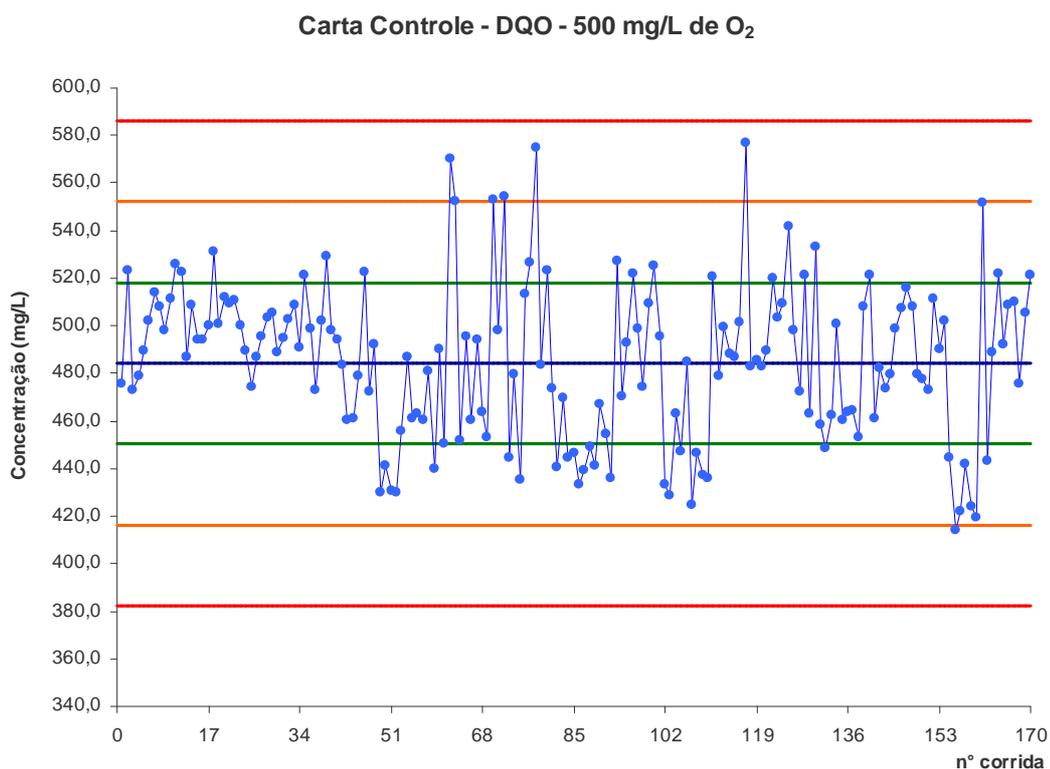


Figura 27 – Carta Controle – 500 mg/L de O₂

A carta controle é uma ferramenta estatística utilizada para garantir a qualidade de todo o processo analítico uma vez que a amostra padrão é analisada juntamente com as amostras teste sob as mesmas condições analíticas.

De acordo com a distribuição normal, aproximadamente 99% dos resultados devem estar entre os limites “média \pm 3 x desvio padrão”. Isso leva a concluir que se algum resultado de amostra padrão exceder esses limites, todas as amostras teste analisadas junto com a amostra padrão devem ser reanalisadas e, como ação preventiva, as causas devem ser investigadas.

Observou-se a ocorrência desse episódio 04 (quatro) vezes na carta controle de 100 mg/L de O₂ e 02 (duas) vezes na carta controle de 250 mg/L de O₂. Em todas as situações as amostras teste foram reanalisadas juntamente com as amostras padrão e estas apresentaram resultados dentro do limite “média \pm 3 x desvio padrão”. Isso mostra que houve algum erro aleatório.

Além dos pontos analisados no parágrafo anterior, verificou-se a presença de comportamentos tendenciosos nas cartas controle. Isso fez com que fossem disparadas ações preventivas antes mesmo que um ponto apareça fora dos limites

de controle. A ação preventiva foi realizar uma inspeção visual e descartar as cubetas danificadas pelo uso.

5.3.4 Cálculo das incertezas de medição

Seguindo a metodologia para o cálculo de incerteza de medição exposto no item 3.2 desse trabalho, a primeira etapa é a definição do mensurando, isto é, é definir o que se quer medir e sua unidade para futuras e possíveis transformações. O mensurando objeto desse trabalho é a quantidade de matéria orgânica, em termos de DQO, expressa em miligrama por litro (mg/L).

As fontes de incerteza para o método colorimétrico, tanto clássico, quanto o alternativo, são a inclinação da reta obtida através do método dos mínimos quadrados e a relativa a dispersão do método, conforme Figura 28.

Vale ressaltar que o método dos mínimos quadrados assume que as incertezas dos valores das abscissas, isto é, das concentrações, são consideravelmente menores do que os valores das incertezas das ordenadas (das absorvâncias), podendo, então, não ser levado em consideração no resultado final da incerteza (EURACHEM, 2000).

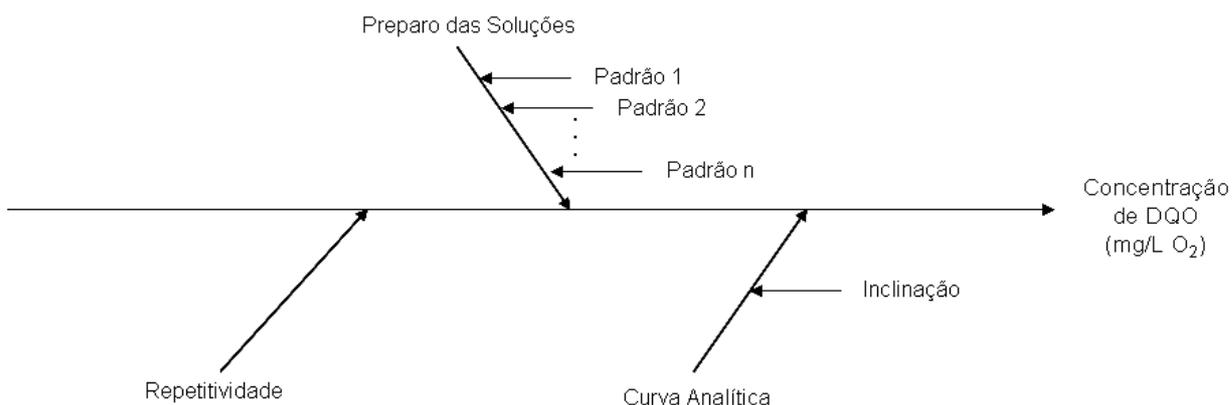


Figura 28: Diagrama de Causa e Efeito: Metodologia Colorimétrica

A quantificação da fonte de incerteza padrão relativa à dispersão do método foi realizada a partir da Equação 17 e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 16 a 18.

$$u_{(TA)} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (17)$$

Onde: s = desvio padrão das concentrações obtidas experimentalmente

n = número de replicatas

u_{TA} = incerteza padrão relativa à dispersão do método

Tabela 15 – Incertezas combinadas referentes à dispersão do método colorimétrico

	Método Alternativo	Método Clássico
0 mg/L	2,742	4,931
10 mg/L	2,843	---
20 mg/L	8,445	---
30 mg/L	1,575	---
40 mg/L	5,065	---
50 mg/L	2,111	---
75 mg/L	4,845	---
100 mg/L	8,612	5,417
250 mg/L	---	5,025
500 mg/L	---	16,779
1000 mg/L	---	6,873
1500 mg/L	---	12,642
2000 mg/L	---	10,061

Além da parcela da incerteza relativa a dispersão do método, a metodologia colorimétrica possui a incerteza relativa a inclinação da curva de calibração que é dada pela Equação 18 (EURACHEM, 2000):

$$u_{reta} = \frac{Sy}{a} \times \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{C - \bar{x}}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad (18)$$

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - b - ax_i)^2}{N - 2}} \quad (19)$$

Onde: u_{reta} = incerteza padrão relativa a inclinação da reta

a – Coeficiente angular da curva analítica;

b – Coeficiente linear da curva analítica;

y_i – Absorvâncias dos padrões de calibração;

N – nº de padrões utilizados no traçado da curva analítica;

n – nº replicados utilizados para a amostra;

C – Concentração da amostra problema;

x_i – Concentração dos padrões de calibração

x – Valor médio das concentrações dos padrões de calibração;

S_y – Desvio padrão associado a C ;

Após os cálculos das incertezas padrão relativa à dispersão do método e da incerteza padrão devido à inclinação da reta, estas foram combinadas dando origem a incerteza combinada através da Equação 20:

$$u_c = \sqrt{u_{\text{reta}}^2 + u_{\text{TA}}^2} \quad (20)$$

Onde: u_c = incerteza combinada

u_{TA} = incerteza padrão relativa à dispersão do método

u_{reta} = incerteza padrão relativa a inclinação da reta

A incerteza combinada é então multiplicada pelo fator de abrangência, que, de acordo com o EURACHEM (2000), tem valor de 2 para um nível de 95,45%.

As tabelas 16 e 17 compilam os cálculos das incertezas padrão relativas à dispersão do método e à inclinação da reta e da incerteza expandida conforme a Equação 21:

$$U = k \times u_c \quad (21)$$

Onde: U = Incerteza expandida

k = fator de abrangência

u_c = incerteza combinada

Tabela 16 – Incertezas padrões e combinadas determinadas para o método colorimétrico alternativo

Concentração (mg/L)	u_{TA}	u_{reta}	u_c	U (95,45%)
10	2,843	1,41	3,1717339	6,3
20	8,445	1,39	8,5582699	17,1
30	1,575	1,38	2,0930962	4,2
50	5,065	1,35	5,242383	10,5
50	2,111	1,34	5,0279427	10,1
75	4,845	1,40	5,0420911	10,1
100	8,612	1,58	8,7553934	17,5

Tabela 17 – Incertezas padrões e combinadas determinadas para o método colorimétrico clássico.

Concentração (mg/L)	u_{TA}	u_{reta}	u_c	U (95,45%)
0	4,93	32,05	32,43	64,85
100	5,42	31,32	31,79	63,58
250	5,03	30,94	31,35	62,70
500	16,78	30,24	34,59	69,17
1000	6,87	30,09	30,87	61,74
1500	12,64	31,98	33,53	67,05
2000	10,06	35,21	36,62	73,24

As fontes de incerteza apontadas na Figura 29 no método titulométrico são:

- Relativa à dispersão do método;
- Preparo da Solução de dicromato de Potássio 0,25N;
- Padronização da Solução de Sulfato ferroso amoniacal 0,25N;
- Volume da solução de dicromato de potássio utilizado na digestão das amostras
- Volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra
- Volume da amostra utilizada no ensaio de DQO

- Volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do ensaio Branco

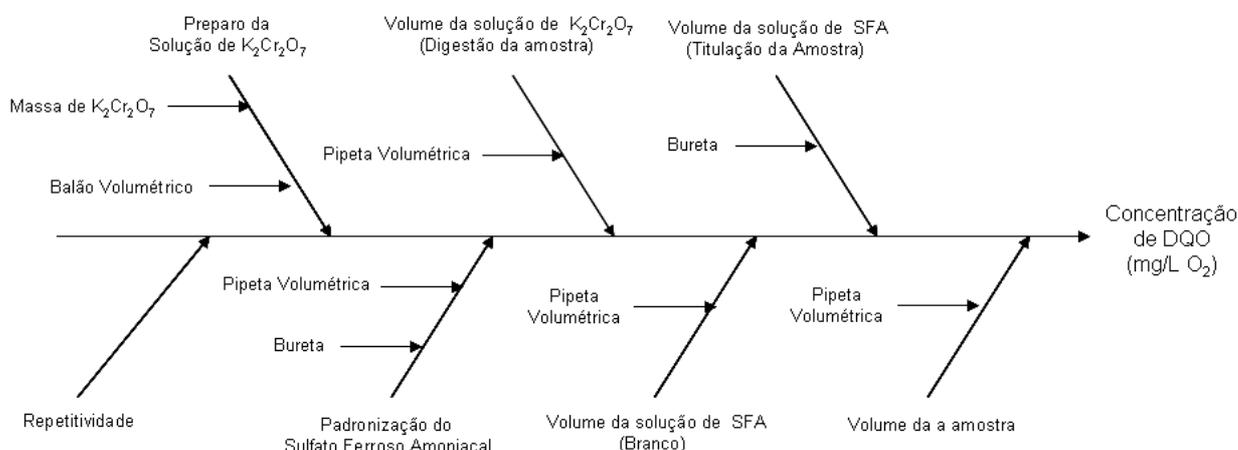


Figura 29 – Diagrama Causa e Efeito – Método Titulométrico

Da mesma forma que na metodologia colorimétrica, a quantificação da fonte de incerteza padrão relativa à dispersão do método foi realizada a partir da Equação 18 e os resultados encontram-se na Tabela 18:

Tabela 18 – Incertezas combinadas referentes à dispersão do método Titulométrico

		Concentrações dos Padrões (mg/L de O ₂)											
		10	20	30	40	50	75	100	250	500	1000	1500	2000
Resultados Experimentais Obtidos		142,0	23,6	15,7	36,1	47,9	67,2	72,7	122,3	266,7	470,6	611,8	802,6
		149,9	23,6	15,7	34,1	45,9	65,2	70,7	114,4	268,7	443,2	576,5	748,6
		122,3	19,6	20,1	36,1	43,9	65,2	74,7	143,3	246,8	517,7	553,0	744,4
		25,6	21,6	20,1	32,1	47,4	59,3	76,6	143,3	246,8	443,2	600,0	723,6
		35,5	15,7	20,1	47,9	43,5	63,2	72,7	131,4	258,7	545,1	600,0	727,8
		27,6	11,8	14,0	53,9	41,5	58,9	78,6	135,3	254,8	443,2	582,4	790,2
		31,6	11,8	12,0	35,9	47,4	62,9	59,9	135,3	214,9	545,1	592,2	723,6
		35,5	15,7	14,0	45,9	47,4	63,1	61,9	151,3	250,8	437,3	646,7	719,5
	s	56,0	4,9	3,2	7,9	2,4	2,9	6,7	11,9	16,8	47,6	27,5	32,0
	n	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	u_(TA)	19,8	1,7	1,1	2,8	0,8	1,0	2,4	4,2	5,9	16,8	9,7	11,3

A seguir é feita a quantificação de cada uma das fontes de incerteza da metodologia titulométrica. Para efeitos de simplificação dos cálculos da estimativa de incerteza devido a dilatação volumétrica foi desprezado o valor do coeficiente de dilatação do vidro ($9,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), visto que é inferior ao da água ($2,1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e para os erros relacionados a leitura do menisco das vidrarias foi adotado uma variação de 0,05 cm.

Para o preparo da Solução de Dicromato de Potássio 0,25N foram calculadas as incertezas padrão referente à massa pesada de dicromato de potássio, Equação 22, que foi corrigida de acordo com a pureza declarada no certificado e ao volume final da solução.

$$u_{SDC} = Conc_{K_2Cr_2O_7} \times \sqrt{\frac{\left(\frac{U_{K_2Cr_2O_7}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{Res_{Bal}}{2}\right)^2 + \left(\frac{U_{bal}}{k}\right)^2 + \left(\frac{U_{BV}}{k}\right)^2 + \left(\frac{Erro_{BV}}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{V_{cal} \times 2,0 \times 10^{-4} \times \Delta T}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2 \times \Delta h}{\sqrt{3}}\right)^2}{\frac{Massa \times 100\%}{PC\%}}} \quad (22)$$

Onde: u_{SDC} = Incerteza Padrão relativa da solução de dicromato de potássio

$U_{K_2Cr_2O_7}$ – Incerteza padrão declarada no certificado do padrão de dicromato de potássio;

Res_{Bal} – Resolução da balança

U_{bal} = Incerteza expandida da balança

U_{BV} – incerteza expandida do balão volumétrico

$Erro_{BV}$ – erro de indicação do balão volumétrico

V_{cal} – volume calibrado do balão volumétrico

ΔT – variação da temperatura durante o ensaio

D – diâmetro do balão volumétrico;

Δh – variação da altura ultrapassada na aferição do menisco;

$Massa$ – massa pesada de dicromato de potássio, em g

$PC\%$ - pureza do dicromato de potássio

Durante a execução das análises, foram feitas duas soluções de dicromato de potássio cujos dados para o cálculo de suas respectivas incertezas combinadas, utilizando a Equação 22, estão na Tabela 19:

Tabela 19 – Dados e resultados das incertezas combinadas das soluções 1 e 2 de dicromato de potássio

	Solução 1	Solução 2
Conc. $K_2Cr_2O_7$	0,250237 N	0,250239 N
Massa $K_2Cr_2O_7$	24,5182 g	24,5184 g
$U_{K_2Cr_2O_7}$	0,05%	0,05%
Pureza	99,5%	99,5%
Res. Bal	0,0001	0,0001
U_{bal}	0,0001 g	0,0001 g
$U_{BV} (k = 2,4)$	0,92 mL	0,92 mL
V_{cal}	1999,59 mL	1999,59 mL
Erro $_{BV}$	0,41 mL	0,41 mL
Δh	0,05 cm	0,05 cm
ΔT	10 °C	10 °C
D	3 cm	3 cm
$uSDC$	$5,10 \times 10^{-4}$	$5,10 \times 10^{-4}$

A próxima fonte de incerteza a ser quantificada é a parcela correspondente a padronização da solução de sulfato ferroso amoniacal.

Aqui são quantificadas as incertezas padrão relativa à pipeta volumétrica utilizada na transferência da solução de dicromato de potássio para padronização da solução de sulfato ferroso amoniacal e Incerteza padrão da bureta utilizada na titulação da solução de dicromato de potássio contra a solução de sulfato ferroso amoniacal, calculada de acordo com a Equação 23:

$$uF = Conc_{SFA} \times \sqrt{uSCD^2 + \left[\frac{\left(\left(\frac{U_{PV}}{k} \right)^2 + \left(\frac{Erro_{PV}}{\sqrt{6}} \right)^2 \right) + \left(\frac{V_{cal_{PV}} \times 2,0 \times 10^{-4} \times \Delta T}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\pi \times \left(\frac{D_{PV}}{2} \right)^2 \times \Delta h}{\sqrt{3}} \right)^2}{V_{cal_{PV}}} \right]^2 + \left[\frac{\left(\left(\frac{U_{BV}}{k} \right)^2 + \left(\frac{Erro_{BV}}{\sqrt{6}} \right)^2 \right) + \left(\frac{V_{cal_{BV}} \times 2,0 \times 10^{-4} \times \Delta T}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\pi \times \left(\frac{D_{BV}}{2} \right)^2 \times \Delta h}{\sqrt{3}} \right)^2}{V_{cal_{BV}}} \right]^2} \right] \quad (23)$$

Onde: u_{SCD} – Incerteza Padrão relativa da solução de dicromato de potássio;

$Conc_{SFA}$ = Concentração da solução de sulfato ferroso amoniacal;

U_{PV} – Incerteza padrão declarada no certificado da pipeta volumétrica;

Erro $_{PV}$ – erro de indicação da pipeta volumétrica;

V_{calPV} – volume calibrado da pipeta volumétrica;

ΔT – variação da temperatura durante o ensaio;

D_{PV} – diâmetro da pipeta volumétrica;

D_{BU} – Diâmetro da bureta;

Δh – variação da altura ultrapassada na aferição do menisco;

U_{BU} – Incerteza padrão declarada no certificado da bureta;

Erro $_{BU}$ – erro de indicação da bureta

V_{calBU} – volume calibrado da bureta

Tabela 20 – Dados e resultados das incertezas combinadas das soluções de sulfato ferroso amoniacal

	Solução 1	Solução 2	Solução 3	Solução 4	Solução 5	Solução 6	Solução 7
Conc. SFA	0,246053 N	0,250257 N	0,249006 N	0,24654 N	0,245086N	0,249008N	0,246055 N
U_{PV}				0,004 mL			
Erro $_{PV}$				0,123 mL			
V_{calPV} (k=2,066)				24,877 mL			
D_{PV}				0,5 cm			
D_{BU}				0,5 cm			
U_{BU} (k=2,021)				0,004 mL			
Vol. Cal. $_{BU}$				24,992 mL			
Δh				0,05 cm			
ΔT				10°C			
u_F	$2,92 \times 10^{-3}$	$2,97 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-3}$	$2,93 \times 10^{-3}$	$2,91 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-3}$	$2,92 \times 10^{-3}$

A quantificação das fontes de incerteza relacionadas ao volume da solução de dicromato de potássio utilizado na digestão das amostras, volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra, volume da amostra utilizada

no ensaio de DQO e volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do ensaio Branco é feita a partir da Equação 25:

$$u_{VID} = \sqrt{\frac{\left(\frac{U_{VID}}{k}\right)^2 + \left(\frac{Erro_{VID}}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{V_{cal_{VID}} \times 2,0 \times 10^{-4} \times \Delta T}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\pi \times \left(\frac{D_{VID}}{2}\right)^2 \times \Delta h}{\sqrt{3}}\right)^2}{V_{cal_{VID}}}} \quad (24)$$

Onde: u_{VID} – incerteza expandida da vidraria utilizada;

$Erro_{VID}$ – erro de indicação da vidraria utilizada

$V_{cal_{VID}}$ – volume calibrado da vidraria utilizada

ΔT – variação da temperatura durante o ensaio

D_{VID} – diâmetro da vidraria utilizada;

Δh – variação da altura ultrapassada na aferição do menisco;

O resultado das incertezas combinadas das fontes relativas às vidrarias está na Tabela 21:

Tabela 21 – Dados e resultados das incertezas combinadas das vidrarias utilizadas na amostra, branco e do sulfato ferroso amoniacal

	Volume da solução de $K_2Cr_2O_7$ utilizado na digestão das amostras	Volume da solução de SFA gasto na titulação da amostra	Volume da amostra utilizada no ensaio de DQO	Volume da solução de SFA gasto na titulação do ensaio Branco
Vidraria	Pipeta Volumétrica	Bureta	Pipeta Volumétrica	Bureta
U_{VID}	0,004 mL	0,004 mL	0,007 mL	0,004 mL
k	2,066 mL	2,021 mL	2,014 mL	2,021 mL
$Erro_{PV}$	0,123 mL	0,008 mL	0,131 mL	0,008 mL
V_{calPV}	24,877 mL	24,992 mL	49,896 mL	24,992 mL
D_{vid}	0,5 cm	1 cm	1 cm	0,5 mL
Δh	0,05 cm	0,05 cm	0,05 cm	0,05 cm
ΔT	10°C	10°C	10°C	10°C
u	$2,34 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-3}$

Somando as incertezas combinadas calculadas nas Tabelas 17 a 21 e multiplicando-as pelo fator de abrangência 2 ($k=2$), tem-se as incertezas expandidas contidas na Tabela 22.

Tabela 22 – Incertezas expandidas do método 5220 D descrito no *Standard Methods*

Concentração (mg/L)	Incerteza padrão combinada	k	U (95,45%)
10	19,8	2	40
20	1,72	2	4
30	1,13	2	3
40	2,78	2	6
50	0,841	2	2
75	1,01	2	3
100	2,37	2	5
250	4,22	2	9
500	5,93	2	12
1000	16,8	2	34
1500	9,71	2	20
2000	11,3	2	23

Para que analisar contribuição das incertezas padrão na incerteza combinada, compilou-se os dados das Tabelas 18 a 21 na Figura 30:

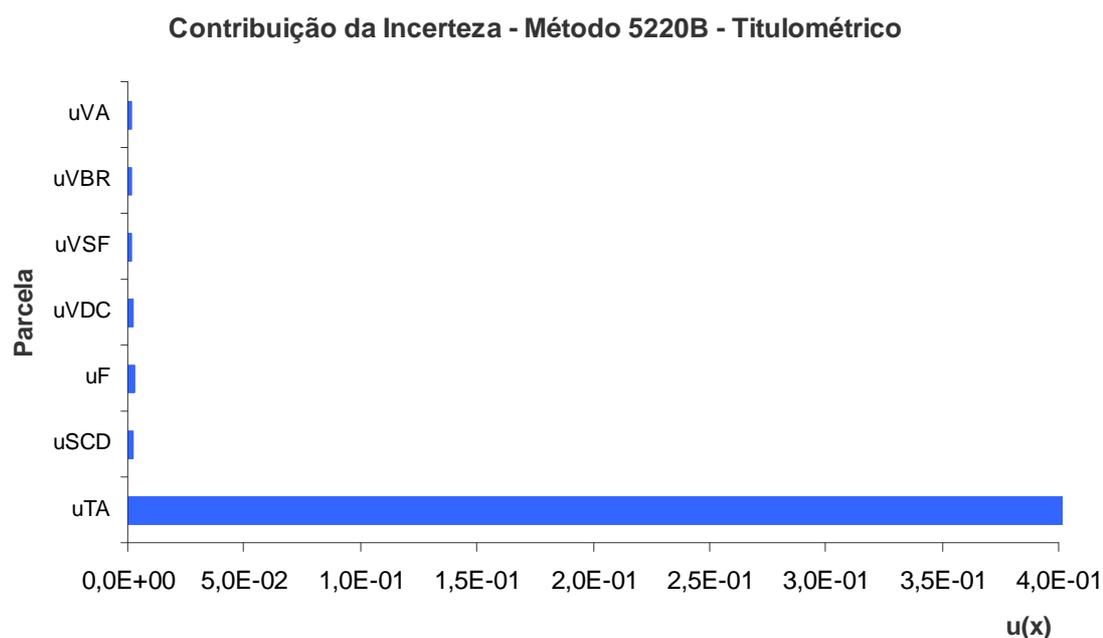


Figura 30 – Contribuição das Incertezas Padrão na Incerteza Combinada

Constata-se que a incerteza de maior contribuição do método titulométrico é a relativa à dispersão dos dados (u_{TA}). Como as outras incertezas são inferiores a um terço da maior incerteza encontrada, podemos desprezá-las.

Já no método colorimétrico, nenhuma incerteza combinada pode ser desprezada, sendo, às vezes, a incerteza padrão da curva de calibração superior à incerteza relativa a dispersão dos dados, conforme ilustrado na Figura 31:

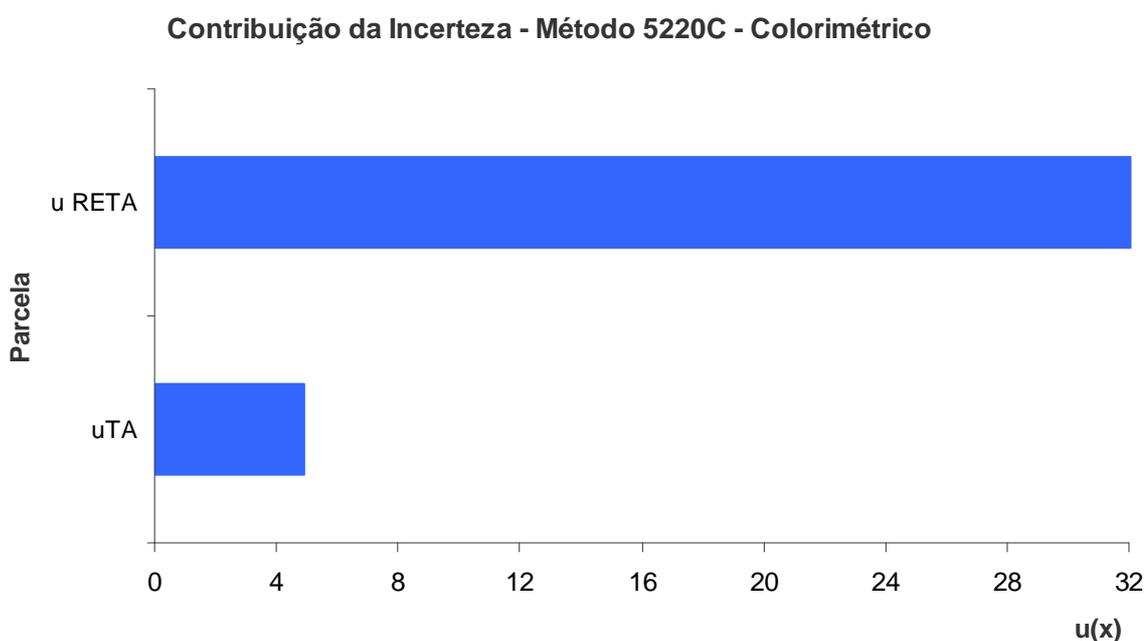


Figura 31 – Contribuição das Incertezas Padrão na Incerteza Combinada

A expressiva contribuição da incerteza padrão relativa à curva analítica na incerteza combinada é por conta da ordem de grandeza dos padrões utilizados, quanto menor a faixa de trabalho, menor será a incerteza combinada, conseqüentemente, a incerteza expandida. Aqui mesmo a incerteza relativa à dispersão dos dados sendo menor que um terço da incerteza relativa a curva analítica, a incerteza relativa à dispersão dos dados não foi desprezada pois é necessário que se tenha uma incerteza do tipo A para compor a incerteza expandida.

Para ilustrar esse comportamento, comparamos a concentração de 100 mg/L de O_2 : quando analisada na curva analítica de 100 – 2000 mg/L O_2 , a incerteza

expandida foi de 63,6 mg/L O₂ e, na curva analítica de 30 – 100 mg/L O₂, a incerteza expandida é de 17,5 mg/L O₂.

A declaração do valor da incerteza nos relatórios de ensaio é importante, principalmente na área ambiental, pois é uma área regida por regulamentos onde os parâmetros de controle precisam estar dentro de certos limites e sua utilização decide se ele indica se o efluente está em conformidade com a legislação vigente.

A expressão da incerteza de medição demonstra todo o esforço que foi despendido para se implementar os requisitos técnicos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:

- Ter técnicos treinados e acomodações ambientais apropriadas e controladas reduzem o desvio padrão;
- Com o controle dos equipamentos, tem-se conhecimento de seu desempenho
- A utilização de equipamentos calibrados permite o permite investigar seus erros e incerteza;
- Utilização de materiais de referencia rastreáveis, e válido, permite que o laboratório faça as correções necessárias nos resultados dos ensaios e, por fim,
- A utilização de gráficos de controle dá subsídios ao analista para que tome decisão a partir de dados e não de intuição.

6 CONCLUSÃO

Nos últimos 10 anos, o número de laboratórios ambientais acreditados teve uma taxa de crescimento anual de 165%, demonstrando que a pressão imposta pelas legislações ambientais e a adesão do Governo, em todas as suas esferas teve um papel determinante na garantia da confiabilidade dos resultados emitidos pelos laboratórios que prestam serviços ambientais.

A análise dos artigos acadêmicos mostra que o ensino, a pesquisa e a qualidade são compatíveis, apesar dos desafios constantes apresentados no Brasil. Com a implantação dos requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 em laboratórios acadêmicos existe um ganho de qualidade em seus resultados que passam a contar com a rastreabilidade, incertezas calculadas, instrumentos calibrados e outras funções previstas na norma, obtendo um diferencial dentre os demais laboratórios acadêmicos.

Os métodos 5220 B e 5220 D descritos no *Standard Methods* foram validados com o fim último de indicar qual desses seria o mais indicado para a determinação de DQO em efluentes industriais e chorume. A validação mostrou que esses são capazes de produzir resultados confiáveis para o parâmetro objeto dessa dissertação, eles são precisos e no caso da exatidão, os métodos colorimétricos são exatos e método titulométrico não é exato. Esse fato não impede o laboratório de utilizá-lo para determinação de DQO, porém deve-se atentar sempre para o uso de materiais de referência certificados de modo a minimizar os erros.

Os limites de quantificação determinados na pesquisa junto ao Laboratório de Engenharia Ambiental da UERJ (LES/DESMA) são compatíveis com os praticados pelos laboratórios acreditados, tanto para o método 5220 B (Titulométrico) quanto para o método 5220 D (Colorimétrico).

Por fim, as incertezas foram calculadas para os dois métodos. A incerteza, além de ser um parâmetro de comparação da qualidade entre laboratórios, mostra, também, os pontos onde devem ser investidos os recursos do laboratório. Para o método titulométrico, o LES/DESMA deve investir em treinamento do analista, pois quanto mais apurado na técnica for o analista, menor será a incerteza expandida. Já para o método colorimétrico, os recursos disponíveis devem ser investidos na curva analítica, pois se trata da maior fonte de incerteza.

7 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Considerando que pesquisas focadas na interseção entre políticas públicas e gestão da qualidade, o presente trabalho aponta para as seguintes propostas de estudos futuros em alguns tópicos a serem abordados como aprofundamento desta pesquisa:

- Implementar os requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025 no LES/DESMA;
- Verificar a interferência das demais matrizes ambientais na análise de DQO, tais como: água de rio e água de poço;
- Verificar a robustez e a seletividade dos métodos de determinação de DQO bem como avaliar a reprodutibilidade dos mesmos;
- Quantificar a incerteza proveniente da amostragem; e
- Validar os demais métodos executados pelo LES/DESMA.

REFERENCIAS

ABNT/INMETRO - Guia para expressão da Incerteza de Medição, 3º edição brasileira em língua portuguesa – Rio de Janeiro: ABNT, INMETRO, 2003; 120 p

AGUIAR, J.G; DINIZ,A.C.G.C; VIANNA, J.N. “Sistema da qualidade em laboratórios de pesquisa universitários”. Metrologia-2003. Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM). Setembro, 2003. Recife, Pernambuco.

APHA, AWW, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21th. Edition. American Public Health Association, Washington, DC., 2005.

ALMEIDA, João A.S, PIRES, Ângela de Carvalho; “Acreditação: Vantagens e dificuldades da implementação de um sistema da qualidade num laboratório de ensaio e/ou calibração”. Boletim da Sociedade Portuguesa de Química – Abril – Junho 2006. p.34 – 39

AQUINO, S. F, SILVA, S.Q.;CHENICHARO; C.A.L. “Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios” – Nota Técnica – Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES - Vol.11 - Nº 4 - out/dez 2006, 295-304

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO/IEC 17025. Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2005, 31 p

BICHO, G. G; VALLE, B. "ISO/IEC 17025: A nova norma para laboratórios de ensaio e calibração." Revista Metrologia e Instrumentação (2001).

BRASIL. Constituição (1988). Constituição da República Federativa do Brasil. Brasília, DF: Senado, 1988.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm. Acessado em 26/09/2012.

BRASIL. Decreto de Lei nº 99.274, de 06 de junho de 1990. Regulamenta a Lei nº 6.902, de 27 de abril de 1981, e a Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõem, respectivamente sobre a criação de Estações Ecológicas e Áreas de Proteção Ambiental e sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, e dá outras providências. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/antigos/d99274.htm. Acessado em 26/09/2012.

BRASIL. Lei nº 8.028, de 12 de abril de 1990. Dispõe sobre a organização da Presidência da República e dos Ministérios e dá outras providências. Disponível em <http://www3.dataprev.gov.br/SISLEX/paginas/42/1990/8028.htm>. Acessado em 26/09/2012

BRASIL. Resolução SMA nº 37, de 30.08.2006. Dispõe sobre os requisitos dos laudos analíticos submetidos aos órgãos integrantes do Sistema Estadual de Administração da Qualidade Ambiental, Proteção, Controle e Desenvolvimento do Meio Ambiente e Uso Adequado dos Recursos Naturais – SEAQUA. Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/res_37.pdf. Acessado em 26/09/2012

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. A.; POLESE, L.; SANTOS, T. C. R. RIBEIRO, M. L. “Avaliação da Exatidão e da Precisão de Métodos de Análise de Resíduos de Pesticidas Mediante Ensaios de Recuperação” Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, v. 12, p. 155-168, jan./dez. 2002

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. “Validação de métodos analíticos: Estratégia e discussão”. Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, v.13, p. 129-143, dez. 2003.

BUENO, R.F, “Comparação entre o método colorimétrico e titulométrico na determinação da DQO através de análises efetuadas em esgoto doméstico e efluentes industriais”. Revista DAE – Departamento de Água e Esgoto – SABESP, v.181,2009

BUENO, M. “Gestão pela qualidade total: uma estratégia administrativa”. 1999. Acessado em 22/01/2013 e disponível em <http://www.psicologia.pt/artigos/textos/A0210.pdf>

BURIN, R., BURIN, V. M., TAHA, P.; BORDIGNON-LUIZ, M.T. – “Validação de uma metodologia analítica para determinação de cálcio em produtos cárneos” – Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 2008

CARDOSO, M.H.W M.; NÓBREGA, A. W. ABRANTES, S.; “Efeito da resposta cromatográfica acentuada e induzida pela matriz: estudo de caso em tomates”; Revista Analytica • Abril/Maio 2008 •, Nº34; pag 48-55

CIENFUEGOS, F, Estatística aplicada ao laboratório, Interciência, Rio de Janeiro, 2005.

CLEGG, S. R; (Org). Handbook de Estudos Organizacionais – Modelos de Análise e Novas Questões em Estudos Organizacionais. São Paulo: Atlas; 1998

CONAMA (Brasil). Resolução Nº 344, de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Publicada no DOU nº 087, de 07/05/2004, págs. 56-57

CONAMA (Brasil). Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

CONEMA (Rio de Janeiro). Resolução CONEMA N° 36, de 30 de SETEMBRO DE 2011. Resolve aprovar e mandar publicar a NOP-INEA-03 – CREDENCIAMENTO DE LABORATÓRIOS. Rio de Janeiro, 30 de setembro de 2011

COUTINHO, M. A, “Implementação dos requisitos da norma ABNT ISO/IEC 17025 a laboratórios: uma proposta de ações para reduzir a incidência de não conformidades nos processos de concessão e manutenção da acreditação pela Cgcre/Inmetro”, Dissertação de Mestrado em Sistema de Gestão, Universidade Federal

CHUI, Q.S.H “Qualidade em Curva de Calibração” – 17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – Novembro 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil

ESPÍRITO SANTO (Estado). Instrução Normativa N.º 02, de 09 de março de 2009. Estabelece condições que assegurem a confiabilidade dos resultados de análise de parâmetros ambientais físico-químicos executados por laboratórios comerciais e que fazem parte dos inúmeros processos que entram diariamente neste IEMA. Disponível em <http://www.meioambiente.es.gov.br/default.asp>. Acessado em 26/09/2012

EURACHEM/CITAC - Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements – Second Edition -2000

EURACHEM/CITAC - Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements – Second Edition -2012

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL: DOQ – CGCRE – 001 – Orientação para a acreditação de laboratórios de calibração e de ensaios, rev. 02, Inmetro, Maio de 2007. Disponível em http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-1_02.pdf. Acessado em 20/01/2013.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – DOQ – CGCRE – 001 – Orientação para a Acreditação de Laboratórios, Produtores de Materiais de Referência e Provedores de Ensaio de Proficiência, rev 07, Inmetro, Fevereiro de 2012. Disponível em http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-1_07.pdf. Acessado em 22/01/2013

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. NIT – DICLA – 057 : “Critérios para acreditação da amostragem de águas e matrizes ambientais”. Rio de Janeiro, Setembro/2010. 10 p.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. DOQ-CGCRE-007: “Informações sobre os Acordos de Reconhecimento Mútuo no Campo da Acreditação”. Rio de Janeiro, Julho/2011. 07 p.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL; DOQ-CGCRE-008, “Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, Revisado em julho de 2011.

INMETRO; Avaliação de dados de medição: guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008. Duque de Caxias, RJ: INMETRO/CICMA/SEPIN, 2012 141 p.

JORDÃO, E.P.; PESSOA, C.A. Tratamento de Esgotos Domésticos. 4. ed., Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária – ABES, 2005. 932p.

GUARIEIRO, L. L. N., et al; “Metodologia Analítica para Quantificar o Teor de Biodiesel na Mistura Biodiesel:Diesel Utilizando Espectroscopia na Região do Infravermelho”; Química. Nova, Vol. 31, No. 2, 421-426, 2008

GUIMARÃES, E. de F.; et ali – “Validação de Metodologia Analítica para a Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Solução” Produto & Produção, vol. 11, n. 1, p. 113 - 123, fev. 2010 - Edição Metrologia

LEEMPUT, P. “The revision of EN 45001 and ISO/IEC Guide 25.”. Accreditation and Quality Assurance Journal for Quality Comparability and Reliability in Chemical Measurement., 1997, p.263 - 264.

LEEMPUT, P., “ISO/IEC 17025:1999 – The new Standard for Laboratories”. Accreditation and Quality Assurance Journal for Quality Comparability and Reliability in Chemical Measurement. Volume 5. No: 9, 2000, pp. 394-397.

LEITE, Flávio – Validação em análise química – 5ª edição – Campinas – SP: Editora Átomo, 2008.

MAGALHÃES, João Gabriel, NORONHA, José Leonardo; Sistema de gestão da qualidade para laboratório de metrologia de acordo com a NBR ISO/IEC 17025:2005. XXVI ENEGEP – Fortaleza, CE – 9 a 11 de Outubro de 2006.

MILLER, J.N; MILLER, J.C - Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry – 6ª edição – Editora Pearson, 2010

MINAS GERAIS (Estado). Deliberação Normativa nº 89, de 15 de setembro de 2005. Estabelece normas para laboratórios que executam medições para procedimentos exigidos pelos órgãos ambientais do Estado de Minas Gerais e dá outras providências. Diário Oficial do Estado [de] Minas Gerais, Poder Executivo.

MINAS GERAIS (Estado). Deliberação Normativa nº 120, de 08 de agosto de 2008. Altera o prazo de atendimento a Deliberação Normativa COPAM Nº 89, de 15 de setembro de 2005, e dá outras providências. Diário Oficial do Estado [de] Minas Gerais, Poder Executivo.

RIO DE JANEIRO(Estado). DZ – 205 R6: *Diretriz de Controle de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos de Origem Industrial*, FEEMA, 2007

RIO DE JANEIRO (Estado). Resolução CONEMA nº 36, de 30 de setembro de 2011. Aprova a NOP-INEA-03 – Credenciamento de Laboratórios. Disponível em <http://download.rj.gov.br/>. Acessado em 26/09/2012.

RIO GRANDE DO SUL (Estado). Portaria 035/2009, de 03 de agosto de 2009. Dispõe sobre normas para Cadastramento de Laboratórios de Análises Ambientais junto à FEPAM. Porto Alegre, 03 de Agosto de 2009.

SANTOS, L. L, “O sistema de gestão da qualidade aplicado em laboratórios de ensaios e calibração” – VII Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia - 2010

OLIVEIRA, Elcio Cruz de, “Comparação das Diferentes Técnicas para a Exclusão de ‘Outliers’ ” - ENQUALAB-2008 – Congresso da Qualidade em Metrologia - Rede Metrológica do Estado de São Paulo – REMESP - 09 a 12 de junho de 2008, São Paulo, Brasil

OLIVEIRA, Sidnei Teylor – IX Seminário Rio-Metrologia – Apresentação “Evite o 4.8, realize o 4.10” – em outubro de 2011.

PARANÁ (Estado). Resolução nº 021/06 – SEMA. RESOLVE: Estabelecer os critérios adotados para a QUALIFICAÇÃO DE LABORATÓRIOS, visando o atendimento aos programas de Automonitoramento e de Gestão de Recursos Hídricos dos Órgãos Ambientais do Estado do Paraná, na forma da presente Resolução. Curitiba, 01 de junho de 2006

PIVELLI, R.P; KATO, M.T – Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos” – São Paulo, 1º Ed, Editora ABES, 2005, 285p.

SANT’ANNA JR, G. L.; “Tratamento Biológico de Efluentes - Fundamentos e Aplicações”, Editora Interciência, 2010, 398p.

UETA, M.C.B; VASCONCELLOS, R.R; Os fatores críticos que influenciam na implementação da NBR ISO/IEC 17025:2005. Revista Banas da Qualidade – Outubro de 2011. p.61-71

Vocabulário Internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e gerais de termos associados (VIM 2012). Duque de Caxias, RJ : INMETRO, 2012. 94 p.Acessado em 24/01/2012 e disponível em www.inmetro.gov.br

ZUCCARI, Maria Lucia; GRANER, Celso Augusto Fessel; LEOPOLDO, Paulo Rodolfo – Parte da tese de Doutorado da 1º autora intitulada: A digestão pelo “calor de Diluição” e a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes – Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo – Energ. Agric., Botucatu, vol. 20, n.4, 2005, p.69-82

_____. Instrução Normativa N.º 02, de 09 de março de 2009. Disponível em <http://www.meioambiente.es.gov.br/>. Acessada em 26/09/2012.

_____. “Melhoria da Gestão Pública por Meio da Definição de um Guia Referencial para Medição do Desempenho da Gestão e Controle para o Gerenciamento dos Indicadores de Eficiência, Eficácia e de Resultados do Programa Nacional de Gestão Pública e Desburocratização - Produto 1: Mapeamento Bibliográfico e do Estado da Arte sobre Indicadores de Gestão”; Brasília, Agosto de 2009, 316 p

www.inmetro.gov.br – último acesso em 15/01/2013

“Barreiras Técnicas às exportações: o que são e como superá-las” – disponível em www.inmetro.gov.br - acessado em 15/02/2012

www.novus.com.br – acessado em 17/02/2013