



**CÓDIGO - PROGRAMA INTERLABORATORIAL – UMA FERRAMENTA
NECESSÁRIA PARA O CONTROLE DE QUALIDADE DE ENSAIOS
LABORATORIAIS**

RESUMO

Este trabalho demonstra a metodologia de uma das principais ferramentas utilizadas para contribuir com a qualidade de ensaios laboratoriais. Entre os provedores disponíveis, foi destacado o Programa Interlaboratorial Proágua Ambiental – PIPA, focado em laboratórios que realizam ensaios envolvidos no controle de qualidade de águas e efluentes.

Trata-se de um programa com frequência regular, realizado por meio de rodadas mensais.

No final de cada rodada, os laboratórios participantes recebem seus respectivos relatórios, com os desempenhos de seus resultados e com o resumo dos resultados dos demais participantes, sem que estes últimos sejam identificados, preservando a política de confidencialidade.

Com os resultados obtidos, é possível identificar problemas relacionados com a qualidade dos ensaios, permitindo aos laboratórios participantes realizarem análises críticas e, conseqüentemente, tomarem ações corretivas para os desvios encontrados.

PALAVRAS-CHAVE:

Programa Interlaboratorial, Ensaio de Proficiência, Comparação de Resultados Laboratoriais.

INTRODUÇÃO

A participação em programas interlaboratoriais é um dos requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 - Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, utilizada pelo CGCRE - Coordenação Geral de Acreditação do INMETRO para o reconhecimento da competência técnica dos laboratórios de ensaios responsáveis pela certificação da qualidade de águas de abastecimento público e efluentes sanitários.

O PIPA é resultado das experiências desenvolvidas na Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) em conjunto com a Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES) – Subseção Franca, desde 1999.

Inicialmente, o programa atendia apenas alguns laboratórios internos da SABESP e, posteriormente, por intermédio da ABES, se estendeu a laboratórios externos. Com o crescimento do número de participantes, foi necessária a implementação de uma estrutura exclusiva, composta por profissionais com dedicação exclusiva, a qual foi implementada pela PROÁGUA AMBIENTAL LTDA, onde, em 2009, foi criado o PIPA, com sede em Franca-SP.

Hoje, o programa atende cerca de 350 laboratórios entre empresas estaduais, municipais e privadas de saneamento, assim como laboratórios prestadores de serviços que realizam ensaios para o controle de qualidade de águas e efluentes.

OBJETIVO

O Programa Interlaboratorial, também conhecido como Programa de Ensaio de Proficiência (PEP), tem como base, por meio de um provedor, distribuir amostras iguais (homogêneas e estáveis) aos laboratórios participantes e, após a realização dos ensaios, fazer uma avaliação do desempenho dos resultados dos ensaios realizados utilizando ferramentas estatísticas.

O PIPA, em particular, tem por objetivo fazer a comparação de resultados entre os laboratórios participantes, obtendo a média de consenso entre os mesmos e excluindo os valores dispersos ou inválidos.

METODOLOGIA UTILIZADA

A seguir, serão apresentadas as principais referências da metodologia adotada pelo PIPA.

Inscrição dos participantes

A participação no PIPA é aberta a qualquer laboratório que tenha interesse em avaliar a qualidade de seus ensaios quando comparados com os demais participantes.

As inscrições são realizadas diretamente no site www.proaguaambiental.com.br e submetidas à aprovação e consequente informação sobre a forma de pagamento da taxa de inscrição.

O laboratório declara conhecer as regras do programa antes de formalizar sua inscrição.



No ato da inscrição, o laboratório interessado define em quais lotes ou parâmetros irá participar.

Tipos de matrizes distribuídas aos participantes

O PIPA utiliza, predominantemente, amostras naturais de água, ou seja, não prepara amostras a partir de água purificada com adição dos parâmetros a serem analisados.

As matrizes comumente utilizadas são: águas de abastecimento público, águas brutas de mananciais de superfícies, águas subterrâneas, efluentes domésticos, efluentes industriais e água purificada.

Coleta das amostras para preparação de lotes

Para cada rodada do PIPA, são preparados lotes rigorosamente homogêneos e distribuídas amostras em duplicatas aos participantes.

As coletas para preparação dos lotes são realizadas na rede de abastecimento público, nos mananciais de superfície, nas Estações de Tratamento de Esgoto, na Estações de Tratamento de Efluentes Industriais, na saída de poços de água subterrânea ou em reservatório de água purificada de laboratório.

Em alguns casos, devido ao baixo teor de alguns parâmetros nas amostras naturais (por exemplo, metais), os mesmos são adicionados de forma a obter concentrações mensuráveis pelos participantes.

Envase das amostras

Com o tanque sob constante agitação, as amostras são envasadas continuamente em frascos previamente preparados e identificados, sendo posteriormente armazenadas sob refrigeração, antes da distribuição das mesmas aos participantes.

Avaliação de homogeneidade e estabilidade das amostras

Durante a retirada das amostras dos tanques com os respectivos lotes, em intervalos previamente programados e igualmente distribuídos entre a retirada da primeira e última amostra, são retiradas dez amostras para avaliação dos testes de homogeneidade e estabilidade.

Somente após a constatação da homogeneidade das amostras que o lote é liberado para distribuição aos participantes. A estabilidade é avaliada antes do início dos ensaios pelos laboratórios, pré-estabelecido como “momento da coleta”, com data e horário definidos. Para tanto, é separada uma caixa contendo amostras nas mesmas condições das que serão distribuídas, armazenadas dentro dos mesmos frascos, as quais são analisadas. Caso seja constatado algum desvio na estabilidade, o provedor comunica os participantes e cancela o lote comprometido na respectiva rodada.

Distribuição das amostras aos participantes

As amostras, antes da distribuição, são refrigeradas (em alguns casos, congeladas).

São utilizadas caixas térmicas (isopor) para armazenamento e distribuição das amostras.

A distribuição das amostras é feita pelo Correios (sedex) ou outro meio de transporte escolhido pelo participante.

Abertura das amostras para início dos ensaios

As amostras são despachadas e entregues aos laboratórios inscritos em condições de isonomia.

Quando as amostras são despachadas, imediatamente todos os laboratórios recebem, por e-mail, informações técnicas sobre a condução dos trabalhos diante das mesmas.

Todos os participantes abrem as caixas com as amostras em data e horário pré-estabelecidos para dar início aos ensaios, mantendo a condição de isonomia do Programa.

Realização dos ensaios e envio de resultados

Por fim, os Laboratórios realizam seus ensaios e enviam os resultados ao provedor dentro do prazo estipulado no cronograma da rodada.

Tratamentos estatísticos dos resultados

Os resultados dos Laboratórios são apresentados em planilhas eletrônicas e compilados para uma planilha geral, onde são feitos os tratamentos estatísticos necessários.

Eliminação dos valores *outliers*: Antes do uso efetivo dos dados, é feita uma pré-qualificação dos mesmos, a fim de se eliminar aqueles com características de inconsistência, não comprometendo, dessa forma, os valores de referência a serem utilizados para a avaliação do desempenho dos resultados. Para esta pré-qualificação, são utilizados os testes de Grubbs e Cochran. O teste de Grubbs rejeita valores considerando-se o desvio padrão, a média aritmética e os valores extremos (maior e menor) do conjunto dos dados. Assim, após comparação com uma tabela padronizada, os dados muito dispersos são rejeitados. O teste de Cochran faz a comparação das variâncias dos resultados entre as duplicatas analisadas (amostra 1 e amostra 2). Os resultados com maior variância (diferença) também são comparados com uma tabela padronizada para definição da aceitação ou rejeição dos dados. Uma vez finalizada estas etapas de eliminação, chega-se aos valores de referência utilizados para a avaliação do desempenho dos resultados de cada participante.

Avaliação do desempenho dos resultados

Os resultados dos ensaios quantitativos, considerados como sendo os valores de referência, são avaliados em função do Z-score, calculado por meio da razão entre a diferença do valor do resultado médio da duplicata analisada no laboratório e a média aritmética dos resultados válidos, e o desvio padrão entre estes resultados válidos, conforme a fórmula abaixo:



$$Z = \frac{(x - X_m)}{\sigma}$$

A interpretação do desempenho dos resultados é realizada por parâmetro analisado, conforme critérios a seguir:

Tabela 1: Critérios para interpretação do desempenho dos resultados.

DESEMPENHO DO RESULTADO	VALOR DO Z-score
EXCELENTE	$ Z\text{-score} < 0,70$
BOM	$0,70 \leq Z\text{-score} \leq 1,40$
ACEITÁVEL	$1,40 < Z\text{-score} \leq 2,0$
QUESTIONÁVEL	$2,0 < Z\text{-score} \leq 3,0$
INSATISFATÓRIO	$ Z\text{-score} > 3,0$

Observação: Todos os resultados com $|Z\text{-score}| \leq 2$ são considerados SATISFATÓRIOS.

Com os desempenhos calculados, é demonstrado um gráfico de distribuição dos Z-scores. Nessa distribuição, os laboratórios mais próximos do centro da ordenada abscissa representam os que obtiveram os melhores resultados (menor Z-score), como mostrado no exemplo a seguir da Figura 1.

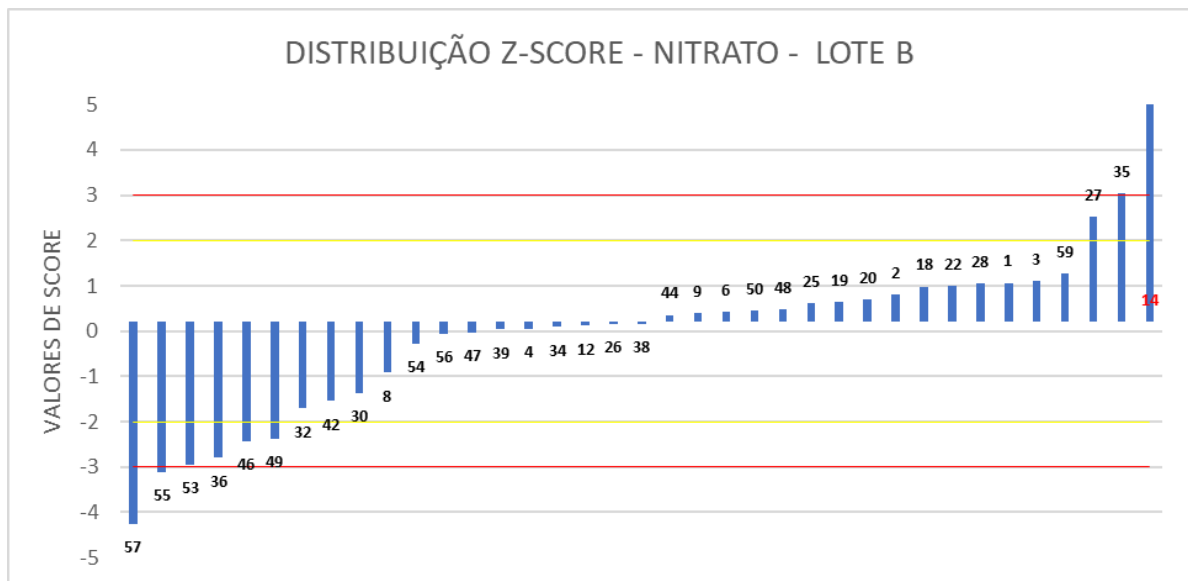


Figura 1: Distribuição do Z-score para o parâmetro Nitrato em um lote de água de abastecimento público com 37 participantes.

Elipses de confiança

Outra ferramenta fornecida para interpretação dos resultados dos participantes são as elipses de confiança, elaboradas com os pares de resultados das amostras 1 e 2 (duplicata) de cada parâmetro analisado. As elipses orientam os laboratórios quanto à classificação dos possíveis erros, quando existentes. Esses erros são classificados como: sistemáticos, aleatórios ou ocasionais (grosseiros). A Figura 2 a seguir ilustra uma elipse de confiança seguida dos comentários hipotéticos relacionados com os tipos de erros.



Lab.	AM_01	AM_02	Lab.	AM_01	AM_02	Lab.	AM_01	AM_02
1	6.12	6.09	25	5.64	5.69	* 46	2.90	2.60
2	5.80	5.90	* 26	5.46	5.01	47	5.00	5.10
3	6.20	6.08	* 27	7.40	7.60	* 48	5.86	5.23
4	5.14	5.13	28	6.10	6.10	* 49	3.10	2.50
6	5.56	5.44	* 30	3.70	3.86	50	5.46	5.57
* 8	4.95	3.46	* 32	3.50	3.40	* 53	2.50	2.00
9	5.56	5.39	34	5.17	5.18	54	4.79	4.84
12	5.20	5.20	* 35	9.00	7.00	* 55	2.10	2.10
* 14	24.20	30.40	* 36	2.50	2.35	56	4.96	5.08
18	5.98	6.08	38	5.26	5.21	* 57	1.00	1.00
19	5.70	5.72	* 39	4.94	5.30	59	6.26	6.27
* 20	6.80	4.70	* 42	3.00	4.20			
22	6.06	6.03	44	5.41	5.44			

* laboratório que apresentou resultado fora da elipse

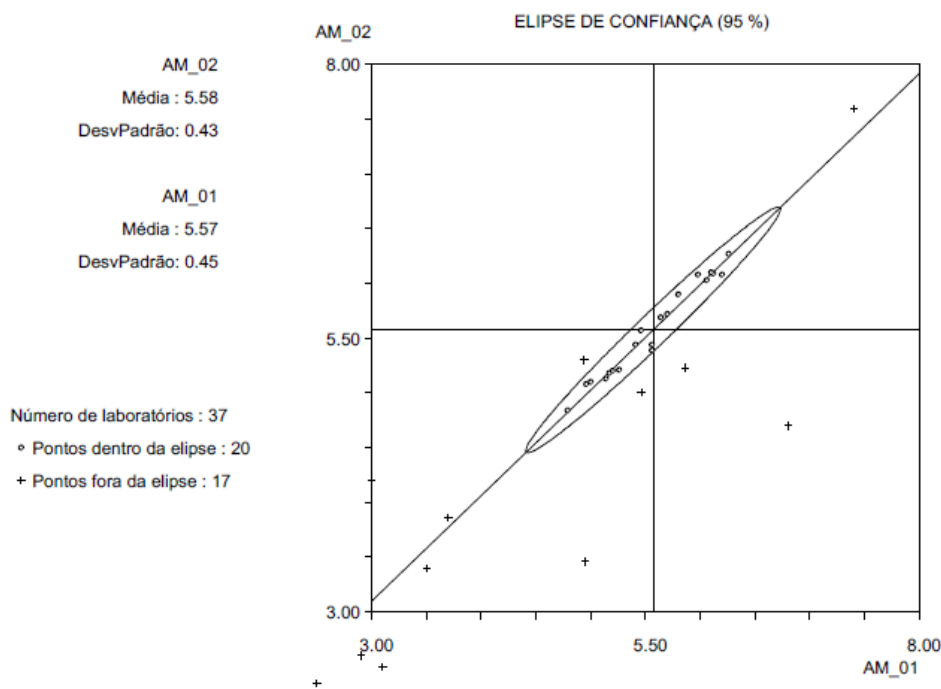


Figura 2: Elipse de confiança com 95% de probabilidade de abrangência para o parâmetro Nitrato em um lote de água de abastecimento público com 37 participantes.

Comentários interpretativos dos resultados de participantes com potenciais possibilidades de erros:

Laboratórios: 26, 39, 48 - Erro aleatório.

Verificar analista/operador e procedimentos. Provável erro na determinação da amostra AM_01 ou AM_02.

Verificar troca de amostras, erro de manuseio.

Laboratório: 20 - Erro aleatório.

Verificar analista/operador e procedimentos. Provável erro na determinação da amostra AM_01.

Laboratório: 8 - Erro aleatório.

Verificar analista/operador e procedimentos. Provável erro na determinação da amostra AM_02.

Laboratórios: 14, 27, 35, 36, 42, 46, 49, 53 - Erro sistemático + aleatório.

Verificar a calibração do instrumental analítico/equipamento.

Verificar introdução de erro sistemático, na metodologia, pelo analista/operador.

Verificar variação das condições ambientais, instabilidade do instrumental analítico/equipamento.

Verificar variabilidade de brancos, contaminação, perdas variável, erro técnico.

Laboratórios: 30, 32, 55, 57 - Erro sistemático.

Verificar a calibração do instrumental analítico/equipamento.

Verificar introdução de erro sistemático, na metodologia, pelo analista/operador.

Verificar interferências por contaminações.



Relatório final

A conclusão de cada rodada é realizada com a apresentação de relatórios entregues a todos os participantes. Neste relatório, é incluída a tabela resumida com os resultados dos desempenhos dos resultados dos parâmetros analisados pelo respectivo Laboratório, conforme exemplo mostrado na tabela 2.

Tabela 2: Resumo dos desempenhos dos resultados dos laboratórios.

117ª RODADA DO PROGRAMA INTERLABORATORIAL PROÁGUA AMBIENTAL - PIPA								
Data da abertura das amostras: 23 de março de 2018								
PARÂMETROS	Unidade	nº de participantes no ensaio	RESULTADOS GERAIS		RESULTADOS DO Lab. (cod 02)			Desempenho dos resultados
			MEDIA ARITMÉTICA (*)	DESVIO PADRÃO (*)	RESULTADO MÉDIO	DESVIO RELATIVO À MÉDIA ARITMÉTICA	Z-score	
DBO _{5,20}	mg/L	34	2170	418	2396	-226	-0,541	EXCELENTE
DQO	mgO ₂ /L	36	3559	310	3490	69	0,222	EXCELENTE
pH à 25°C	-	40	9,47	0,15	9,66	-0,19	-1,240	BOM
Sólidos Totais	mg/L	31	5517,4	182,1	5250,0	267,4	1,469	ACEITÁVEL
Sólidos Totais Fixos	mg/L	28	3806,6	163,0	3521,0	285,6	1,752	ACEITÁVEL
Sólidos Totais Voláteis	mg/L	27	1645,9	161,4	1729,0	-83,1	-0,514	EXCELENTE
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	32	116,2	38,0	126,0	-9,8	-0,258	EXCELENTE
Óleos e Graxas	mg/L	34	725,2	135,0	579,5	145,7	1,079	BOM
Óleos Minerais	mg/L	18	72,6	30,3	140,5	-67,9	-2,237	QUESTIONÁVEL
Sólidos Sedimentáveis	mL/L	38	39,1	3,5	39,0	0,1	0,039	EXCELENTE
Oxigênio Dissolvido	mgO ₂ /L	20	7,89	0,39	7,60	0,29	0,730	BOM
Fenol	mg/L	17	0,252	0,059	0,500	-0,249	-4,213	INSATISFATÓRIO

(*) Considerando apenas os resultados válidos

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

- A participação em programas interlaboratoriais é reconhecidamente uma das principais atividades na rotina de laboratórios com sistema de gestão da qualidade, contribuindo para a garantia da qualidade dos resultados de seus ensaios.
- O fato do PIPA utilizar amostras não artificiais tem como principal vantagem a aproximação da realidade da rotina dos laboratórios participantes das rodadas, considerando que nos ensaios, necessariamente, deverão ser considerados os interferentes comumente encontrados.
- É comprovado que a participação em programas interlaboratoriais repercute na aproximação da excelência da qualidade dos resultados produzidos.
- Uma vez disponíveis programas interlaboratoriais que contemplem os ensaios do escopo do laboratório, é recomendado a participação em intervalos não superior a um ano.
- Após a participação em cada rodada, o laboratório participante deve fazer uma análise crítica de seus resultados e, quando necessário, providenciar ações corretivas ou de melhorias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBANO, F. M. & RODRIGUES M. Garantia da Qualidade Analítica por meio de Programas de Comparações Interlaboratoriais. VII SEPROSUL, NOVEMBRO/2007.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - NBR ISO/IEC 17025:2017 - Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - NBR ISO/IEC 17043:2011 - Avaliação da conformidade - Requisitos gerais para ensaios de proficiência.
4. DA SILVA, Marília R. Programa de Comparação Interlaboratorial: Uma ferramenta para a garantia de qualidade analítica entre laboratórios, PUC-RS, Porto Alegre, junho/2008.



**Encontro Técnico
AESABESP**

29º Congresso Nacional
de Saneamento e
Meio Ambiente



FENASAN

parceiro

IFAT

2018

5. FALCONI, V. C. TQC – Controle de Qualidade Total. Rio de Janeiro, Editora: Bloch, Rio de Janeiro, 1992.
6. SOARES, Mauricio A. – Comparações Interlaboratoriais na Acreditação de Laboratórios pela CGCRE/INMETRO – Apresentação no IAAC Workshop - Proficiency Testing in Laboratory Accreditation – extraído de www.inmetro.gov.br extraído em 08/05/2018.
7. BORGES, R. M. H. Comparação Interlaboratorial: Instrumento para Garantia de Qualidade em laboratórios.