

Revista da Graduação

Vol. 4

No. 1

2011

17

Seção: FACULDADE DE ENGENHARIA

Título: Processo de Certificação de Materiais de
Referência

Autores: Thais Medeiros Rodrigues e Filipe de Medeiros Albano

Este trabalho está publicado na Revista da Graduação.

ISSN 1983-1374

<http://revistaseletronicas.pucrs.br/ojs/index.php/graduacao/article/view/8658/6119>

Processo de Certificação de Materiais de Referência

Thais Medeiros Rodrigues (thaisinhamedeiros@hotmail.com)

Filipe de Medeiros Albano (filipe.albano@pucrs.br)

RESUMO

O presente artigo aborda a preparação e certificação de um material de referência. O material foi preparado de acordo com as normas ISO GUIDE 35 e a ABNT ISO/GUIA 34, em parceria entre a Rede Metrológica RS e uma indústria de polímeros. A produção foi realizada a partir de um ensaio de proficiência, contando com a participação de laboratórios da indústria em questão, onde os resultados obtidos no ensaio foram analisados conforme a norma NATA – *Guide to Nata Proficiency Testing*. O estudo apresenta a sistemática de preparação de material de referência executada pela Rede Metrológica RS. Os resultados do ensaio de proficiência foram utilizados para a determinação do valor alvo do material polimérico, no parâmetro índice de fluidez. Além disso, foi determinado o valor da incerteza de medição do material, considerando a variabilidade dos resultados do grupo participante do EP e dos testes de homogeneidade e estabilidade.

Palavras-chave: Material de Referência Certificado. Ensaio de Proficiência. Incerteza de Medição e Qualidade.

1 INTRODUÇÃO

A disseminação dos conceitos e da importância da metrologia tem levado a indústria a uma evolução constante. Desta forma, os laboratórios têm aumentado os investimentos na busca por ferramentas adequadas para contribuir com a garantia dos resultados de medição, sendo os Materiais de Referência (MR) inseridos neste contexto (SOUZA *et al.*, 2007).

Segundo Jornada *et al.* (2008), laboratórios com sistemas de gestão reconhecidos por organismos independentes e com credibilidade colaboram com a crescente demanda da indústria por serviços analíticos com resultados mais confiáveis. Além disso, esta confiabilidade está ligada a rastreabilidade dos resultados a níveis nacionais ou internacionais.

Com o aumento da competitividade e a necessidade de demonstrar qualidade, os laboratórios de ensaios e calibração devem buscar recursos para garantir a confiabilidade metrológica de seus serviços. Para tanto, é necessária a implementação e utilização de um sistema da qualidade controlado. A ABNT NBR ISO/IEC 17025 é uma norma para

laboratórios de ensaio e calibração, que permite o controle do sistema da qualidade, padronização dos processos técnicos dos ensaios e/ou calibrações, rastreabilidade e confiança analítica no resultado emitido. Além disso, o laboratório que trabalha com base nesta norma deve ter seu foco na melhoria contínua.

De acordo com Moura e Costa (2010), para os laboratórios atingirem resultados de medições com rastreabilidade metrológica assegurada e qualidade é necessária a utilização de elementos de referência (padrões rastreáveis e/ou materiais de referência) na calibração e validação dos métodos de medição. A rastreabilidade metrológica é um aspecto fundamental para a comparabilidade de resultados analíticos. Conforme estabelecido pelo INMETRO (2009, p.26), rastreabilidade é a “propriedade do resultado de uma 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”.

Para garantir a rastreabilidade de determinados parâmetros em áreas como química, física, biologia, entre outras, pode-se utilizar um MR. Segundo ABNT (2000), um MR pode ser uma substância pura ou uma mistura, na forma de gás, líquido ou sólido, que possui um ou mais valores de propriedades, sendo homogêneos e bem estabelecidos. Quando seus valores de propriedade estão definidos, possuindo a rastreabilidade exata da unidade na qual os valores da propriedade são expressos, e cada valor possui a incerteza de medição estabelecida, chama-se Material de Referência Certificado (MRC). Dentro deste contexto, percebe-se que a utilização do MRC torna-se fundamental para os laboratórios que desejam obter resultados metrologicamente confiáveis.

As empresas brasileiras, muitas vezes, possuem dificuldades em adquirir um MR, que é uma ferramenta essencial para a garantia dos resultados de medição, pois há inexistência destes materiais na indústria brasileira e quando importados possuem custo elevado para o laboratório (SOUZA *et al.*, 2007). De acordo com Moura e Costa (2010), há pouca disponibilidade de MR químicos no Brasil, o que dificulta a aquisição por parte dos laboratórios, criando um problema em suas rotinas. Essa falta de acesso a MR dificulta o cumprimento dos critérios estabelecidos pela ABNT NBR ISO/IEC 17025.

O presente artigo tem como objetivo principal apresentar uma sistemática para certificação de um MR. Como objetivos secundários pode-se citar: aplicação da sistemática para certificação de MR em um programa de qualidade da Rede Metrológica RS e apresentação dos valores certificados de um MR. No trabalho desenvolvido não serão abordados temas como a utilização de ferramentas da qualidade, metodologia 6 sigma e certificação ABNT NBR ISO 9001. O enfoque desta pesquisa está ligado à área de metrologia

e certificação de MR. Pesquisas de satisfação de clientes e seleção de fornecedores não serão abordadas neste trabalho. A análise de custo da preparação de MRC também não será mencionada no presente estudo.

Este artigo é composto por cinco seções. Na primeira, aborda-se a introdução. Na segunda é apresentado o referencial teórico, que é subdividido em quatro etapas, sendo elas: sistema da qualidade e a ABNT NBR ISO/IEC 17025, Ensaio de Proficiência (EP), MR e MRC e Incerteza de Medição. Na terceira seção encontra-se o método de pesquisa e o método do trabalho. A aplicação prática da certificação do MR está descrita na seção quatro e por último é apresentada a conclusão do trabalho.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Sistema da qualidade e a ABNT NBR ISO/IEC 17025

Para garantir o fornecimento de produtos e serviços com eficiência, sem falhas e com perdas progressivamente menores é essencial a implementação de um sistema de gestão da qualidade. Em laboratórios de ensaios e calibração aplica-se a ABNT NBR ISO/IEC 17025, que estabelece diretrizes para a gestão da qualidade dos mesmos, tendo como um de seus objetivos garantir a confiança analítica dos ensaios e calibrações (ALBANO; RAYA-RODRIGUEZ, 2009).

De acordo com Magalhães e Noronha (2006), os critérios para um laboratório obter competência técnica, possuindo um sistema da qualidade efetivo e capacidade de fornecer resultados tecnicamente válidos, estão estabelecidos pela ABNT NBR ISO/IEC 17025. Através desta norma, os serviços tornam-se padronizados conforme especificações estipuladas, assim garantindo qualidade do resultado final. Desta maneira, o laboratório possuirá vantagens diante dos seus concorrentes, buscando superar as expectativas dos clientes, podendo assim conquistar um mercado cada vez maior e exigente.

A ABNT NBR ISO/IEC 17025 é aplicável a todos os laboratórios que realizam ensaios e/ou calibrações, sendo utilizada no sistema de gestão para qualidade, operações técnicas e administrativas. Laboratórios que estiverem de acordo com esta norma também estarão de acordo com a ABNT NBR ISO 9001, porém o contrário não é válido, pois laboratórios que operarem somente com a ABNT NBR ISO 9001 não demonstram

competência em produzir resultados tecnicamente válidos. Vale destacar que a norma é dividida em duas etapas, sendo elas: requisitos gerenciais (seção 4) e requisitos técnicos (seção 5) (ABNT, 2005). Na próxima seção é abordado o EP, que é uma ferramenta para garantia da qualidade.

2.2 Ensaio de Proficiência

O EP é uma ferramenta da qualidade que tem como objetivo auxiliar laboratórios de ensaios e calibração para a garantia dos seus serviços prestados, fornecendo apoio ao sistema de gestão da qualidade. Através do EP é possível determinar e monitorar o desempenho individual dos laboratórios, propiciar subsídios aos laboratórios para a identificação e solução de problemas analíticos, agregar valor ao controle da qualidade e fornecer confiança adicional aos clientes dos laboratórios (RMRS, 2010-a).

Segundo o item relacionado à garantia da qualidade da ABNT NBR ISO/IEC 17025 o laboratório deve monitorar a validade dos ensaios e calibrações realizados através de um procedimento de controle da qualidade, onde os resultados devem ser registrados e a tendência seja identificada, sendo analisada criticamente. Tal monitoramento pode ser realizado através de participações em EP (ABNT, 2005).

De acordo com Silva (2008), para a avaliação do desempenho dos resultados fornecidos por laboratórios de ensaio e calibração é essencial a participação em EPs, também chamados de Programas de Comparações Interlaboratoriais (PCI), assim garantindo a confiabilidade analítica em seu processo. O PCI é uma ferramenta da qualidade que deve ser desenvolvida através de uma empresa que seja um provedor qualificado, possuindo isenção nos resultados e garantindo a confidencialidade dos participantes.

Para o desenvolvimento do EP, os provedores podem seguir os princípios estabelecidos pela ABNT ISO/IEC Guia 43-1 e pelo ILAC G13:08 – *Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes*, que determinam a sistemática para a produção e execução dos mesmos. Em cada EP deve ser definido o desenvolvimento e operação do programa, estabelecendo: laboratórios de referência, possíveis participantes, amostras, frequência do programa, entre outros (RMRS, 2010-b). Destaca-se que um EP pode ser realizado na área de calibração ou ensaios.

Na área de ensaios as amostras de um EP são preparadas de forma que sejam homogêneas. Posteriormente, elas são enviadas a cada laboratório participante. As mesmas

são analisadas pelos laboratórios e seus resultados são enviados ao provedor, para a análise estatística. A norma recomendada pelo ILAC G13:08 para a análise estatística dos resultados é a ISO/DIS 13528 - *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*. O método estatístico é o da estatística robusta, pois sofre pouca influência de valores dispersos (*outliers*), o que dispensa a utilização de procedimentos para a identificação e remoção desses valores. Esta norma trabalha com média e desvio robusto.

Outra norma aplicável aos EP é a NATA – *Guide to Nata Proficiency Testing* . Esta referência também indica o uso da estatística robusta, através do uso da mediana e da Amplitude Interquartílica Normalizada (IQN). De acordo com NATA¹ *apud* Silva (2008), o valor de IQN pode ser obtido através da subtração entre o 3º e o 1º quartil do conjunto de dados, sendo este valor multiplicado por 0,7413. A constante 0,7413 é proveniente da distribuição normal padrão que tem média de zero e desvio igual a 1. O intervalo de IQN de tal distribuição é de [-0,6745;+0,6745]. Para converter o IQN para a estimativa do desvio padrão deve-se dividir 1 por 1,3490, obtendo-se o valor da constante de 0,7413.

O desempenho de cada laboratório participante é avaliado a partir da análise estatística dos resultados enviados, sendo definida a estimativa do valor real (valor designado) através de consenso (que pode ser a média robusta ou a mediana dos participantes). As amostras preparadas também são analisadas através de teste de homogeneidade e estabilidade. Na Figura 1 pode-se observar a sistemática de execução de um EP.



Figura 1 – Sistemática do EP
Fonte: Elaborado pelo autor (2010)

¹ National Association of Testing Authorities (NATA). *Guide to NATA proficiency testing*. Austrália, 2004.

De acordo com a Figura 1, na primeira etapa, o provedor tem como responsabilidades o planejamento do programa, preparação e envio das amostras. Na segunda etapa, o laboratório recebe as amostras e tem como dever analisá-las e enviar os resultados para o provedor. Por último, o provedor recebe os resultados de todos os laboratórios participantes e analisa estatisticamente, divulgando o desempenho de cada laboratório através de um relatório. As amostras preparadas para o EP podem tornar-se um MRC, a partir da análise e certificação dos resultados dos laboratórios. Na próxima seção é apresentada a sistemática para preparação e certificação do MR.

2.3 Materiais de Referência e Materiais de Referência Certificados

Para obter qualidade nas medições, um laboratório deve obter métodos e equipamentos validados, pessoal qualificado e competente, desempenho aceitável em EP, dentre outros aspectos. Desta maneira, é fundamental a utilização de MR, por ser uma ferramenta utilizada na validação de métodos, calibração de equipamentos, estimativa da incerteza de medição e treinamentos da equipe (INMETRO, 2010). De acordo com INMETRO (2009, p.46), um MR é um “material, suficientemente homogêneo e estável em relação a propriedades específicas, preparado para se adequar a uma utilização pretendida numa medição ou num exame de propriedades qualitativas”. Este MR torna-se um MRC quando o mesmo é “acompanhado de uma documentação emitida por organismo com autoridade, a qual fornece um ou mais valores de propriedades específicas com incertezas e as rastreabilidades associadas, utilizando procedimentos válidos” (INMETRO, 2009, p.47). Para Albano (2010), o MRC também pode ser utilizado para gráficos de controle metrológicos (cartas de controle), cálculo de incerteza de medição, treinamento de analistas, verificação da exatidão e precisão de métodos, entre outros.

O avanço da tecnologia tem exigido MRC em diversas áreas e com demandas cada vez maiores, sendo difíceis de ser atendida em todos os tipos e quantidades solicitadas, pois a sua produção é lenta, meticulosa e dispendiosa (ABNT, 2002). As normas aplicáveis ao processo de preparação e certificação de MR e MRC estão citadas Figura 2.

Normas	Nome	Ano de vigência
ABNT ISO GUIA 30	Termos e Definições Relacionados com Materiais de Referência.	2000
ABNT ISO GUIA 31	Conteúdo de Certificados de Materiais de Referência.	2000
ABNT ISO GUIA 32	Calibração em Química Analítica e Uso de Materiais Certificados.	2000
ABNT ISO GUIA 33	Utilização de Materiais de Referência Certificados.	2002
ABNT ISO GUIA 34	Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência.	2004
ISO GUIDE 35	<i>Reference materials – General and statistical principles for certification.</i>	2006

Figura 2 – Normas aplicáveis ao processo de preparação e certificação de MR e MRC

Fonte: Elaborado pelo autor (2010)

Para Guimarães (2007), é necessária uma análise das fontes de incerteza que interferem na validade dos valores certificados no processo de certificação do MR, sendo este critério estabelecido no ISO GUIDE 35. Tais fontes de incerteza são importantes para o desenvolvimento e certificação do mesmo, sendo elas: incerteza da caracterização, incerteza da homogeneidade, incerteza da estabilidade ao transporte e incerteza de estabilidade devido ao armazenamento.

Assim como a demanda por MR está crescendo, a quantidade de produtores também está sendo ampliada. Desta maneira, para obter-se qualidade em tais produtos é necessário que o produtor obtenha competência científica e técnica. O produtor de um MR deve seguir os requisitos determinados pela ABNT ISO/GUIA 34, que estabelece as diretrizes para obter a competência técnica exigida no mercado (ABNT, 2004).

A produção de MRC pode ser realizada a partir das amostras preparadas em um EP. Desta forma, é necessário preparar amostras a mais do que a quantidade necessária para o EP e utilizar os resultados dos laboratórios participantes para designar o valor alvo do MR, bem como sua incerteza de medição. O ISO GUIDE 35 estabelece os critérios para certificação de MR com valores obtidos do EP. Esta norma propõe o uso da Análise de Variância – ANOVA (*one-way*), onde os valores de consenso do grupo e a incerteza podem ser obtidos (RMRS, 2009-a).

De acordo com ISO (2006), o provedor do EP deve utilizar os resultados dos laboratórios participantes no EP para a certificação do MR. A primeira etapa é identificar o valor alvo do grupo (\bar{x}), que pode ser determinado através da Equação 1. Onde, p é o número de laboratórios que participaram do EP e n é o número de repetições (vias) analisadas por cada laboratório. Vale a ressalva de que, antes de calcular o valor de referência, deve-se

aplicar um procedimento para excluir os laboratórios que são considerados *outliers*, para que eles não influenciem o processo de certificação.

$$\bar{\chi} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \chi_i \quad (1)$$

Depois de determinado o valor alvo, pode-se passar para a segunda etapa que está focada no cálculo da incerteza de medição do material. Para tanto, é necessário utilizar a análise dos resultados através da ANOVA (*one-way*). Com os dados da ANOVA, pode-se realizar o cálculo da incerteza de medição ($U(\bar{x})$), utilizando-se as Equações 2, 3 e 4 (ISO, 2006). Vale destacar que a ANOVA, neste caso, não tem o objetivo de verificar se existe diferença significativa entre os valores. O seu objetivo é a identificação da variabilidade ENTRE (MQ entre) e DENTRO (MQ dentro) dos laboratórios participantes da certificação do MR.

$$U(\bar{x}) = \sqrt{\frac{s_L^2}{p} + \frac{s_r^2}{n \times p}} \quad (2)$$

$$s_L^2 = \frac{MQ\ entre - MQ\ dentro}{n} \quad (3)$$

$$s_r^2 = MQ\ dentro \quad (4)$$

Este processo deve ser realizado para cada parâmetro que se deseja obter a certificação. O valor certificado é representado da seguinte maneira: valor alvo \pm incerteza de medição. Na próxima seção é apresentado o procedimento para a obtenção da incerteza de medição de um resultado. O mesmo faz parte da caracterização do material.

2.4 Incerteza de Medição

A incerteza de medição pode ser entendida como um “parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando” (INMETRO, 2009, p.22). Ainda, de acordo com Albano e Rodriguez (2009), a incerteza de medição é uma faixa de dispersão ou intervalo que pode ser atribuído a um mensurando, sendo relacionado a um valor de medição. Na Figura 3, observa-se como a incerteza de medição está relacionada com o resultado de ensaio.

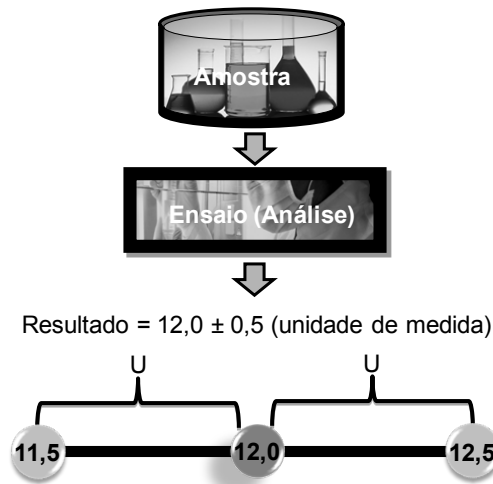


Figura 3 – Resultado do ensaio e incerteza de medição associada
 Fonte: Elaborado pelo autor (2010)

A lógica da Figura 3 demonstra a análise de uma amostra e a obtenção de um resultado de ensaio. Vale destacar que existem variáveis que interferem na determinação do resultado, sendo estas chamadas de componentes de incerteza. Desta maneira é necessário calcular a incerteza de medição do ensaio. Este valor é associado ao resultado de medição da seguinte forma: valor da medição \pm incerteza de medição.

Conforme estabelecido pelo ABNT e INMETRO (2003), existem dois tipos de incerteza de medição: Tipo A e Tipo B. A incerteza do Tipo A é embasada em uma análise estatística de diversas repetições no momento do ensaio, como exemplo pode-se citar um desvio padrão experimental da média. Já a incerteza do Tipo B utiliza meios diferentes da análise estatística, tais como: incertezas herdadas da calibração dos equipamentos e padrões, especificações dos equipamentos, entre outros.

De acordo com Jornada (2009), a incerteza padrão de cada grandeza de entrada no modelo matemático da medição é estimada através das fontes do Tipo A e Tipo B. Destaca-se que a incerteza padrão é dependente do tipo de componente de incerteza e da distribuição de probabilidade a ela associada. Para cada distribuição de probabilidade há um divisor relacionado, conforme Figura 4.

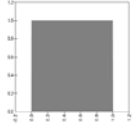
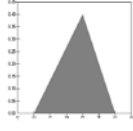
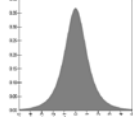
Tipo de Componente / Fontes de Incerteza	Distribuição de Probabilidade	Divisor
Quando se conhecem apenas os valores máximos e mínimos de variação ($\pm a$): por exemplo, o erro máximo admissível para um determinado equipamento ou o efeito causado pela resolução finita do equipamento utilizado.	Retangular 	$\sqrt{3}$
Quando se conhecem os valores máximos e mínimos de variação ($\pm a$) e o valor mais provável: por exemplo, o erro de posicionamento de um instrumento em uma marca de escala.	Triangular 	$\sqrt{6}$
a) Desvio padrão da média de um conjunto de N medições repetidas. b) Desvio padrão histórico ou de uma série de medições.	t-Student 	a) \sqrt{N} b) 1

Figura 4 – Fontes de Incerteza e Distribuições de Probabilidade
Fonte: Adaptado de RMRS (2009-b)

Um resultado de ensaio pode apresentar a incerteza expandida ou combinada. De acordo com ABNT e INMETRO (2003, p.3), a definição de incerteza combinada é “incerteza padrão do resultado de uma medição, quando este resultado é obtido por meio dos valores de várias outras grandezas, sendo igual à raiz quadrada positiva de uma soma de termos, que constituem as variâncias ou covariâncias destas outras grandezas, ponderadas de acordo com quanto o resultado da medição varia com mudanças nestas grandezas” e a definição da incerteza expandida é a “grandeza que define um intervalo em torno do resultado de uma medição com o qual se espera abranger uma grande fração da distribuição dos valores que possam ser razoavelmente atribuídos ao mensurando”. Para a determinação do valor da incerteza de medição do resultado de uma análise é necessário calcular primeiro o valor da incerteza combinada, para depois determinar o valor da incerteza expandida.

Para determinar o valor da incerteza de medição, pode-se seguir os passos definidos pelo *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM), em português chamado de Guia para Expressão da Incerteza nas Medições. A seguir estão descritas as etapas para o cálculo (ABNT e INMETRO², 2003 *apud* Jornada, 2010):

² ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) e INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Guia para Expressão da Incerteza de Medição**. 3 ed. Rio de Janeiro: ABNT, INMETRO, 2003.

- a) Definir o modelo matemático da medição: identificar qual é a função matemática que obtém o resultado da análise desejada, através da relação das variáveis e o mensurando;
- b) Identificar as componentes de incerteza: é necessário definir quais fatores interferem na incerteza de medição. Através do modelo matemático é possível identificar algumas variáveis, porém existem outras variáveis que não estão explícitas no modelo;
- c) Estimar as incertezas padrão: as componentes de incerteza identificadas anteriormente, devem ser convertidas em uma medida equivalente a um desvio padrão (σ);
- d) Calcular os coeficientes de sensibilidades: as unidades de medida também devem ser convertidas;
- e) Determinar a contribuição da incerteza de cada valor de entrada: deve-se multiplicar a incerteza padrão de cada componente pelo seu coeficiente de sensibilidade;
- f) Obter a incerteza combinada (u_c): é possível definir através da Equação 5;

$$u_c(x) = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2(x)} \quad (5)$$

- g) Obter a incerteza expandida (U): o primeiro passo é estabelecer graus de liberdade (v_i) para todos os componentes de incerteza. A partir disso, encontra-se o grau de liberdade efetivo (v_{eff}) através da Equação 6. O segundo passo é definir o valor de k, através da tabela t-student. Este valor está relacionado aos graus de liberdade estipulados pela Equação 6. Por último, calcula-se o valor da incerteza expandida, utilizando a Equação 7;

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(x)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(x)}{v_i}} \quad (6)$$

$$U = k \cdot u_c \quad (7)$$

- h) Arredondar a incerteza e resultado de medição: os valores devem apresentar, no máximo, dois algarismos significativos.

O cálculo para a determinação do valor da incerteza de medição é fundamental para a obtenção do resultado final da análise. Através da incerteza de medição, por interferir diretamente na resposta de uma determinada análise, é possível, por exemplo, aceitar ou rejeitar parâmetros, sendo este valor significativo para tomadas de decisões. A próxima seção aborda o método de pesquisa e o método do trabalho.

3 MÉTODO

3.1 Método de Pesquisa

No presente artigo, o método de pesquisa é classificado de acordo com sua natureza, abordagem do problema, objetivo e procedimentos técnicos. Para Boaventura (2004), com relação à natureza pode-se classificar a pesquisa como fundamental ou aplicada e quanto à abordagem do problema em quantitativa ou qualitativa. Desta maneira, quanto a natureza, a pesquisa é classificada como aplicada, pois possui técnicas para a solução de problemas específicos. Para a abordagem do problema a pesquisa pode ser classificada como quantitativa, pois é possível quantificar as informações, utilizando técnicas estatísticas como ferramenta de análise.

Com relação aos seus objetivos pode-se classificar em exploratória, descritiva ou explicativa. Desta maneira, a pesquisa é classificada como explicativa por ter como objetivo a identificação dos fatores que determinam e contribuem para a ocorrência de fenômenos (GIL, 1994).

Por último, com relação ao procedimento técnico, pode-se classificar o artigo como um estudo de caso, por ser considerada uma pesquisa que tenta definir o motivo pelas quais decisões foram tomadas, como foram implementadas e quais resultados foram obtidos (YIN, 2001). De acordo com Gil (1996), um estudo de caso é uma análise que permite o conhecimento detalhado e amplo de um ou poucos objetos.

3.2 Método do Trabalho

O método de trabalho está representado na Figura 5, que descreve as etapas para a sistemática de preparação e certificação do MR através da utilização dos resultados obtidos em um EP.

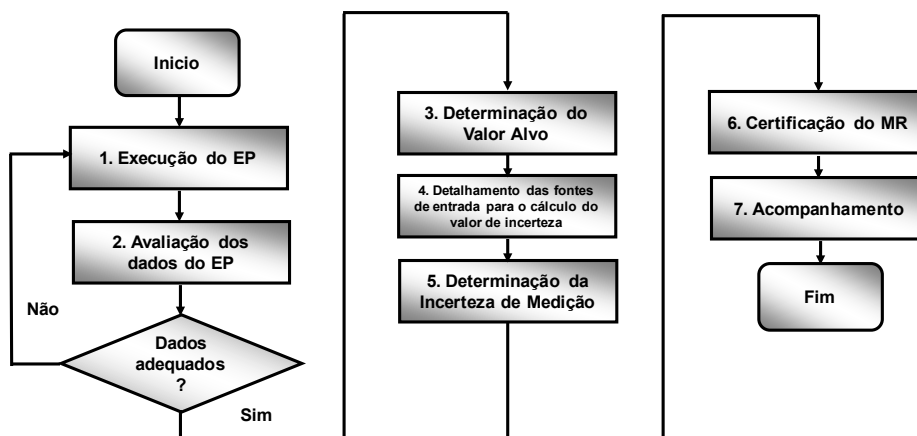


Figura 5 – Sistemática da preparação e certificação do MR

- 1. Execução do EP:** a primeira etapa para a preparação do MRC é a execução do EP. Nesta fase, deve-se preparar os itens de ensaios (amostras) de acordo com especificações pré-determinadas. O MRC deve ser preparado na mesma linha de produção do EP, assim garantindo que o material terá as mesmas características das amostras que serão analisadas pelos participantes. Ao receber a amostra, o participante do programa realiza as análises dos parâmetros analíticos propostos no EP.
- 2. Avaliação dos dados do EP:** os resultados obtidos pelos participantes nas análises do EP são enviados para o provedor e são analisados estatisticamente. Esta etapa segue os princípios da norma NATA – *Guide to Nata Proficiency Testing*, onde a determinação da estimativa do valor real (valor de referência) é obtida através da mediana das médias das vias de cada participante. Para uma medida de dispersão (equivalente ao desvio padrão da estatística clássica), utiliza-se o conceito da IQN. A avaliação dos dados consiste na determinação do desempenho dos participantes (satisfatório, questionável ou insatisfatório), que é obtida através do Escore Z (Equação 9). Para a determinação do Coeficiente de Variação do grupo (CV), utiliza-se a Equação 8.

$$CV = \frac{IQN}{mediana(x)} \times 100 \quad (8)$$

$$Z = \frac{x_i - mediana(x)}{IQN} \quad (9)$$

Onde,

x_i = média das 3 vias obtidas pelo participante i ;

$mediana(x)$ = valor da mediana das médias dos participante.

Se os dados estudados forem considerados adequados, ou seja, se o CV for no máximo 30%, pode-se continuar o processo de certificação, caso contrário é necessário realizar uma nova rodada do EP.

- 3. Determinação do valor alvo:** para a determinação do valor alvo do MRC, o primeiro passo é eliminar os valores dispersos (*outliers*), permanecendo apenas aqueles considerados satisfatórios. Para tanto, utiliza-se o escore Z , onde considera-se como *outlier* os valores de $|Z| \geq 2$. Após a exclusão, deve-se aplicar a Equação 1, assim determinando o valor alvo do MRC.
- 4. Detalhamento das fontes de entrada para o cálculo de incerteza de medição:** deve-se obter o valor correspondente a cada fonte de entrada para o cálculo da incerteza de medição do material, tais como: variabilidade da homogeneidade e estabilidade e incerteza do grupo de participantes. A seguir estão descritas as sistemáticas para a identificação das fontes de incerteza.
 - a) Identificação da variabilidade da homogeneidade e estabilidade:** ao longo do lote produzido deve-se selecionar 10 amostras para identificar a variação de homogeneidade e estabilidade. Um laboratório deve ser designado para a realização dos testes em questão. No primeiro dia após o envio das amostras aos participantes, as 10 amostras devem ser analisadas em duplicatas (ou seja, 2 vias para cada amostra), os resultados obtidos são submetidos ao teste de homogeneidade, onde deve-se calcular o desvio das médias. Já o teste de estabilidade possui duas etapas: estabilidade de curta duração (realizado 14 dias após o teste de homogeneidade) e a estabilidade de longa duração (sendo realizada em períodos pré-definidos). Após 14 dias da realização das análises de homogeneidade, deve-se executar os ensaios para o teste de estabilidade de curta duração. Para tanto, 3 amostras são selecionadas aleatoriamente entre as 10 retiradas anteriormente, sendo analisadas em duplicata. O procedimento para os testes de estabilidade de longa duração são similares, porém espera-se um tempo de 2 a 3 meses depois da rodada do EP para executar os testes, e as análises são realizadas em uma amostra controle. A estimativa da variabilidade da estabilidade é calculada através da amplitude entre a média dos resultados do teste de homogeneidade e as médias dos resultados das análises de estabilidade de longa e curta duração. A variabilidade da homogeneidade e estabilidade deve ser incorporada ao cálculo de incerteza de medição do material.

- b) Determinação da incerteza do grupo participante:** deve-se determinar o valor de contribuição da incerteza do grupo participante através da aplicação das Equações 1, 2 e 3, utilizando os dados da ANOVA.
- 5. Determinação da incerteza de medição:** deve-se calcular a incerteza de medição do MR. Para a estimativa da incerteza deve-se considerar a combinação da variação do grupo e a variabilidade dos testes de homogeneidade e estabilidade.
 - 6. Certificação do MR:** após a determinação do valor alvo e do valor da incerteza de medição, deve-se elaborar um certificado para o MRC. Além disso, o frasco do MRC deve possuir um rótulo contendo as seguintes informações: nome do produtor do MRC, nº do lote, referencia do certificado que acompanha o MR e validade do material.
 - 7. Acompanhamento:** após a certificação, o MRC deve ser acompanhado para a verificação da permanência dos valores certificados nos determinados parâmetros. Para esta avaliação, amostras do lote são retiradas e definidas como amostras controle. As mesmas são analisadas em uma periodicidade definida anteriormente. Os resultados obtidos são analisados e caso algum valor seja alterado no decorrer do tempo, o mesmo deve ser certificado novamente.

4 APLICAÇÃO PRÁTICA

4.1 Descrição da Empresa

Em 1992, com o objetivo de auxiliar e qualificar as áreas de metrologia, o sistema FIERGS/SENAI e a Comunidade Científica e Tecnológica do Estado do Rio Grande do Sul criaram uma organização não governamental de cunho técnico-científico, sem fins lucrativos, sendo denominada Rede Metrológica do Rio Grande do Sul (RMRS). Tendo como foco disponibilizar serviços de qualidade, a RMRS possui seu sistema da qualidade certificado desde 1997, atualmente em conformidade com a norma ABNT NBR ISO 9001:2008.

Desde então, a RMRS vem buscando cumprir a sua missão que é “qualificar e fomentar uma rede de laboratórios, disponibilizar serviços em conformidade com critérios internacionais e difundir a cultura metrológica, promovendo parcerias, garantindo sua auto-suficiência e contribuindo com o desenvolvimento socioeconômico e tecnológico do País”. Para tanto, atua nas áreas mais diversificadas da metrologia, tendo como suas atividades

principais: avaliações de laboratórios, programas interlaboratoriais, eventos, treinamentos, seminários e preparação de materiais de referência certificados. Seus clientes são laboratórios de ensaios e calibração, dentre eles laboratórios de universidades, prestadores de serviços, indústria e do governo.

Atualmente, a RMRS está com 289 laboratórios associados, dos quais 171 possuem reconhecimento de competência técnica segundo a ABNT NBR ISO/IEC 17025. Até o início de 2010 já foram realizados 94 EP nas áreas mais diversas da metrologia, como: áreas de meio-ambiente, combustíveis, produtos petroquímicos, névoa salina, microbiologia, ecotoxicologia, cromatografia iônica, vinhos, cachaça, sementes, toxicologia, calibração de termômetros, calibração de balanças, calibração de instrumentos dimensionais, calibração de instrumentos elétricos, entre outras. A preparação e certificação de MRC é o mais novo produto da RMRS, sendo preparado e certificado através do EP. Até o presente momento foram produzidos 4 MRC, sendo eles: águas, carvão, polímeros e vinhos.

4.2 Resultados Obtidos

Nesta etapa são apresentados os resultados da aplicação do método de trabalho em um programa de qualidade realizado pela RMRS em parceria com uma indústria de polímeros, com o objetivo de certificar um MR.

4.2.1 Execução do EP

O EP realizado contou com a participação de 17 laboratórios da indústria parceira, sendo avaliados 17 participantes na análise de índice de fluidez. Cada participante recebeu uma amostra de polipropileno para a realização do ensaio. As análises foram realizadas em triplicatas (3 vias) pelos participantes e os resultados identificados foram enviados para a RMRS. As amostras de MR foram armazenadas, não sendo utilizadas até o final do processo de certificação.

4.2.2 Avaliação dos dados do EP

Os resultados das 3 vias de cada participante foram avaliados de acordo com a norma NATA – *Guide to Nata Proficiency Testing*. A primeira etapa realizada foi a determinação da

estimativa do valor de referência através da mediana das médias das vias de cada participante, para o processo de cálculo do Escore Z, que visa identificar os *outliers*. Para a determinação do coeficiente de variação (CV), utilizou-se a Equação 8. O desempenho de cada participante foi obtido através do Escore Z (Equação 9), sendo avaliado com relação à média de suas três vias.

Na Tabela 2 pode-se observar que o valor do CV do grupo foi 1,65%, o que significa que os dados são adequados, considerando que o critério de aceitação é no máximo 30%. Para a verificação de *outliers* verifica-se o desempenho de cada laboratório através do Escore Z (Tabela 1). Observando os resultados percebe-se que nenhum participante possui os valores de $|Z| \geq 2$, não sendo necessária a exclusão de resultados.

Tabela 1 – Resultados do EP

Participante	Resultado enviado pelo participante			Dados estatísticos	
	Via 1 [g/10 min]	Via 2 [g/10 min]	Via 3 [g/10 min]	Média [g/10 min]	Escore Z da média
1	3,47	3,52	3,48	3,49	-1,57
2	3,47	3,48	3,46	3,47	-1,91
3	3,54	3,53	3,52	3,53	-0,90
4	3,54	3,70	3,65	3,63	0,79
5	3,58	3,57	3,52	3,56	-0,45
6	3,55	3,65	3,61	3,60	0,34
7	3,58	3,62	3,56	3,59	0,06
8	3,63	3,70	3,75	3,69	1,85
9	3,56	3,62	3,47	3,55	-0,56
10	3,66	3,68	3,65	3,66	1,35
11	3,54	3,63	3,58	3,58	0,00
12	3,55	3,59	3,63	3,59	0,11
13	3,50	3,54	3,56	3,53	-0,84
14	3,65	3,70	3,72	3,69	1,80
15	3,57	3,58	3,52	3,56	-0,45
16	3,62	3,57	3,51	3,57	-0,28
17	3,68	3,66	3,61	3,65	1,12

Tabela 2 – Dados Estatísticos do EP

Parâmetro Estatístico Calculado	
Média das médias das 3 vias dos participantes	3,58
Mediana dos dados (valor de referência)	3,58
1º Quartil do conjunto de dados	3,55
3º Quartil do conjunto de dados	3,63
Amplitude Interquartilica (IQ)	0,08
Amplitude Interquartilica Normalizada (IQN)	0,06
Coeficiente de Variação (CV)	1,65%

4.2.3 Determinação do Valor Alvo

O valor alvo do grupo foi determinado pela média das médias dos resultados das 3 vias de cada participante, sendo este valor 3,58, conforme Tabela 2.

4.2.4 Detalhamento das fontes de entrada para o cálculo de incerteza de medição

Nesta etapa, foram identificadas as contribuições correspondentes as componentes que interferem na incerteza de medição do material, sendo elas: incerteza dos resultados do grupo participante do EP, variabilidade do teste de homogeneidade e variabilidade do teste de estabilidade.

4.2.4.1 Identificação da variabilidade da homogeneidade e da estabilidade

Foram selecionadas 10 amostras do mesmo lote de produção do EP para a realização do teste de homogeneidade, sendo analisadas em duplicata, por um laboratório de referência. Os resultados das 2 vias foram analisados para a identificação da variabilidade da homogeneidade. Para tanto, foi calculado o desvio das médias das vias. Conforme identificado na Tabela 3, o desvio das médias é 0,02. Também foi calculada a média das médias das 2 vias, que foi 3,61.

Tabela 3 – Variabilidade da Homogeneidade

Amostras	Via 1 [g/10 min]	Via 2 [g/10 min]	Média [g/10 min]
1	3,61	3,61	3,61
2	3,59	3,71	3,65
3	3,60	3,60	3,60
4	3,59	3,66	3,63
5	3,61	3,55	3,58
6	3,62	3,58	3,60
7	3,63	3,61	3,62
8	3,59	3,61	3,60
9	3,62	3,67	3,65
10	3,59	3,62	3,61
Média das médias do teste de homogeneidade (x)			3,61
Desvio das médias			0,02

Após 14 dias da realização do teste de homogeneidade, 3 amostras, das 10 analisadas anteriormente, foram selecionadas aleatoriamente, através de sorteio, para o teste de estabilidade de curta duração. Para a determinação da variabilidade da estabilidade de curta duração foi calculada a média das médias das 2 vias de cada amostra selecionada (y) que foi 3,47, conforme dados da Tabela 4. Depois de 2 meses foi realizado um novo teste de estabilidade (o de longa duração), com uma amostra controle. O resultado da média do teste de estabilidade de longa duração foi de 3,61. Então, calculou-se a amplitude das médias do teste de homogeneidade e estabilidade (de longa e curta duração) que foi 0,15.

Tabela 4 – Variabilidade da estabilidade.

Amostra	Via 1 [g/10 min]	Via 2 [g/10 min]	Média [g/10 min]
1	3,44	3,51	3,48
8	3,47	3,45	3,46
10	3,44	3,50	3,47
Média do teste de estabilidade curta duração			3,47
Média do teste de estabilidade de longa duração			3,61
Média do teste de homogeneidade			3,61
Amplitude das médias			0,15

A variabilidade da homogeneidade e da estabilidade foram utilizadas para a determinação da incerteza de medição, que está apresentada na etapa 4.2.5.

4.2.4.2 Determinação da incerteza do grupo de participantes

Para determinar a incerteza do grupo aplicou-se a ANOVA nos resultados obtidos pelos participantes. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 5. Cabe ressaltar que neste processo o objetivo da ANOVA não é identificar se existem diferenças significativas entre os participantes e sim identificar a incerteza das medições do grupo de participantes.

Tabela 5 – Resultado da ANOVA.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,200	16	0,012	6,455	0,000	1,952
Dentro dos grupos	0,066	34	0,002			
Total	0,266	50				

A partir dos dados obtidos pela ANOVA, calculou-se a incerteza do grupo, sendo 0,02. Os passos para a determinação da incerteza do grupo estão apresentados a seguir, seguindo a aplicação das Equações 2, 3 e 4.

$$s_r^2 = MQ \text{ dentro} = 0,002$$

$$s_L^2 = \frac{MQ \text{ entre} - MQ \text{ dentro}}{n} = \frac{0,012 - 0,002}{3} = 0,004$$

$$U(\bar{x}) = \sqrt{\frac{s_L^2}{p} + \frac{s_r^2}{n \times p}} = \sqrt{\frac{0,004}{17} + \frac{0,002}{3 \times 17}} = 0,02$$

4.2.5 Determinação da incerteza de medição do material

Para a identificação da incerteza do MR calculou-se a incerteza expandida utilizando as fontes identificadas anteriormente. Para tanto, seguiu-se os passos descritos a seguir. Na Tabela 6, pode-se observar os resultados obtidos referentes ao cálculo de incerteza do MRC.

1. Para cada valor de entrada foi identificada uma distribuição de probabilidade e o seu divisor correspondente. Para os componentes incerteza do grupo e variabilidade do teste de homogeneidade, por serem consideradas um desvio padrão, a distribuição associada é a *t-student*, e o seu divisor relacionado é igual a 1. Já a variabilidade do teste de estabilidade é correspondente a uma amplitude, desta maneira a distribuição relacionada é a retangular, possuindo um divisor igual a 1,73;
2. Os valores de entrada foram divididos pelo seu divisor para obter a incerteza padrão de cada componente. Este passo foi realizado para converter todos os valores em um desvio padrão;
3. Como não foi necessário calcular os coeficientes de sensibilidade de cada componente, por todas possuírem a unidade de medida igual, o seu valor foi considerado igual a 1;
4. Para a determinação da contribuição da incerteza de cada valor de entrada foi multiplicada a incerteza padrão de cada componente pelo seu coeficiente de sensibilidade;
5. A incerteza combinada foi determinada através da raiz da soma quadrática dos valores da contribuição da incerteza, sendo igual a 0,09;
6. Neste momento identificou-se o valor do grau de liberdade (v_i) para cada componente. Para as componentes que possuem distribuição *t-student* o grau de liberdade foi calculado através do número de resultados obtidos menos 1. Desta maneira, a incerteza do grupo que possui 51 resultados o grau de liberdade é 50 e a variabilidade da homogeneidade que possui 10 resultados o grau de liberdade é 9. Já a variabilidade da estabilidade, por estar relacionada à distribuição retangular, o grau de liberdade é considerado infinito;
7. Após a determinação da incerteza combinada e da identificação dos graus de liberdade calculou-se o grau de liberdade efetivo através da aplicação da Equação 6. O valor identificado foi 2780;

8. Através do valor do grau de liberdade efetivo foi identificado o valor de k utilizando a tabela *t-student*, com uma probabilidade de abrangência de 95,45%, sendo igual a 2,00;
9. Por último, calculou-se o valor da incerteza expandida, multiplicando o valor de k pela incerteza combinada, que foi igual a 0,18.

Tabela 6 – Incerteza de medição do MR.

Componentes de Entrada	Valor de Entrada	Distribuição de probabilidade	Divisor	Incerteza padrão	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição de incerteza	ν_i
1) Incerteza do Grupo	0,02	t	1	0,02	1	0,02	50
2) Variabilidade da Homogeneidade	0,02	t	1	0,02	1	0,02	9
3) Variabilidade da Estabilidade	0,15	ret	1,73	0,08	1	0,08	∞
Incerteza combinada						0,09	2780
k= 2,00				Incerteza expandida		0,18	

O MR foi considerado certificado para o parâmetro índice de fluidez após a identificação do valor alvo e da incerteza de medição, sendo o seu valor igual a $3,58 \pm 0,18 \text{g}/10\text{min}$.

4.2.6 Certificação do MR

Nesta etapa, cada amostra do material foi identificada com um rótulo contendo nome do produtor do MRC, nº do lote, um código de referência e validade do material. Posteriormente foi elaborado um certificado para acompanhar o MRC, informando que o parâmetro índice de fluidez possui o valor certificado igual a $3,58 \pm 0,18 \text{g}/10 \text{min}$. O mesmo foi identificado com o mesmo código do rótulo do material, garantindo a rastreabilidade do MRC.

4.2.7 Acompanhamento

Para garantir que ao longo do tempo o MRC permanece com as mesmas condições (valores certificados no parâmetro analisado), foi realizado o teste de acompanhamento. Após 3 meses da sua certificação, um laboratório de referência realizou o ensaio de índice de

fluidez em 1 amostra retirada do lote, denominada amostra controle. Para a verificação da permanência do valor certificado, foi utilizado o critério estabelecido pela Equação 10.

$$|\text{ValorCertificado} - \text{ValorMedido}_{\text{estabilidade}}| \leq \sqrt{(U_{\text{mrc}}^2 + U_{\text{medição}}^2)} \quad (10)$$

Conforme Tabela 7, pode-se concluir que não há necessidade de certificar novamente o MRC, pois a diferença entre o valor certificado e o valor medido no teste de estabilidade é 0,13, sendo menor que é 0,24. Desta maneira, conclui-se que o material continua com os mesmos valores certificados, tendo sua estabilidade mantida.

Tabela 7 – Teste de acompanhamento da estabilidade

Parâmetro	Valor Certificado	Valor do teste estabilidade de longa duração (valor medido _(estabilidade))	valor certificado – valor medido _(estabilidade)
Índice de Fluidez	3,58	3,45	0,13
Parâmetro	Valor da Incerteza de Medição Certificada (U _{MRC})	Valor da Incerteza de Medição do teste de acompanhamento de estabilidade (U _{medição})	raiz(U _{MRC} ² +U _{medição} ²)
Índice de Fluidez	0,18	0,17	0,24

4.3 Discussão dos resultados

Percebe-se que a utilização do MRC é importante para a identificação das características do parâmetro estudado em uma determinada amostra, uma vez que ele proporciona uma confiança analítica do resultado da análise realizada. O processo de preparação e certificação do MR utilizado é criterioso, fornecendo segurança nos resultados obtidos, por considerar o resultado de 17 participantes para a determinação do valor alvo. Além disso, foram considerados, como valores de entrada para o cálculo do valor da incerteza de medição dos resultados: a variabilidade dos resultados do grupo participante, dos testes de homogeneidade e dos testes de estabilidade. Ainda, o material produzido foi analisado quanto a sua validade, possuindo total controle da sua condição de uso e demonstrando que não sofre degradação ao longo do tempo.

Cabe destacar que a indústria usuária do MRC, na realização da análise de índice de fluidez, possui maior confiança nos seus equipamentos e no pessoal que executa as análises, podendo validar estes resultados com um ‘padrão de medida’ confiável, representado pelo material que foi certificado. Desta maneira, o MRC auxilia na padronização e qualidade de todas as plantas da indústria, demonstrando sua relevância e aplicabilidade.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização do MRC, como uma ferramenta da qualidade, auxilia o laboratório na execução dos ensaios. O investimento em MRC é fundamental para o aumento da vantagem competitiva do laboratório, por garantir a rastreabilidade metrológica dos seus resultados. Além disso, um laboratório que controla o seu sistema da qualidade necessita de elementos padrões para a realização da análise.

O objetivo principal do trabalho era apresentar a sistemática de certificação de MR e os objetivos secundários eram a aplicação da sistemática para certificação de MR em um programa de qualidade da Rede Metrológica RS e apresentação dos valores certificados de um MR. Considera-se que os mesmos foram atingidos de maneira adequada, uma vez que foi apresentada a sistemática em um programa de qualidade da RMRS que gerou a produção de um MRC. A sistemática utilizada, por ser embasada nos resultados obtidos no EP, permitiu maior confiança analítica na determinação do valor alvo do material, uma vez que tais resultados foram determinados não só por um analista e sim por uma combinação de resultados obtidos através de análises realizadas por vários operadores e equipamentos diferentes. Além disso, o processo apresentado considerou a incerteza de medição do MRC.

A produção de MRC no Brasil, de acordo com as normas ISO GUIDE 35 e a ABNT ISO/GUIA 34, é de grande valia, pois atualmente há falta destes materiais no mercado brasileiro. Além disso, permite maior acesso aos laboratórios, por possuir menor custo e tempo de entrega quando comparado com um MRC internacional. Vale destacar que, produzir um MRC específico para uma determinada empresa, como realizado no trabalho, utilizando os resultados de um EP realizado entre os laboratórios desta mesma empresa, proporciona maior padronização dentro da organização.

Para trabalhos futuros sugere-se a aplicação da sistemática de produção e certificação de MR em outra matriz, como polietileno ou resina plástica, por exemplo. Pode-se aplicar também a norma ISO/DIS 13528 - *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons* para a análise estatística dos resultados do EP. O trabalho também pode ser aprofundado em relação à análise de custos para a execução da certificação do MR.

REFERÊNCIAS

ALBANO, Filipe de Medeiros. **O uso de Materiais de Referência Certificados**. In: JORNADA DE OFICINAS ANALÍTICAS, 7., 2010, Porto Alegre. **Anais eletrônicos...** Porto Alegre: Associação Rede de Metrologia e Ensaio do Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://www.redemetrologica.com.br/ftp/dados/Downloads/download_88.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2010.

ALBANO, Filipe de Medeiros; RAYA - RODRIGUEZ, Maria Teresa. **Validação e Garantia da Qualidade de Ensaio Laboratoriais**. Porto Alegre: Associação Rede de Metrologia e Ensaio do Rio Grande do Sul, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) e INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Guia para Expressão da Incerteza de Medição**. 3 ed. Rio de Janeiro: ABNT, INMETRO, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ISO GUIA 30: Termos e Definições Relacionados com Materiais de Referência**. Rio de Janeiro, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ISO/GUIA 33: Utilização de materiais de referência certificados**. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ISO/GUIA 34: Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência**. Rio de Janeiro, 2004.

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.

ASSOCIAÇÃO REDE DE METROLOGIA E ENSAIOS DO RIO GRANDE DO SUL (RMRS). **Relatório da 1ª rodada do Programa de Ensaio de Proficiência em Análises Microbiológicas em Águas de 2010**. Porto Alegre, 2010. Disponível em: <http://www.redemetrologica.com.br/arquivo/laboratorial/ARQ_253.pdf>. Acesso em: 2 jun. 2010 (a).

ASSOCIAÇÃO REDE DE METROLOGIA E ENSAIOS DO RIO GRANDE DO SUL (RMRS). **RM 36 - Procedimento para Realização de Ensaio de Proficiência**. Revisão 09. Porto Alegre, 2010 (b).

ASSOCIAÇÃO REDE DE METROLOGIA E ENSAIOS DO RIO GRANDE DO SUL (RMRS). **RM 70 – Certificação e Controle dos Materiais de Referência Preparados**. Revisão 2. Porto Alegre, 2009 (a).

ASSOCIAÇÃO REDE DE METROLOGIA E ENSAIOS DO RIO GRANDE DO SUL (RMRS). **RM 68 – Incerteza de Medição: Guia Prático do Avaliador de Laboratórios**. Revisão 03, 2009 (b). Disponível em: <http://www.redemetrologica.com.br/ftp/dados/rec/DOC_53.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2010.

BOAVENTURA, Edivaldo. **Metodologia da pesquisa: monografia, dissertação, tese**. 2^a. Edição. São Paulo: Atlas, 2004.

GIL, Antônio Carlos. **Como Elaborar Projetos de Pesquisa**. 2. ed. São Paulo: Atlas, 1996.

GIL, Antônio Carlos. **Como Elaborar Projetos de Pesquisa**. 3. ed. São Paulo: Atlas, 1994.

GUIMARÃES, Evelyn de Freitas. Estudos da Determinação da Acidez Total em Álcool Etilíco Combustível para Certificação de Material de Referência. São Paulo: **ENQUALAB**, 2007.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Vocabulário internacional de Metrologia: conceitos fundamentais e termos associados (VIM 2008)**. 1^a ed. Brasileira. Rio de Janeiro, 2009.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **DOQ-CGCRE-016 - Orientações para a Seleção e Uso de Materiais de Referência**. Revisão 02, 2010. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-16_02.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2010.

INTERNATIONAL ORGANIZATION STANDARTIZATION (ISO). **ISO GUIDE 35: Reference materials – General and statistical principles for certification**. Geneva, 2006

JORNADA, Daniel Homrich da et al. Implantação da norma ISO/IEC 17025 nos Laboratórios da Universidade de Caxias do Sul. São Paulo: **ENQUALAB**, 2008.

JORNADA, Daniel Homrich. **Curso de Estimativa da Incerteza de Medição para Laboratórios de Ensaio e Calibração**. Porto Alegre, [s.n.], 2010. (Apostila)

JORNADA, Daniel Homrich. **Implementação de um Guia Orientativo de Incerteza de Medição Para Avaliadores de Laboratórios da Rede Metrológica RS**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

MAGALHÃES, João Gabriel de; NORONHA, José Leonardo. Sistema de gestão da qualidade para laboratório de metrologia de acordo com a NBR ISO/IEC 17025:2005. Fortaleza: **ENEGETP**, 2006.

MOURA, Suzana Saboia de; COSTA, Stella Regina Reis da. **Estudo de caso sobre o uso de materiais de referência por laboratórios de análises de água, sob a ótica da ABNT NBR ISO IEC 17025**. Disponível em: http://www.aedb.br/seget/artigos07/1323_1323_SUZANA%20MOURA%20SEGET%202007.pdf. Acesso em: 15 mar. 2010.

SILVA, Marília Rodrigues da. **Programa de Comparação Interlaboratorial: uma Ferramenta de Garantia de Qualidade Analítica para Laboratórios**. Trabalho de Conclusão em Engenharia de Produção. Universidade Pontifícia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

SOUZA, Anderson Azeredo et al. Produção de Materiais de Referência para a Indústria da Borracha. São Paulo: **ENQUALAB**, 2007.

YIN, Robert. **Estudo de Caso: Planejamento e Método**. 2. ed. São Paulo: Bookman, 2001.