



**CONSELHO REGIONAL DE BIOLOGIA DA 3ª REGIÃO - RS/SC  
AUTARQUIA FEDERAL**

**CERTIFICADO DE REGULARIDADE**

Certificamos para os devidos fins que a empresa **ECOTOX ANALISE E CONSULTORIA AMBIENTAL LTDA**, registrada sob o nº 000498-03, está em dia com suas obrigações junto ao Conselho Regional de Biologia - 3ª Região.

Este certificado tem validade até 31/03/2015.

Porto Alegre, 27 de Março de 2014.

\*a autenticidade deste documento poderá ser confirmada pelo telefone 51 3332-3021 ou por email, [tesouraria@crbio03.gov.br](mailto:tesouraria@crbio03.gov.br)

# Certificado de Reconhecimento

*Competence Recognition Certificate*

Nº 12301

**ECOTOX – Análise e Consultoria Ambiental**

**Av. Belém, 96 – Porto Alegre - RS**

O laboratório citado acima está conforme os critérios estabelecidos na  
*the laboratory mentioned above is in agreement with standards established by*

**NBR ISO/IEC 17025:2005**

A lista de serviços para os quais o Laboratório está Reconhecido está anexa a este certificado  
*The scope of accreditation are presented in the attached appendix.*

**Validade:**  
*Validate:*

O não atendimento aos critérios estabelecidos no Apêndice de Responsabilidades torna este certificado  
sem validade.

*The non-compliance with the responsibilities appendix may turn this certificate not valid.*

A validade do certificado é até **Agosto/2015**.

*This certificate is valid to August / 2015.*

Porto Alegre, 13 de maio de 2014.

João Carlos Guimarães Lerch  
Secretário Executivo

Nade Janara Coimbra  
Responsável pelo Laboratório

**REDE** .....  
**METROLÓGICA**  
 .....**RS**

**LISTA DE SERVIÇOS ANEXA AO**  
**CERTIFICADO DE RECONHECIMENTO**  
*Scope of Accreditation*

Nº 12301

<b>ECOTOX – Análise e Consultoria Ambiental</b>				
Nº	Área de Atividade/ Produto	Descrição do Ensaio (Técnica analítica e parâmetro)	Faixa de Operação ou LQ (unidade)	Norma ou Procedimento
01	Meio Ambiente/ Efluente, Água Superficial e Subterrânea	Ensaio: Ensaio de Toxicidade Aguda - Método de ensaio com Daphnia spp (Cladocera, Crustacea)	xxx	NBR 12713/2009
02	Meio Ambiente/ Efluente, Água Superficial e Subterrânea	Ensaio: Ensaio de Toxicidade Crônica - Método de ensaio com Ceriodaphnia spp (Crustacea, Cladocera)	xxx	NBR 13373/2010
03	Meio Ambiente/ Efluente, Água Superficial e Subterrânea	Ensaio: Ensaio de Toxicidade Aguda - Método de ensaio com peixes	xxx	NBR 15088/2011
04	Meio Ambiente/ Efluente, Água Superficial e Subterrânea	Ensaio: Ensaio de Toxicidade Crônica - Método de ensaio com algas (Chlorophyceae)	xxx	NBR 12648/2011
05	Meio Ambiente/ Efluente, Água Superficial e Subterrânea	Ensaio: Ensaio de Toxicidade Crônica - Pimephales promelas	xxx	NBR 15499/2007
06	Meio Ambiente/ Sedimento	Ensaio: Ensaio de Toxicidade em sedimento - Hyalella azteca	xxx	NBR 15470/2013

Porto Alegre, 13 de maio de 2014.

João Carlos Guimarães Lerch  
 Secretário Executivo

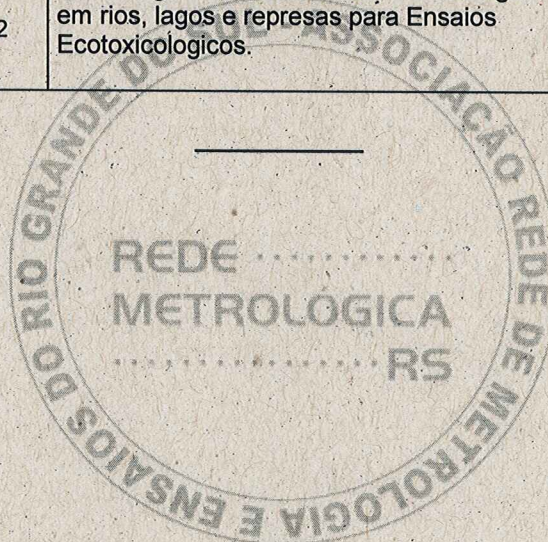
Nade Janara Coimbra  
 Responsável pelo Laboratório

LISTA DE SERVIÇOS ANEXA AO  
CERTIFICADO DE RECONHECIMENTO

Scope of Accreditation

Nº 12301

ECOTOX – Análise e Consultoria Ambiental			
PRODUTO <i>Product</i>	ITEM Nº	SERVIÇO DE AMOSTRAGEM / COLETA (TIPO DE AMOSTRA) <i>Testing Service</i>	NORMA <i>Standard</i>
Efluentes, água superficial e água subterrânea.	1	Amostragem de Efluentes e de águas superficiais - Amostragem em rios, lagos e represas e Águas subterrâneas para Ensaios Ecotoxicológicos.	POP - Instruções de Coleta NBR 13373/2011 e NBR 15469/2007
Sedimentos, água de lagos, rios e represas.	2	Amostragem de Sedimentos - Amostragem em rios, lagos e represas para Ensaios Ecotoxicológicos.	POP - Instruções de Coleta NBR 15470/2013 e NBR 15469/2007



Porto Alegre, 13 de maio de 2014.

João Carlos Guimarães Lerch  
Secretário Executivo

Nade Janara Coimbra  
Responsável pelo Laboratório

# REDE ..... METROLÓGICA .....RS

## APÊNDICE DE RESPONSABILIDADES *Responsibilities Appendix*

### **Do Laboratório Reconhecido:**

*Of the Accredited Laboratory:*

- \* Manter a Rede Metrológica RS informada a respeito da participação do laboratório em programas de comparações interlaboratoriais, incluindo o desempenho do laboratório em tais programas.  
*To keep Rede Metrológica RS informed about the participation and performance of the laboratory in proficiency testing schemes.*
- \* Manter o cadastro do laboratório na Rede Metrológica RS atualizado.  
*To keep the laboratory's file updated.*
- \* Responsabilizar-se, de forma exclusiva, pelos laudos, relatórios e/ou certificados emitidos.  
*To be responsible for the certificates/reports issued by the laboratory.*
- \* Manter as condições técnicas do Laboratório verificadas durante a visita de avaliação.  
*To keep its technical conditions verified during the assessment carried out by Rede Metrológica RS.*
- \* Atender os requisitos exigidos no documento RM 33 - Procedimento para divulgação do Reconhecimento à Rede Metrológica RS, e demais documentos da Rede Metrológica RS.  
*To comply with the requirements of document RM 33 – Procedure for the Reporting of Accreditation, and other documents issued by Rede Metrológica RS.*
- \* Informar a Rede sobre alterações que tiverem grande impacto no sistema da qualidade do laboratório, incluindo equipamentos, instalações e/ou recursos humanos qualificados.  
*To inform Rede Metrológica RS all significant changes in its quality system, including equipment, accommodation and its qualified people.*
- \* Receber as visitas periódicas de avaliação da Rede Metrológica RS.  
*To receive assessments carried out periodically by Rede Metrológica RS.*
- \* Atender às ações corretivas registradas nos Relatórios de Avaliação, nos prazos estabelecidos.  
*To implement all the corrective actions registered in Assessment Reports, in the completion date established.*
- \* Disponibilizar o Bônus Metrologia apenas nos serviços para os quais o laboratório está reconhecido pela Rede Metrológica RS, cumprindo com o Manual Operacional para o uso do Bônus.  
*To offer the "Bônus Metrologia" only for accredited services, complying with the Operational Manual for the utilization of the "Bônus Metrologia".*
- \* Receber os auditores da Rede Metrológica e do Sebrae para eventuais auditorias no uso do Bônus Metrologia por parte do laboratório, disponibilizando-os as informações e documentos necessários.  
*To receive Rede Metrológica RS and SEBRAE auditors for the "Bônus Metrologia" utilization audit.*

### **Da Rede Metrológica RS:**

*Of Rede Metrológica RS:*

- \* Realizar as avaliações periódicas para manutenção do reconhecimento da competência do laboratório.  
*To carry out periodical assessments for keeping the accreditation of the laboratory.*
- \* Manter o laboratório informado sobre alterações em documentos controlados, dos quais o laboratório é destinatário de cópia;  
*To keep the laboratory informed about changes occurred in accreditation criterion documentation.*
- \* Emitir novo certificado de reconhecimento sempre que houver alteração na lista de serviços.  
*To issue a new accreditation certificate whenever there are changes in the scope of accreditation.*

A Rede Metrológica RS é reconhecida pela ANFAVEA e General Motors para avaliar e reconhecer competência de laboratórios segundo a ISO/IEC 17025.

*Rede Metrológica RS is recognized by ANFAVEA and General Motors to accredit laboratories to ISO/IEC 17025.*

## POP N°: 05.01.09.02/01 – Confirmação de Desempenho e Proficiência

### SUMÁRIO

1. Objetivo
2. Abrangência
3. Responsabilidade
4. Documentos de Referência e Complementares
5. Definições
6. Procedimento

#### 1 OBJETIVO

Fornecer instruções para Confirmação de Desempenho e participação do laboratório em Programas de Proficiência.

#### 2 ABRANGÊNCIA

Este procedimento se aplica a Confirmação de Desempenho de todos os ensaios realizados no laboratório e a toda participação em Programas de Proficiência.

#### 3 RESPONSABILIDADE

Atividades	Responsável
Elaboração, Alterações e Distribuição	Grupo da Qualidade
Aprovação	Diretoria
Compra de Materiais	Assistente Administrativo

#### 4 DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA E COMPLEMENTARES

ABNT NBR ISO/IEC 17043 - Avaliação de conformidade — Requisitos gerais para ensaios de proficiência

NIT DICLA 26 - Requisitos sobre a participação dos laboratórios de Ensaio e de Calibração em atividades de Ensaio de Proficiência – Revisão 8

#### 5. DEFINIÇÕES

**Comparação Interlaboratorial** (ABNT NBR ISO/IEC 17043) - Organização, desempenho e avaliação de medições ou ensaios em itens idênticos ou similares por dois ou mais laboratórios, de acordo com condições predeterminadas.

**Ensaio de Proficiência** (ABNT NBR ISO/IEC 17043) - Avaliação do desempenho do participante contra critérios pré-estabelecidos por meio de comparações interlaboratoriais.

**Repetibilidade** - Medida da fidelidade de um método de ensaio de acordo com o desvio máximo entre os resultados de dois ensaios idênticos executados pelo mesmo operador com o mesmo aparelho.

**Reprodutibilidade** - Grau de concordância entre os resultados das medições de um mesmo mensurando, efetuadas sob condições variadas de medição.

**Incerteza de medição** - Parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão de valores que podem ser fundamentalmente atribuídos a um mensurando.

**Confirmação de Desempenho** - Este estudo também chamado de “verificação” é a evidência documentada que um método previamente validado desempenha como pretendido, no ambiente em que esta sendo aplicado.

Nota: Definições estabelecidas no DOQ-CGCRE-020 e VIM.:

## 6. PROCEDIMENTO

A confirmação de desempenho é utilizada para validação dos resultados e é feita através da “confirmação por exame e fornecimento de evidencia objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos” (ISO 17025).

A fim de demonstrar que tem condições de operar de maneira adequada os métodos normalizados, dentro das condições específicas existentes nas suas instalações, o laboratório ecotox participa de todo programa de comparação Interlaboratorial em ecotoxicologia disponível no país. O laboratório avalia ainda a qualidade dos seus resultados através de carta controle da sensibilidade, além de avaliação da Repetibilidade e Reprodutibilidade. Os Limites de Quantificação foram estimados para os resultados reportados em FT.

## 6.1 ENSAIO DE PROFICIÊNCIA

O laboratório deve demonstrar a competência técnica na realização dos ensaios por meio da participação satisfatória em ensaios de proficiência, onde estes estiverem disponíveis.

Caso não existam ensaios de proficiência disponíveis e o laboratório não tenha acesso às comparações interlaboratoriais, o laboratório pode demonstrar sua competência por meio de “*atividade de ensaio de proficiência*”, com participação satisfatória em comparação interlaboratorial que tenha por objetivo comparar os resultados de dois ou mais laboratórios, realizada por sua própria iniciativa.

Caso não haja atividades de ensaios de proficiência disponíveis para a participação do laboratório na frequência necessária, o laboratório deve demonstrar por outro(s) mecanismo(s) que possui o necessário nível de competência técnica (por exemplo: controle interno da qualidade, repetição de ensaios utilizando métodos iguais e diferentes, re-ensaios de itens retidos, correlação dos resultados, comparações internas entre os técnicos do laboratório, etc.). Estes mecanismos devem ser inseridos em um **plano de atividade de ensaio de proficiência**.

O laboratório deve estabelecer e implementar um plano para sua participação em atividades de ensaios de proficiência para os ensaios de seu escopo de acreditação. Este plano deve assegurar que o laboratório atenda os requisitos de participação mínima em atividades de ensaios de proficiência estabelecidos

### **Quantidade Mínima de Atividades de Ensaios de Proficiência**

O laboratório deve participar com desempenho satisfatório em pelo menos uma atividade de ensaios de proficiência para um ensaio ou classe de ensaio constante no escopo da acreditação solicitada.

O laboratório acreditado deve participar em pelo menos uma atividade de ensaios de proficiência relacionada com cada parte significativa do seu escopo de acreditação, a cada quatro anos.



O laboratório deve manter registros atualizados contendo as atividades de ensaio de proficiência em que participou ou esteja participando, com as seguintes informações, quando aplicáveis:

- a) Data da realização da atividade de ensaio de proficiência;
- b) Organizador e nome do programa;
- c) Padrão de medição utilizado;
- d) Matriz, material ou produto ensaiado;
- e) Grandezas medidas, parâmetros ou características determinadas;
- f) Método de ensaio;
- g) Critério de aceitação dos resultados ou avaliação de desempenho (ex.: En, percentual mínimo exigido de acertos, *Youden*, *z-score*, etc.);
- h) Avaliação de seu desempenho se aplicável, código atribuído ao laboratório pelo provedor da atividade de ensaio de proficiência e por meio do qual seus resultados são identificados;
- i) Investigação sobre quaisquer resultados insatisfatórios ou questionáveis;
- j) Registros de controle de trabalho não-conforme;
- k) Ações corretivas e preventivas pertinentes.

### **Tratamento de Resultados Insatisfatórios para Atividades de Ensaio de Proficiência Obrigatórias**

No caso de resultados insatisfatórios, recomenda-se a participação do laboratório em outra atividade de ensaio de proficiência, na qual o laboratório deverá obter resultados satisfatórios.

Quando o valor obtido não estiver dentro do intervalo da região de aceitação para o valor certificado, o laboratório deve procurar as causas desse desvio e procurar eliminá-las. Abaixo são descritos alguns exemplos de métodos de avaliação de resultados:

- erro relativo;
- índice z (z-score), e
- erro normalizado.

### **Cartas Controle**

É um tipo de gráfico, comumente utilizado para o acompanhamento durante um processo, determina uma faixa chamada de tolerância limitada pela linha superior (limite superior de controle) e uma linha inferior (limite inferior de controle) e uma linha média do processo (limite central), que foram estatisticamente determinadas.

O procedimento para obtenção da carta controle dos organismos esta descrito no POP Garantia da Qualidade dos Ensaios Nº: 05.01.09.01 – Cartas Controle

### **Repetitividade**

Repetitividade é a precisão intra-corrída, ou seja o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas, efetuadas sob as mesmas condições de medição. Todas as medições com o mesmo procedimento; mesmo analista; mesma instrumentação, dentro de um curto período de tempo.

As condições de repetitividade podem ser caracterizadas utilizando:

- Mesmo procedimento de medição;
- Mesmo observador;
- Mesmo instrumento usado sob mesmas condições;
- Mesmo local, e
- Repetições no menor espaço de tempo possível.

A repetitividade no laboratório de ecotoxicologia é determinada a partir da realização de no mínimo 3 repetições por analista realizado 3 vezes. O cálculo dos resultados será realizado através da Planilha de Garantia da Qualidade e Incerteza de Medição.

### **Reprodutibilidade**

Reprodutibilidade é a precisão interlaboratorial, ou seja, o grau de concordância entre os resultados obtidos em laboratórios diferentes como em estudos colaborativos. Embora a reprodutibilidade não seja um componente de validação de método executado por um único laboratório, é considerada importante quando um laboratório busca a verificação do desempenho dos seus métodos em relação aos dados de validação obtidos através de comparação interlaboratorial.

A reprodutibilidade do laboratório ecotox é calculada a partir de no mínimo 5 repetições de ensaios realizadas por dois analistas diferentes. O cálculo dos resultados será realizado através da Planilha de Garantia da Qualidade e Incerteza de Medição.

**Nos processos de comparação, caso não se alcance as condições satisfatórias, deve ser efetuado um plano de ações corretivas para verificar as causas e reavaliar o ensaio.**

### Teste para comparação de duas proporções

Consideremos  $X$  e  $Y$  variáveis aleatórias que representam determinada característica de duas populações com distribuição de Bernoulli com parâmetros  $p_1$  e  $p_2$  respectivamente.

Retiremos duas amostras aleatórias independentes,  $X_1, \dots, X_{n_1}$  e  $Y_1, \dots, Y_{n_2}$ , dessas populações. Cada  $X_i$ ,  $i = 1, \dots, n_1$ , e cada  $Y_j$ ,  $j = 1, \dots, n_2$ , tem distribuição de Bernoulli com parâmetros  $p_1$  e  $p_2$  respectivamente, isto é,

$$X_1, \dots, X_{n_1} \sim \text{Bernoulli}(p_1) \quad \text{e} \quad Y_1, \dots, Y_{n_2} \sim \text{Bernoulli}(p_2)$$

com médias  $p_1$  e  $p_2$  e variâncias  $\sigma_1^2 = p_1(1-p_1)$  e  $\sigma_2^2 = p_2(1-p_2)$ , respectivamente.

As variáveis  $\hat{p}_1 = \bar{X}$  e  $\hat{p}_2 = \bar{Y}$  são estimadores de máxima verossimilhança para  $p_1$  e  $p_2$ , respectivamente, e tem distribuição amostral aproximadamente normal:

$$\hat{p}_1 \sim N\left(p_1, \frac{p_1(1-p_1)}{n_1}\right) \quad \text{e} \quad \hat{p}_2 \sim N\left(p_2, \frac{p_2(1-p_2)}{n_2}\right)$$

Assim, temos que

$$\hat{p}_1 - \hat{p}_2 \sim N\left(p_1 - p_2, \frac{p_1(1-p_1)}{n_1} + \frac{p_2(1-p_2)}{n_2}\right)$$

ou seja,

$$\frac{\hat{p}_1 - \hat{p}_2 - (p_1 - p_2)}{\sqrt{\frac{p_1(1-p_1)}{n_1} + \frac{p_2(1-p_2)}{n_2}}} \sim N(0, 1).$$

Para realizarmos o teste para duas proporções com aproximação Normal vamos considerar a hipótese nula  $p_1 = p_2$ . Assim, sob a hipótese nula,  $\hat{p}_1 - \hat{p}_2$  tem distribuição Normal com média  $\mu = 0$  e desvio padrão

$$\sigma = \sqrt{\frac{p_1(1-p_1)}{n_1} + \frac{p_2(1-p_2)}{n_2}} = \sqrt{\frac{p(1-p)}{n_1} + \frac{p(1-p)}{n_2}}$$

onde  $p = p_1 = p_2$ .

Como não conhecemos o valor  $p$ , vamos estimá-lo como uma média ponderada de  $p_1$  e  $p_2$ :

$$\hat{p} = \frac{n_1 \hat{p}_1 + n_2 \hat{p}_2}{n_1 + n_2}$$

Este é o valor que será utilizado em lugar de  $p$  para o cálculo de  $\sigma$ . Portanto, temos que

$$Z = \frac{\hat{p}_1 - \hat{p}_2}{\sqrt{\frac{\hat{p}(1-\hat{p})}{n_1} + \frac{\hat{p}(1-\hat{p})}{n_2}}} \sim N(0, 1)$$

Tendo essas informações, vejamos os passos para se construir um teste de hipóteses para duas proporções:

1. Estabelecer alguma das hipóteses

$$\begin{cases} H_0 : p_1 = p_2 \\ H_1 : p_1 \neq p_2 \end{cases} \quad \begin{cases} H_0 : p_1 = p_2 \\ H_1 : p_1 > p_2 \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} H_0 : p_1 = p_2 \\ H_1 : p_1 < p_2 \end{cases}$$

ou seja

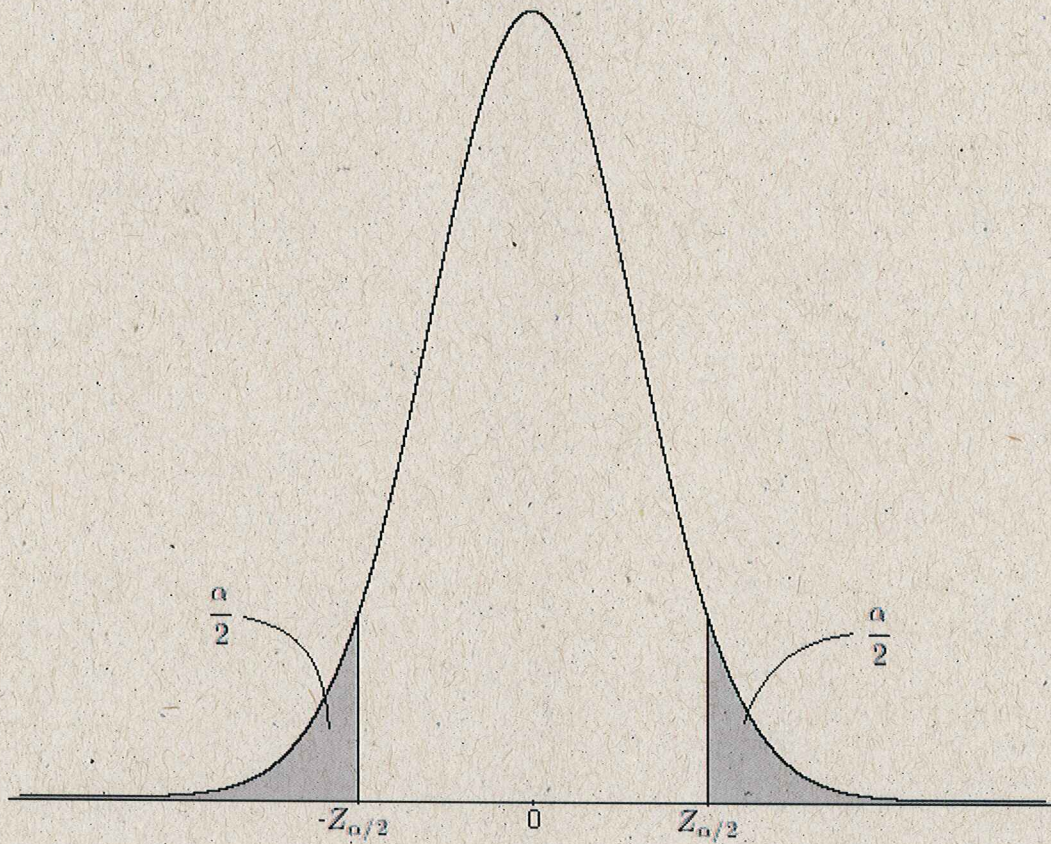
$$\begin{cases} H_0 : p_1 - p_2 = 0 \\ H_1 : p_1 - p_2 \neq 0 \end{cases} \quad \begin{cases} H_0 : p_1 - p_2 = 0 \\ H_1 : p_1 - p_2 > 0 \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} H_0 : p_1 - p_2 = 0 \\ H_1 : p_1 - p_2 < 0 \end{cases}$$

2. Fixar o nível de significância  $\alpha$ .

3. Determinar a região crítica.

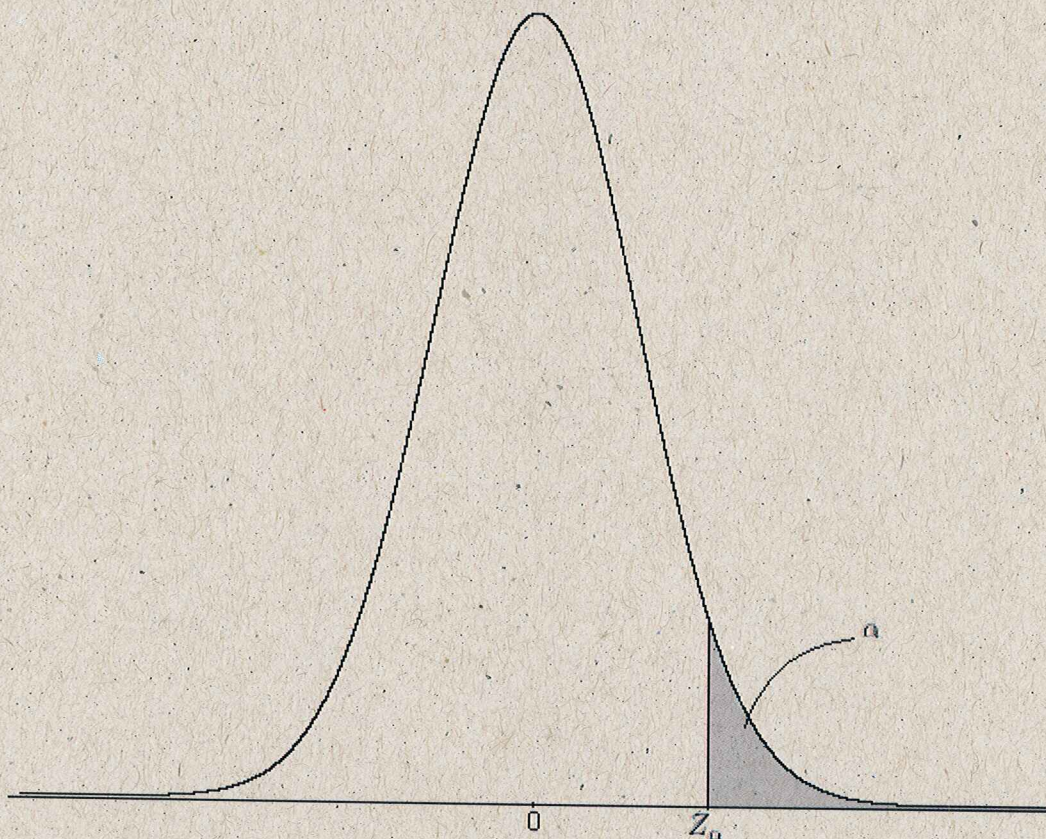
- Se o teste é bilateral, devemos determinar os pontos críticos  $Z_{\alpha/2}$  e  $-Z_{\alpha/2}$  tais que  $P[Z > Z_{\alpha/2}] = P[Z < -Z_{\alpha/2}] = \alpha/2$ .

## Região crítica: teste bilateral



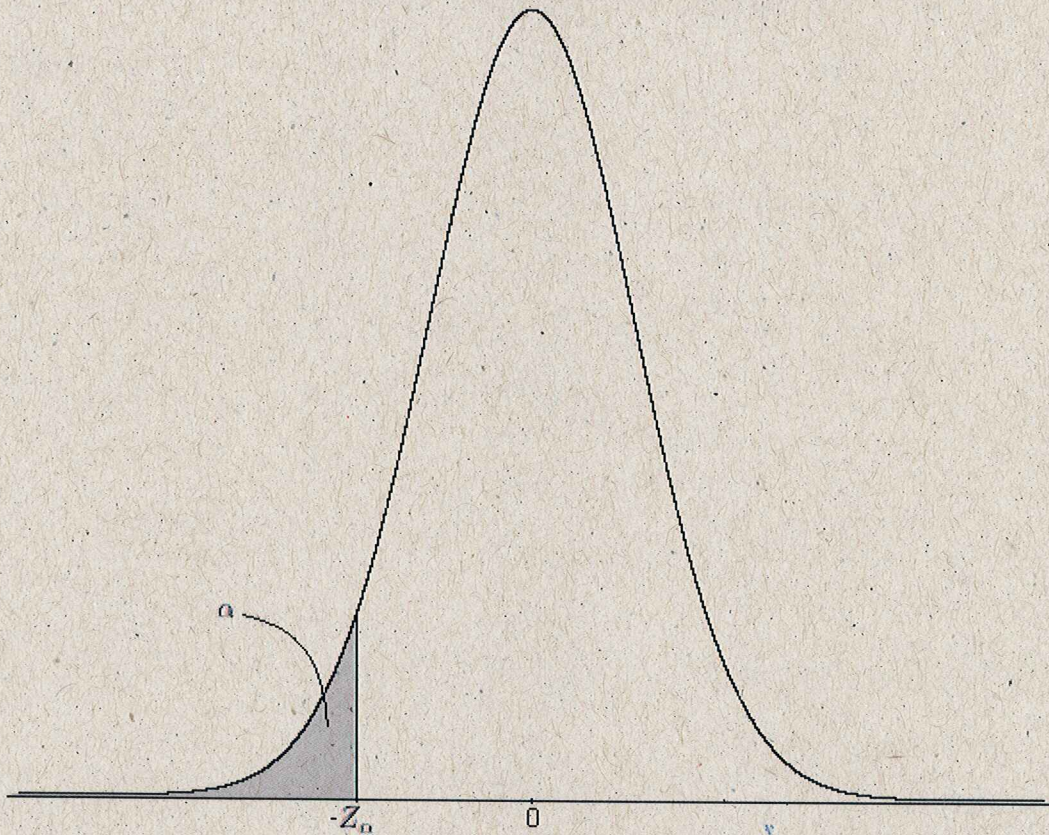
- Se o teste é unilateral à direita, devemos determinar o ponto crítico  $Z_{\alpha}$  tal que  $P[Z > Z_{\alpha}] = \alpha$ .

Região crítica: teste unilateral à direita



- Se o teste é unilateral à esquerda, determinamos o ponto crítico  $-Z_{\alpha}$  tal que  $P[Z < -Z_{\alpha}] = \alpha$ .

Região crítica: teste unilateral à esquerda



4. Calcular o valor de  $\hat{p}$ .

5. Calcular, sob a hipótese-nula, o valor

$$Z_{obs} = \frac{p_1 - p_2}{\sqrt{\frac{\hat{p}(1-\hat{p})}{n_1} + \frac{\hat{p}(1-\hat{p})}{n_2}}}$$

6. Critérios:

- Para o caso bilateral, se  $Z_{obs} > z_{\alpha/2}$  ou  $Z_{obs} < -z_{\alpha/2}$ , rejeita-se  $H_0$ . Caso contrário, aceita-se  $H_0$ .
- Para o caso unilateral à direita, se  $Z_{obs} > z_{\alpha}$ , rejeita-se  $H_0$ . Caso contrário, aceita-se  $H_0$ .
- Para o caso unilateral à esquerda, se  $Z_{obs} < -z_{\alpha}$ , rejeita-se  $H_0$ . Caso contrário, aceita-se  $H_0$ .

7. Para calcular o poder necessário para que o teste de duas proporções detecte a diferença entre as proporções  $p_1$  e  $p_2$ , utilizamos o software Action. O Action recebe como parâmetros o tamanho da primeira amostra ( $n_1$ ), o tamanho da segunda amostra

$(n_2)$ , as proporções  $(p_1)$  e  $(p_2)$ , o valor do poder  $(P)$  e o nível de significância  $(\alpha)$ . As fórmulas utilizadas são dadas por

$$1 - \Phi \left( z_{\alpha/2} - (2 \arcsin(\sqrt{p_1}) - 2 \arcsin(\sqrt{p_2})) \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \right) + \\ + \Phi \left( -z_{\alpha/2} - (2 \arcsin(\sqrt{p_1}) - 2 \arcsin(\sqrt{p_2})) \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \right)$$

para o teste bilateral,

$$\Phi \left( -z_{\alpha} - (2 \arcsin(\sqrt{p_1}) - 2 \arcsin(\sqrt{p_2})) \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \right)$$

para o teste unilateral à esquerda e

$$1 - \Phi \left( z_{\alpha} - (2 \arcsin(\sqrt{p_1}) - 2 \arcsin(\sqrt{p_2})) \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \right)$$

para o teste unilateral à direita.

Já para o cálculo do tamanho das amostras necessárias para que o teste detecte uma diferença entre as proporções  $p_1$  e  $p_2$ , com determinado poder, basta lançarmos os valores das proporções  $p_1$  e  $p_2$ , do poder  $P$  e do nível de significância  $\alpha$ . Com isso, o Action nos fornece o valor dos tamanhos das amostras. As fórmulas utilizadas seguem das acima, isolando  $n$  em funções dos demais parâmetros.

**Exemplo 5.9.1:** Uma empresa que presta serviços de assessoria econômica a outras empresas está interessada em comparar a taxa de reclamações sobre os seus serviços em dois dos seus escritórios em duas cidades diferentes. Suponha que a empresa tenha selecionado aleatoriamente 100 serviços realizados pelo escritório da cidade A e foi constatado que em 12 deles houve algum tipo de reclamação. Já do escritório da cidade B foram selecionados 120 serviços e 18 receberam algum tipo de reclamação. A empresa deseja saber se estes resultados são suficientes para se concluir que os dois escritórios apresentam diferença significativa entre suas taxas de reclamações.

Primeiramente, vejamos que as proporções amostrais de reclamações sobre os serviços dos escritórios das cidades A e B são, respectivamente,  $\hat{p}_1 = 0,88$  e  $\hat{p}_2 = 0,85$ .

1. Queremos testar as seguintes hipóteses:

$$\begin{cases} H_0 : p_1 = p_2 \\ H_1 : p_1 \neq p_2 \end{cases}$$

ou seja



$$\begin{cases} H_0 : p_1 - p_2 = 0 \\ H_1 : p_1 - p_2 \neq 0 \end{cases}$$

2. Fixemos o nível de significância  $\alpha$  em 5%.

3. Como  $\alpha = 0,05$ , temos que  $^{-z_{\alpha/2}} = -1,96$  e  $^{z_{\alpha/2}} = 1,96$ .

4. Como  $n_1 = 100$ ,  $n_2 = 120$ ,  $\hat{p}_1 = 0,88$  e  $\hat{p}_2 = 0,85$ , temos que

$$\hat{p} = \frac{n_1 \hat{p}_1 + n_2 \hat{p}_2}{n_1 + n_2} = \frac{100 \times 0,88 + 120 \times 0,85}{220} = \frac{190}{220} = 0,864.$$

5. Assim temos, sob a hipótese nula, que

$$Z_{obs} = \frac{\hat{p}_1 - \hat{p}_2 - 0}{\sqrt{\frac{\hat{p}(1-\hat{p})}{n_1} + \frac{\hat{p}(1-\hat{p})}{n_2}}} = \frac{0,03}{0,0464} = 0,645.$$

6. Conclusão: como  $-1,96 < Z_{obs} = 0,645 < 1,96$  não se deve rejeitar a hipótese nula de igualdade entre as proporções com base nos dados amostrais obtidos. Assim, ao nível de significância de 5%, há evidências de que as taxas de reclamações sobre os serviços prestados pelos escritórios da empresa nas cidades A e B são iguais.

---

Documento Elaborado por: Nade Janara Coimbra e Alexandre Arenzon

Data: 28/05/2013

Documento Aprovado por: Nade Janara

Gerente da Qualidade: Nade Janara

Data: 28/05/2013

Data: 28/05/2013

---

**POP N°: 05.01.09.01/03 – Cartas Controle****SUMÁRIO**

1. Objetivo
2. Abrangência
3. Responsabilidade
4. Documentos de Referência e Complementares
5. Procedimento
6. Interpretações de Cartas Controles
7. Registro de Dados

**1. OBJETIVO**

Fornecer instruções para a realização do controle da qualidade dos ensaios com organismos-teste e verificação do desempenho de equipamentos.

**2. ABRANGÊNCIA**

Este procedimento se aplica aos ensaios de sensibilidade com organismos e equipamentos que expressam resultados, desde que esses possuam um padrão para comparação.

**3. RESPONSABILIDADE**

<b>ATIVIDADES</b>	<b>RESPONSÁVEL</b>
Elaboração, Alterações e Distribuição	Grupo da Qualidade
Aprovação	Diretoria
Coleta de dados	Responsável pelos ensaios correspondentes
Alimentação das cartas controle	Grupo da Qualidade

**4. DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA E COMPLEMENTARES**

ABNT, 2005. Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. 2ªed. NBR ISO/IEC 17025

Engenharia da Qualidade, José Luís Duarte: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1997 (capítulo 4).

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2009. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustacea). **NBR 12713**.

ABNT, 2011. Água – Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com *Ceriodaphnia* spp (Crustácea, Cladocera). **NBR 13373**.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2005. Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com algas (Chlorophyceae). NBR 12648.

**5. PROCEDIMENTO****5.1 CARTA CONTROLE DE EQUIPAMENTOS**

### **AMOSTRAS CONTROLE (AC)**

Registrar no documento “*Controle- Registro do Ensaio de Padrões*” o parâmetro analisado, o tipo de padrão (padrão de pH 4, 7, 10 etc.), a unidade, a marca do reagente, o lote, e a validade do mesmo.

#### **NOTA**

A concentração do analito deverá ser sempre a mesma. Ao alterar a concentração do analito deverá ser elaborada uma nova carta controle.

### **COLETA DE DADOS**

Os dados devem ser coletados em pequenos subgrupos de tamanho constante para cada parâmetro, este tamanho é de três medidas de uma amostra controle padrão para formar um subgrupo. As medidas dentro de um subgrupo devem ser realizadas em condições muito semelhantes.

Os subgrupos devem ser coletados em frequência definida pelo *Gerente Técnico*, no mínimo coletar um subgrupo a cada realização de ensaio até a obtenção de ao menos **vinte subgrupos** para a elaboração da primeira carta controle. Depois da obtenção dos primeiros vinte valores manter a frequência em 1 subgrupo por semana.

### **RESULTADOS**

Os resultados devem ser expressos graficamente na forma de cartas controle. Os dados brutos dos ensaios com os padrões devem ser registrados no documento “*Livro de Registro - Ensaio de Padrões*”. Nesse documento, devem ser registrados a data, a hora e o técnico que realizou o ensaio. Os resultados devem ser inseridos em planilhas de cálculos desenvolvidas no Excel (*\\SrvEcotox\Sistema\_de\_gestão\Registros do sistema de gestão\Cartas Controle*), gerando as devidas cartas controle, da **mediana** e da **amplitude**. As cartas controles devem ser analisadas no mínimo semestralmente, pelo grupo da Qualidade que verificará a estabilidade e a capacidade do processo, conforme indicado pelo documento de referência bibliográfica. Na planilha são calculados dois índices de capacidade, **C<sub>p</sub>** e **C<sub>pk</sub>**, onde devem ser sempre maior do que um.

## **5.2 CARTA CONTROLE DE ORGANISMOS**

### **COLETA DE DADOS**

Os dados devem ser coletados a partir dos ensaios periódicos de sensibilidade realizados com cada organismo. A periodicidade do ensaio é específica para cada espécie. Os resultados dos ensaios de sensibilidade que serão utilizados para a construção das cartas controle estão disponíveis nos livros de registros dos ensaios de sensibilidade.

### **RESULTADOS**

Os valores devem ser expressos graficamente na forma de cartas controle através da plotagem de ao menos 20 valores de sensibilidade obtidos nos ensaios com as substâncias de referência. Após a plotagem de 20 valores é estabelecida uma média, mais ou menos dois desvios, que deve ser fixa. Os próximos vinte resultados devem estar dentro desta primeira faixa estabelecida. A cada novo grupo de 20 valores estabelecer uma nova faixa fixa de média, mais ou menos dois desvios.

Os resultados devem ser inseridos em planilhas de cálculos desenvolvidas no Excel (*\\SrvEcotox\Sistema\_de\_gestão\Registros do sistema de gestão\Cartas Controle*), gerando as devidas cartas controle, da **mediana** e da **amplitude**. A média das medianas e os limites de controle superior e inferior serão grafados na carta controle através de linhas perpendiculares ao eixo que apresenta os resultados dos ensaios de toxicidade.

**NOTA:**

Ná inexistência de 20 resultados de ensaio deve ser calculada a média provisória com, no mínimo, cinco resultados, até que se completem os 20 resultados e se obtenha a mediana definitiva. (NBR 13373:2005)

## 6 INTERPRETAÇÃO DE CARTAS CONTROLE (EQUIPAMENTOS E ORGANISMOS)

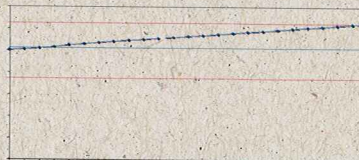
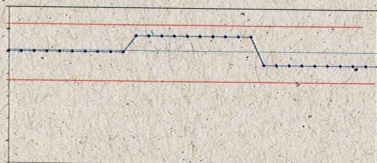
Os limites de controle são calculados de forma que, se não há causas especiais atuandó, a probabilidade de um ponto cair fora dos limites é muito pequena ( $< 1\%$ ).

Assim, pontos fora dos limites de controle são um forte indício da presença de causas especiais que devem ser investigadas e corrigidas.

*Antes de investigar uma causa especial, verifique se houve ou não erro na plotagem do ponto ou problemas no sistema de medição.*

Reavaliar o procedimento quando dois resultados consecutivos estiverem além dos limites definidos na carta-controlle. Também é importante investigar eventuais padrões na seqüência de pontos. A observação de padrões pode disparar uma ação sobre o sistema antes mesmo que um ponto apareça fora dos limites de controle.

Exemplos: nove pontos em seqüência acima ou abaixo da linha central ou nove pontos em seqüência ascendente ou descendente (sete no caso de organismos). (NBR 13373:2005).



### 6.1 DETECÇÃO E CORREÇÃO DE CAUSAS ESPECIAIS PARA EQUIPAMENTOS

#### PARA EQUIPAMENTOS

A cada ponto fora do limite de controle devem gerar uma análise das condições operacionais em busca da causa respectiva. O registro deverá ocorrer no documento "**Registro de Controle de Não-Conformidade/Potenciais Não-Conformidades**". Neste documento deverão ser propostas ações para a correção das causas especiais. Cabe ao Gerente da Qualidade monitorar estas ações e verificar sua eficácia.

Os resultados estatísticos dão partida para a tarefa de análise, mas a explicação do que está acontecendo reside no próprio processo e nas pessoas envolvidas. A solução do problema é o passo mais difícil e que consome maior tempo. É preciso paciência, intuição e experiência para gradualmente eliminar, uma a uma, as causas especiais.

Nota: Parâmetros como Condutividade e pH devem ser monitorados somente para verificar a estabilidade do equipamento. Não são análises vendidas pelo laboratório e não é necessário abertura de NCs no caso de pontos fora dos limites estabelecidos.

## PARA ORGANISMOS

A cada dois pontos consecutivos fora do limite de controle devem gerar uma análise das condições operacionais em busca da causa respectiva. O registro deverá ocorrer no documento “**Registro de Controle de Não-Conformidade/Potenciais Não-Conformidades**”. Neste documento deverão ser propostas ações para a correção das causas especiais. Cabe ao Gerente da Qualidade monitorar estas ações e verificar sua eficácia.

No caso de testes de sensibilidade, espera-se ( $p= 0,05$ ) que 1 em cada 20 resultados caia fora dos limites estabelecidos pela carta controle. Se mais de um ponto cair fora destes limites o laboratório deve investigar as fontes de variabilidade e tomar ações corretivas para identificar e reduzir esta variação e realizar um novo teste dentro do mês. Se dois ou mais testes consecutivos não caírem dentro dos limites deve ser realizado um novo teste e ações corretivas devem ser tomadas e reportadas.

Os ensaios de sensibilidade não são utilizados como critério para rejeição de ensaios de toxicidade. No entanto, os testes realizados no período devem ser reavaliados a luz do resultado com a substância de referência. Nesta avaliação deve-se considerar a amplitude da faixa, o grau e a direção do desvio, em relação a maior ou menor sensibilidade, além do objetivo do teste de toxicidade performado. (USEPA, 2002 Test Method 1002.0)

## 6.2 REAVALIAÇÃO DOS LIMITES DE CONTROLE

Se ações de melhoria estão sendo tomadas, o processo deve apresentar um desempenho mais consistente, com redução da variabilidade. Assim periodicamente, os limites de controle devem ser reavaliados. Dessa forma, as cartas de controle continuarão servindo como uma ferramenta eficaz na busca da melhoria contínua.

## 7 REGISTRO DE DADOS

As Planilhas de Carta controle deverão ter uma planilha Folha de dados, uma planilha com a carta das médias e uma planilha com a carta das amplitudes, todas com a denominação atual, para identificar a versão vigente. Quando houver mais de vinte valores também ficará neste arquivo uma planilha de dados para Limites, que deve alimentar a média e os limites superiores e inferiores da carta atual.

A cada 20 registros realizados uma nova planilha é gerada.

ATIVIDADE	REGISTRO
Registro de Ensaios de Sensibilidade	05020420 a 05020426 - Livros de Sensibilidade
Coleta de dados Curvas	05020901 - Livro de Garantia de Qualidade de Ensaios – Verificação das Curvas de Calibrações
Coleta de dados padrões	05020902 - Livro de Garantia de Qualidade de Ensaios – Ensaio de Padrões
Plotar dados das curvas	05.09.09.01, 05.09.09.02 e 05.09.09.03 - Planilha de Carta Controle de Organismos, Química e Equipamentos

---

Documento Elaborado por: Eric Farias e Nade Janara Coimbra

Data: 10/09/2008

Documento Revisado por: Nade Janara

Aprovação: Nade Janara

Data: 14/07/2011

Data: 14/07/2011

---