



Patrícia Alexandra Caetano Frazão

CONTROLO DA QUALIDADE EM ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO. ESTIMATIVA DE INCERTEZAS E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

Setembro de 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Patrícia Alexandra Caetano Frazão

**CONTROLO DA QUALIDADE EM
ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO
ESTIMATIVA DE INCERTEZAS E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química
Área de especialização em Controlo da Qualidade e Ambiente**

**Orientação do Professor Doutor Jorge Luís Gabriel Ferreira da Silva Costa Pereira
Co-orientação da Professora Doutora Maria Emília Dias Gonçalves Azenha
Orientação externa da Dr.^a Maria de Fátima Marinheiro Coimbra**

Setembro de 2015

Universidade de Coimbra

Agradecimentos

Este espaço é inteiramente dedicado àqueles que deram a sua contribuição para que este trabalho fosse realizado.

Em primeiro lugar, quero agradecer ao Professor Doutor Jorge Luís Gabriel Ferreira da Silva Costa Pereira pela forma que orientou o meu trabalho, pela sua competência científica e pela sua disponibilidade e generosidade, bem como pelas suas críticas, correções e sugestões relevantes feitas durante este trabalho.

Agradeço à Professora Doutora Maria Emília Azenha o fato de ter confiado no meu trabalho e a grande oportunidade que me proporcionou de poder estagiar na Águas do Mondego S.A..

Agradeço à Dr.^a Fátima Coimbra por ter demonstrado toda a disponibilidade para que eu pudesse realizar o meu projeto científico no Laboratório da Águas do Mondego S.A. e por me proporcionar uma evolução muito positiva na minha vida profissional.

À Dr.^a Teresa Serra Pacheco, o meu muito obrigado, por todos os conselhos e também por ter confiado no meu trabalho.

Não menos importante, quero agradecer à D. Assunção Dionísio, à Sandra Mendes, ao Nelson Moura, ao Sr. Fernando, ao Hugo Delgado e à Lisete Oliveira por toda a simpatia com que me receberam.

À minha querida Sofia e ao Vasco, obrigada por tudo, por terem estado presentes da melhor forma possível nesta altura da minha vida, por me fazerem sempre sorrir e por ficarem sempre felizes pelas minhas conquistas ao longo deste ano, vocês são amigos para a vida.

À minha pequena Sónia, obrigada por toda a força e por todas as palavras de conforto que faziam sempre que acreditasse que iria conseguir levar esta etapa até ao fim.

À Catarina e ao Pedro Calmeiro obrigada pela vossa amizade e pelo facto de se mostrarem sempre disponíveis para me ensinar e responder a todas as minhas questões da melhor forma.

Agradeço também ao Paulo Oliveira, por toda a amizade demonstrada ao longo deste tempo e por conseguir sempre demonstrar-me que sorrir é sempre o melhor remédio. Agradeço de uma forma muito especial à Sara Fonseca, que foi como uma irmã

para mim nesta minha caminhada, obrigada por toda a amizade demonstrada e, para além disso, obrigada por sempre me proporcionares bons momentos e umas quantas belas gargalhadas como só nós entendíamos e, claro, obrigada por sempre me transmitires a calma quando mais precisava.

Agradeço de uma forma muito especial à minha querida Filomena Rodrigues, que foi o meu grande porto de abrigo nesta grande caminhada, que me ajudou sempre sem cessar, que acreditou sempre que eu podia ir mais além e sempre me demonstrou toda a disponibilidade para me ensinar tudo o que sabia. Obrigada minha querida Filó por todos os abraços, todos os mimos e por toda a confiança, por todas as vezes que me ouviste mesmo quando o tempo era pouco.

Agradeço de uma forma muito especial ao Mestre Luís Veríssimo pela ótima equipa que formamos, por todas as nossas conquistas, por toda a disponibilidade, por todos os conhecimentos que me transmitiu e principalmente por toda a tranquilidade que me quis sempre proporcionar, tentando sempre que a todos os momentos desse o melhor de mim e acreditasse que tudo era possível.

À Mestre Ana Carolina Santos, o meu muito obrigada por todo o incentivo que me deu ao longo deste ano e meio, por me ter aconselhado sempre da melhor forma e me ter feito acreditar que poderia sempre atingir os meus objetivos; foste, sem dúvida, uma grande surpresa na minha vida.

À minha querida Mestre Andreia Alves agradeço todo o apoio e todas as opiniões que puderam, de alguma forma, contribuir para a realização deste trabalho. Obrigada madrinha por, mesmo longe, teres feito sempre por estar tão perto.

À minha grande família que ganhei nesta cidade, “La Familia”, vocês foram, sem dúvida, um grande pilar em todas as etapas destes meus melhores anos, obrigada por tudo, vocês foram sem dúvida a melhor família que poderia ter escolhido.

Quero, por fim, agradecer à minha grande família, principalmente aos meus pais, por todo o esforço que fizeram para eu poder ter chegado até aqui, por me terem proporcionado esta grande oportunidade, por me ouvirem, por me ajudarem, por serem as pessoas mais importantes da minha vida e das quais me orgulho imensamente. À minha irmã Marta, que esteve sempre pronta a ajudar-me, à minha querida avó Júlia, que foi como uma mãe para mim ao longo da minha vida, ao meu cunhado Alexandre, aos meus padrinhos Célia e João, aos meus primos Rafael, Sónia, Alexandre e Sara e ao meu

pequeno grande tesourinho Miguel, que faziam sempre de tudo para me dar força mesmo estando longe, e, claro, ao meu namorado Fábio Rodrigues pelo incentivo e carinhos recebidos bem como pelas palavras de força, sempre no momento certo, fazendo com que nunca desistisse deste sonho.

A todos vós muito obrigada.

Resumo

No âmbito deste trabalho foram realizados dois estudos, ambos aplicados ao controlo da qualidade em águas para consumo humano, no Laboratório da Águas do Mondego, S.A..

A incerteza é um parâmetro associado ao resultado de uma medição – e indissociável deste. Caracteriza a dispersão de valores que se pode atribuir à grandeza medida. Pode ser considerada como uma medida da qualidade do resultado, pois quanto menor a incerteza maior a qualidade dos resultados obtidos.

Foi estimada a incerteza em quatro métodos de controlo da qualidade da água para consumo humano – determinação do ferro, do manganês, do azoto amoniacal e do índice de permanganato – tendo como fundamento a norma ISO 11352:2012.

A validação de um método analítico determina o seu desempenho característico e estabelece parâmetros funcionais para a operação de rotina e ensaios intra e interlaboratoriais de controlo.

Foi planeado e realizado o estudo para a implementação da determinação do índice de permanganato seguindo a norma ISO 8467:1993, efetuando testes da metodologia em condições reais.

Os resultados deste trabalho permitem recomendar a utilização de ambos os métodos na operação de rotina do Laboratório.

Palavras chave

Água; Controlo da qualidade; Incerteza; Índice de permanganato; Validação

Abstract

Quality control in water for human consumption is the mainstay of this work. Two studies were done in Águas do Mondego, SA. quality control Laboratory.

Uncertainty is a parameter always associated with the result of a measurement. It characterizes the results dispersion that can be assigned to the measured quantity. It can be considered as a measure of the quality of results, since the smaller uncertainty the greater will be the quality results.

The uncertainty for four quality control analytical methods of water for human consumption was estimated based upon ISO 11352:2012 – determination of iron, manganese, ammonia, nitrogen and permanganate index.

The validation of an analytical method determines the characteristic performance and establishes functional parameters for routine operation and intra- and inter-laboratory control tests.

A study for the implementation of the determination of the permanganate index according to ISO 8467:1993 was planned and conducted, the methodology tests being carried under real conditions.

The positive results on both methods allow us to advocate their use in the Laboratory routine operation.

Keywords

Water; Quality control; Uncertainty; Permanganate index; Validation

Abreviaturas

AdM	Águas do Mondego, S.A.
AdP	Águas de Portugal
AOAC	Association Of Analytical Communities
ARH	Administração da Região Hidrográfica
DBP	Disinfection by-products
EPA	Environmental Protection Agency
ETA	Estação de tratamento de águas
ETAR	Estação de tratamento de águas e resíduos
Hab.eq.	Habitante equivalente
INSAAR	Inventário Nacional de Sistemas de Abastecimento de Água e de Águas Residuais
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Lab AdM	Laboratório da Águas do Mondego
LD	Limiar de deteção
LQ	Limiar de quantificação
NIST	National Institute of Standards and Technology
NP	Norma Portuguesa
OMS	Organização Mundial de Saúde
ONU	Organização Nações Unidas
PCQA	Plano de Controlo da Qualidade de Água
\overline{PC}	Média de ensaios de padrão de controlo
PC	Padrão de Controlo
PDH	Poços de drenos horizontais
\overline{PLQ}	Média de ensaio de padrão limite de quantificação
PLQ	Padrão Limite de Quantificação
\overline{REC}	Média de ensaios de recuperação
$\overline{REC(dis)}$	Média de ensaios de recuperação de ferro dissolvido
REC	Ensaio de recuperação
REC(dis)	Ensaio de recuperação de ferro dissolvido
SRM	Standard Reference Material
\overline{UPC}	Média de ensaios do último padrão da curva
UPC	Último Padrão da Curva
VMA	Valor Máximo Admissível
VMR	Valor Máximo Recomendado
$\% \overline{RI}$	Média da taxa de recuperação percentual
$\% RI$	Taxa de recuperação percentual

Preâmbulo

O presente trabalho, resultante formal do estágio do segundo ano do Mestrado em Química na Águas do Mondego S.A., foi organizado em cinco capítulos.

A produção de água para consumo humano é uma atividade industrial fundamental para o desenvolvimento e qualidade de vida e o controlo da qualidade tem nela um papel crítico. A empresa e a sua organização, bem como a descrição dos sistemas de captação e tratamento, estão no **Capítulo 1**. Fundamental também, a revisão dos enquadramentos legislativo e normativo.

Os fundamentos do projeto de estágio estão descritos no **Capítulo 2**, incluindo descrições das normas ISO que serviram de base ao desenvolvimento do trabalho realizado, bem como revisão dos parâmetros de desempenho na validação dos métodos analíticos. Os procedimentos experimentais são encontrados no **Capítulo 3**, reunindo informação muito diversa relacionada com a execução dos ensaios de controlo de qualidade.

Os resultados obtidos, relativos à estimativa da incerteza para quatro métodos analíticos (pela norma ISO 11352:2012), e a estudos pré-implementação da determinação do índice de permanganato (pela norma ISO 8467:1993) podem ser consultados no **Capítulo 4**. Finalmente as conclusões e algumas reflexões que poderão ser objeto de trabalho futuro podem ser encontradas no **Capítulo 5**.

Índice

	Pág.
Resumo	iv
Abstract	v
Abreviaturas	vi
Preâmbulo	vii
Índice	viii
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Água para consumo humano	1
1.2 Águas do Mondego, S.A.	3
1.2.1 Bacia do rio Mondego	4
1.2.2 Organização da empresa	5
1.2.3 Funcionamento da ETA da Boavista	8
1.3 Enquadramento jurídico e normativo	10
Capítulo 2 – Fundamentação	13
2.1 Métodos analíticos	14
2.1.1 Determinação do ferro	14
2.1.2 Determinação do manganês	15
2.1.3 Determinação do azoto amoniacal	16
2.1.4 Determinação do índice de permanganato	17
2.2 Estimativa da incerteza	18
2.2.1 Norma ISO 11352:2012	19
2.2.2 Determinação do ferro, manganês e azoto amoniacal	22
2.2.3 Determinação do índice de permanganato	24
2.3 Implementação do método: índice de permanganato	24
2.3.1 Norma ISO 8467:1993	25
2.3.2 Validação do método	26
Capítulo 3 – Parte experimental	32
3.1 Determinação do ferro	33
3.2 Determinação do manganês	36
3.3 Determinação do azoto amoniacal	37
3.4 Determinação do índice de permanganato	39
Capítulo 4 – Resultados e discussão	42
4.1 Estimativa da incerteza	42
4.1.1 Determinação do ferro	43
4.1.2 Determinação do manganês	44
4.1.3 Determinação do azoto amoniacal	45
4.1.4 Determinação do índice de permanganato	47
4.2 Implementação do método: índice de permanganato	48

Capítulo 5 – Conclusões	55
5.1 Perspetivas futuras	58
Referências	59
Anexos	62
Anexo A – Ferramentas de cálculo e impressão de relatórios normalizados	62

1

Capítulo 1

Introdução

A água é um recurso essencial à vida, indispensável para o bem-estar da humanidade, para a sobrevivência e manutenção das funções e integridade dos ecossistemas [1].

A qualidade da água para consumo humano é considerada um indicador essencial para a avaliação do nível de desenvolvimento de um país e do bem-estar da sua população.

1.1 Água para consumo humano

A água é fundamental à vida, à saúde das populações e constitui um fator determinante do saneamento básico. A distribuição pública de água potável, juntamente com o uso e disseminação de práticas higiênicas adequadas, é considerada uma condição prévia para a redução das taxas de morbidade e mortalidade dos grupos humanos [2].

Como recurso substancial de valor patrimonial e estratégico, a água e a sua posse têm originado, desde sempre, tensões diversas e inevitáveis devido às relações de interdependência que se estabelecem entre o ciclo da água e o ciclo da vida.

A água é considerada, então, um elemento fundamental para o desenvolvimento sustentável, da proteção e preservação ambiental à segurança alimentar, até ao aumento

do turismo e investimento, educação, em todos os processos produtivos e perdas de produtividade devido a doenças e malnutrição. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), em 2015 cerca 663 milhões de pessoas não têm acesso a água potável, de uma forma sustentada e 2400 milhões não dispõem sistemas sanitários integrados [2].

Entende-se por água potável aquela que pode ser ingerida por humanos sem causar patologias. Para tal, as águas naturais disponíveis quase sempre necessitam de tratamentos passando então a ser designadas por águas para consumo humano. As características finais das águas de consumo estão bem definidas por documentos normativos, que espelham o conhecimento científico acumulado e especificam os tratamentos adequados a ser aplicados, procurando obter e manter a qualidade [3].

É consensual que o abastecimento de água potável às populações constitui um serviço público de carácter estrutural, essencial ao bem-estar, à saúde pública e à segurança coletiva dos cidadãos, às actividades económicas e à protecção do ambiente. Este serviço deve ser norteado pelo cumprimento de um conjunto de princípios como a promoção tendencial à sua universalidade, a garantia da igualdade no acesso, da qualidade de serviço, da transparência de processos e da protecção dos interesses dos utilizadores, bem como a melhoria contínua na utilização de recursos.

A água para consumo humano é, em regra, obtida a partir de água doce tendo origens superficiais ou subterrâneas. A escolha entre estas duas possibilidades é condicionada pela dimensão da população servida (os reservatórios superficiais permitem a extração de maiores caudais) mas, também, da presença de aquíferos e das funções estratégicas em zonas sujeitas a períodos de seca prolongada. Contudo, este recurso pode ter presentes contaminantes de origem natural ou antropogénica, pelo que podem não cumprir os requisitos de águas potáveis, impondo-se o seu tratamento prévio [4].

As águas subterrâneas são geralmente isentas de microorganismos patogénicos e com menores teores de matéria orgânica, mas podem conter elevados teores de iões em solução. As águas de origem superficial têm, geralmente, uma grande variedade de contaminantes químicos e biológicos – em alguns casos potencialmente patogénicos.

Cerca de 70 % da superfície do planeta Terra é coberta por água. Apenas cerca de 3 % do total é água doce e, destes, dois terços encontram-se retidos nos glaciares, restando apenas 1 % de água disponível para utilização humana (figura 1.1).

Esta percentagem corresponde a cerca de 13 600 000 km³ que seriam, de acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), mais do que suficientes para suprir às necessidades de toda a população mundial. No entanto a má gestão dos *stocks* naturais conduziram a um elevado desperdício e à poluição deste recurso em todo o mundo [3].

Assim, uma grande parte da água doce disponível não pode ser utilizada porque se encontra demasiado degradada, inacessível ou é inadequada para as utilizações pretendidas, nomeadamente, o abastecimento para consumo humano. A água tornou-se, pois, um recurso escasso apesar de ser um bem comum.

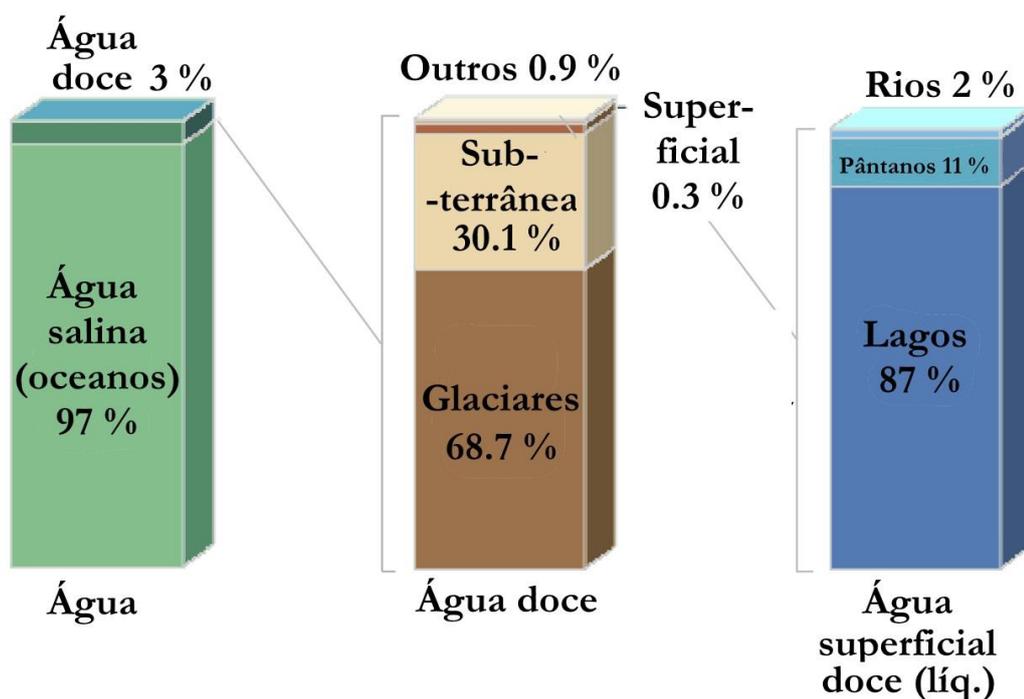


Figura 1.1 – Representação gráfica da distribuição global de água (adaptado de [5]).

1.2 Águas do Mondego, S.A.

O Sistema Multimunicipal de Abastecimento de Água e Saneamento de Águas Residuais do Baixo Mondego-Bairrada foi criado em julho de 2004, pelo Decreto-Lei n.º 172/2004, com o objetivo de satisfazer as necessidades da população da região ao nível da quantidade e qualidade da água de abastecimento e do tratamento das águas residuais [6]. A concessão para a construção, exploração e gestão do Sistema foi atribuída, por um período de 35

anos, à Águas do Mondego, S.A. (AdM), onde foi desenvolvido o presente trabalho de projeto.

1.2.1 Bacia do rio Mondego

O rio Mondego, com nascente na Serra da Estrela e foz na cidade de Figueira da Foz, é o maior rio com curso totalmente português. A bacia hidrográfica do Mondego distingue-se por ser a segunda maior, totalmente nacional, cobrindo uma área de 6644 km². Tem um potencial hídrico significativo, com um caudal médio anual na foz da ordem dos 86 m³/s, fica situada no centro do país, e é uma reserva hídrica de elevado interesse estratégico [7].

É uma bacia com uma enorme diversificação de utilizações da água, muito importantes para o desenvolvimento económico da região, nomeadamente a agricultura e a indústria no Baixo Mondego, a produção de energia elétrica no Médio Mondego e na Serra da Estrela além do abastecimento público em toda a bacia. Devido a todas estas utilizações ressalta a necessidade de implementação de um modelo de gestão integrada dos recursos hídricos da bacia.

Por todas estas razões, a bacia hidrográfica do rio Mondego (figura 1.2) é uma das bacias portuguesas com maior utilização dos recursos hídricos, sobretudo na componente hidroelétrica e agrícola, onde se destaca o Sistema Aguieira-Raiva-Fronhas com uma potência instalada de 110 MW e uma produção média anual de 360 GWh, que regulariza volumes de água para abastecimento público de alguns concelhos do Baixo Mondego e para a rega do Aproveitamento Hidroagrícola do Baixo Mondego [8]. A barragem da Aguieira, com 89 metros de altura e 430 hm³ de capacidade de armazenamento, usufrui dos caudais derivados do rio Alva, permitidos pela barragem de Fronhas com 62 metros de altura e capacidade de transferência média anual de 310 hm³. A jusante da Aguieira, o contra embalse da Raiva, com 34 metros de altura, permite o funcionamento reversível da central hidroeléctrica da Aguieira e desmodula os caudais lançados para jusante até ao açude em Coimbra.

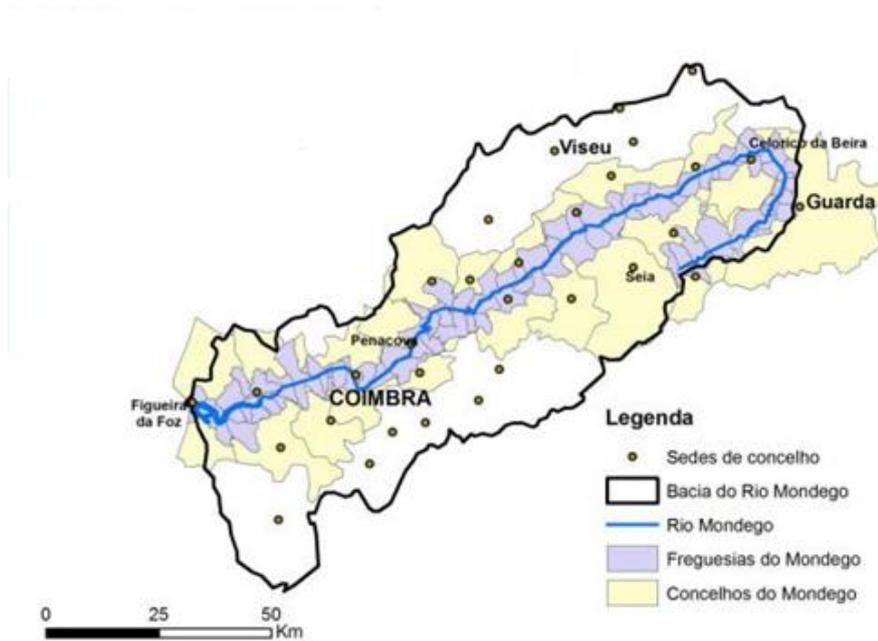


Figura 1.2 – Bacia Hidrográfica do Mondego (adaptado de [7]).

1.2.2 Organização da empresa

A AdM, tem como acionistas a Águas de Portugal, S.G.P.S (AdP) e os concelhos de Ansião, Arganil, Coimbra, Condeixa-a-Nova, Góis, Leiria, Lousã, Mealhada, Miranda do Corvo, Penacova, Penela e Vila Nova de Poiares.

Na vertente de abastecimento de água (figura 1.3) é servida uma população no horizonte do projeto (2039) de cerca de 464 mil habitantes e um consumo anual de cerca de 37 milhões de m³. Já na vertente do saneamento de águas residuais, será servida uma população futura de 317 mil habitantes-equivalentes (hab.eq.) e tratados 17 milhões de m³ de águas residuais por ano [9].

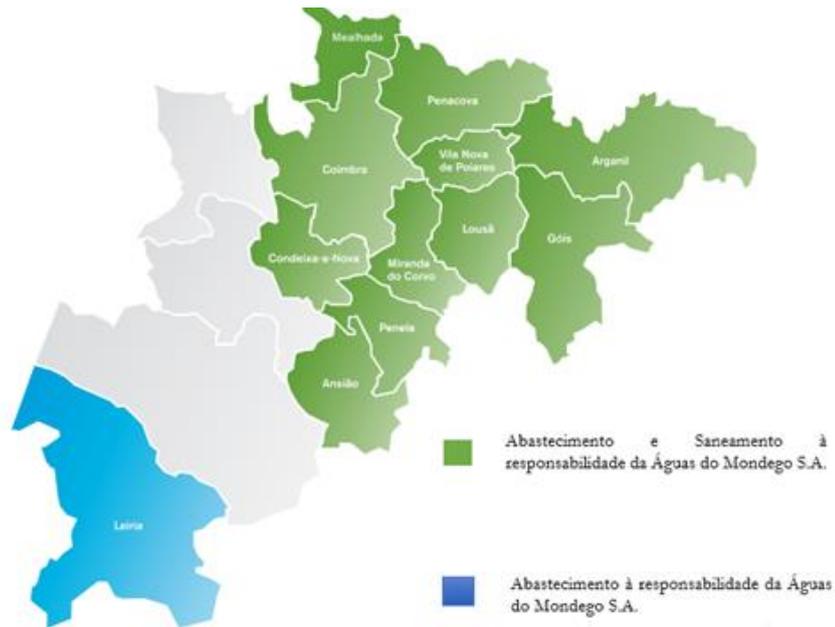


Figura 1.3 – Mapa do sistema de abastecimento e saneamento da responsabilidade da AdM (cedido pela AdM).

Esta entidade tem uma estrutura organizacional bem definida constituída por um Conselho de Administração, que integra a comunicação e a educação ambiental, o sistema de responsabilidade empresarial, os sistemas e tecnologias de informação e o laboratório (figura 1.4).

Para além do Conselho de Administração a empresa é constituída por outras direções tais como a Direção de Operação, que inclui o Departamento de Abastecimento de Água e o Departamento de Saneamento de Águas Residuais. Existe também uma Direção de Infraestruturas que é constituída pelo Departamento de Engenharia e o Departamento de Manutenção e, por fim, a Direção Administrativa e Financeira. Toda esta estrutura organizacional tem como principal objetivo poder garantir uma solução integrada do ciclo urbano da água e satisfazer as necessidades da população da região quer ao nível da quantidade quer ao nível da qualidade do abastecimento e também o adequado tratamento de águas residuais, com a sua devolução ao meio ambiente em condições ambientais seguras. O Sistema Multimunicipal destina-se à captação, tratamento e distribuição de água para consumo público e à recolha, tratamento e rejeição de efluentes.

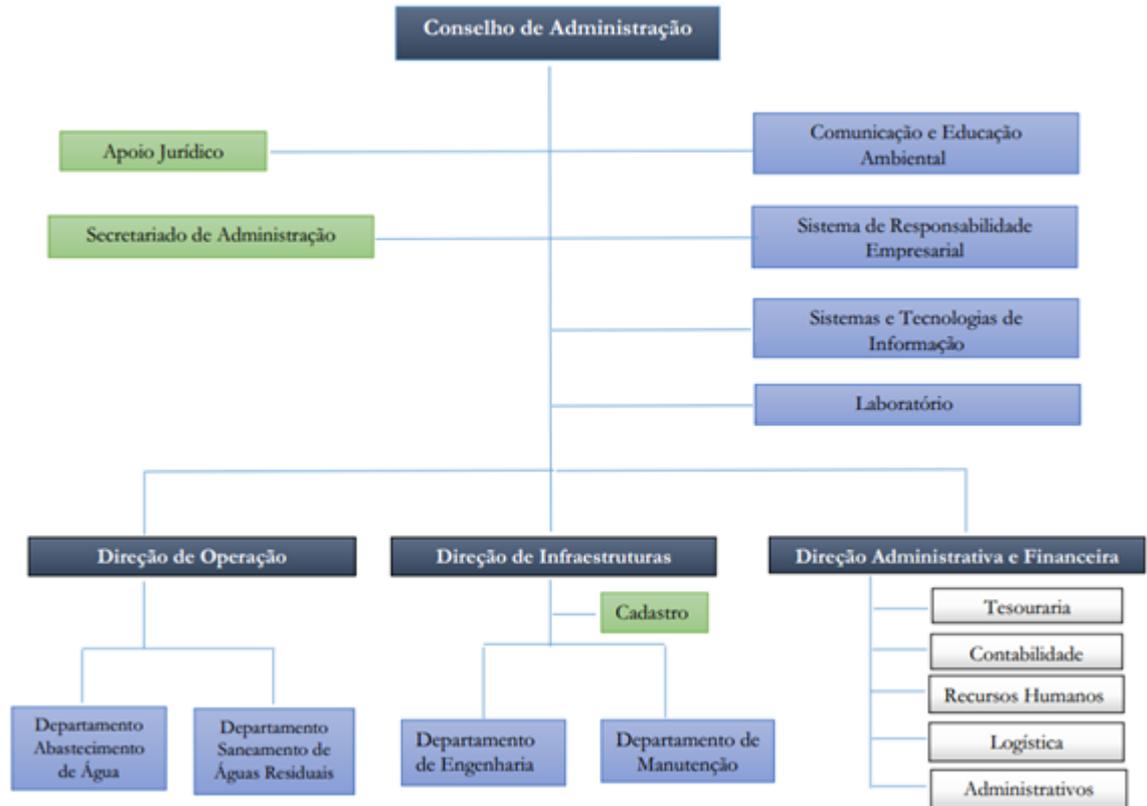


Figura 1.4 – Esquema organizacional da AdM (adaptado de [9]).

As entidades gestoras de sistema de abastecimento público podem ser em alta ou em baixa sendo, por definição e segundo a alínea j, do artigo 2º do Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de agosto, uma entidade gestora de sistema de abastecimento público em alta responsável por um sistema destinado, no todo ou em parte, ao represamento, à captação, à elevação, ao tratamento, ao armazenamento e à adução de água para consumo público, como é o caso da AdM [10].

Já uma entidade gestora de sistema de abastecimento público em baixa segundo a alínea l) do artigo 2º do mesmo Decreto-Lei anteriormente referido, é uma entidade responsável por um sistema destinado, no todo ou em parte, ao armazenamento, à elevação e à distribuição de água para consumo público aos sistemas prediais, aos quais liga através de ramais de ligação.

Em termos de sistemas de drenagem e tratamento de águas residuais, a AdM, gere atualmente 41 estações de tratamento de águas residuais (ETAR), sendo as principais a ETAR do Choupal, a ETAR de Ribeira de Frades, a ETAR da Lousã e a ETAR de S. Silvestre. A ETAR do Choupal e a ETAR de Ribeira de Frades em 2008 trataram efluentes

de mais de 183 000 hab. eq., de acordo com dados disponibilizados pelo Inventário Nacional de Sistemas de Abastecimento de Água e de Águas Residuais (INSAAR) [11]. A ETAR do Choupal encontra-se localizada na União das Freguesias de Coimbra (Sé Nova, Santa Cruz, Almedina e São Bartolomeu) e serve a população do concelho de Coimbra. Atualmente, esta ETAR realiza tratamento secundário biológico dos efluentes domésticos através de leitos percoladores. O processo de tratamento é composto por etapas de pré-tratamento, decantação primária, oxidação biológica (por biomassa fixa e leitos percoladores) e decantação secundária. Do tratamento da fase sólida resulta a produção de biogás aproveitável para a produção de energia e lamas digeridas e desidratadas, valorizáveis na agricultura. De acordo com os dados do INSAAR, em 2008 a ETAR encontrava-se a tratar os efluentes de cerca de 86 133 hab.eq. Nesse ano o volume anual afluente à mesma foi de cerca de 11 258 819 m³. O efluente tratado é descarregado no rio Mondego. Por sua vez a ETAR de Ribeira de Frades, que se encontra localizada na freguesia Taveiro, tem como objectivo o tratamento dos efluentes de cerca de 14 000 hab.eq., sendo posteriormente o efluente descarregado no rio Mondego.

O subsistema de Abastecimento de Água da Boavista abastece cerca de 60 % da população servida pelo Sistema Multimunicipal do Mondego-Bairrada. A partir da Estação de Tratamento de Água (ETA) da Boavista a água tratada é encaminhada para os municípios de Coimbra, Mealhada, Miranda do Corvo, Condeixa-a-Nova, Lousã e Penela, correspondendo a uma população global de cerca de 250 000 habitantes.

A AdM¹ para além destes objetivos é uma entidade que assume uma importância indiscutível para a melhoria da qualidade de vida e também para o bem-estar das populações abrangidas para a requalificação ambiental das massas de águas e para o desenvolvimento socio-económico da região [12].

1.2.3 Funcionamento da ETA da Boavista

O Sistema Multimunicipal, para cumprir a sua missão, gere equipamentos industriais destinados à captação e tratamento de água para consumo público designados estações de tratamento de água. A ETA da Boavista (Coimbra) está dimensionada de forma a servir

¹ A partir de 1 de julho de 2015 as atividades, obrigações contratuais e funções sociais da AdM passaram, integralmente, para a Águas do Centro Litoral, S.A., a nova concessionária que engloba também as anteriores acionistas de Leiria e Aveiro.

uma população de cerca de 250 000 habitantes e têm uma capacidade nominal de tratamento de 129 600 m³ de água por dia.

De uma forma necessariamente sucinta o processo de tratamento de água é realizado cumprindo passos fundamentais que se descrevem seguidamente. Na figura 1.5 está esquematizado o fluxo de tratamentos efetuados.

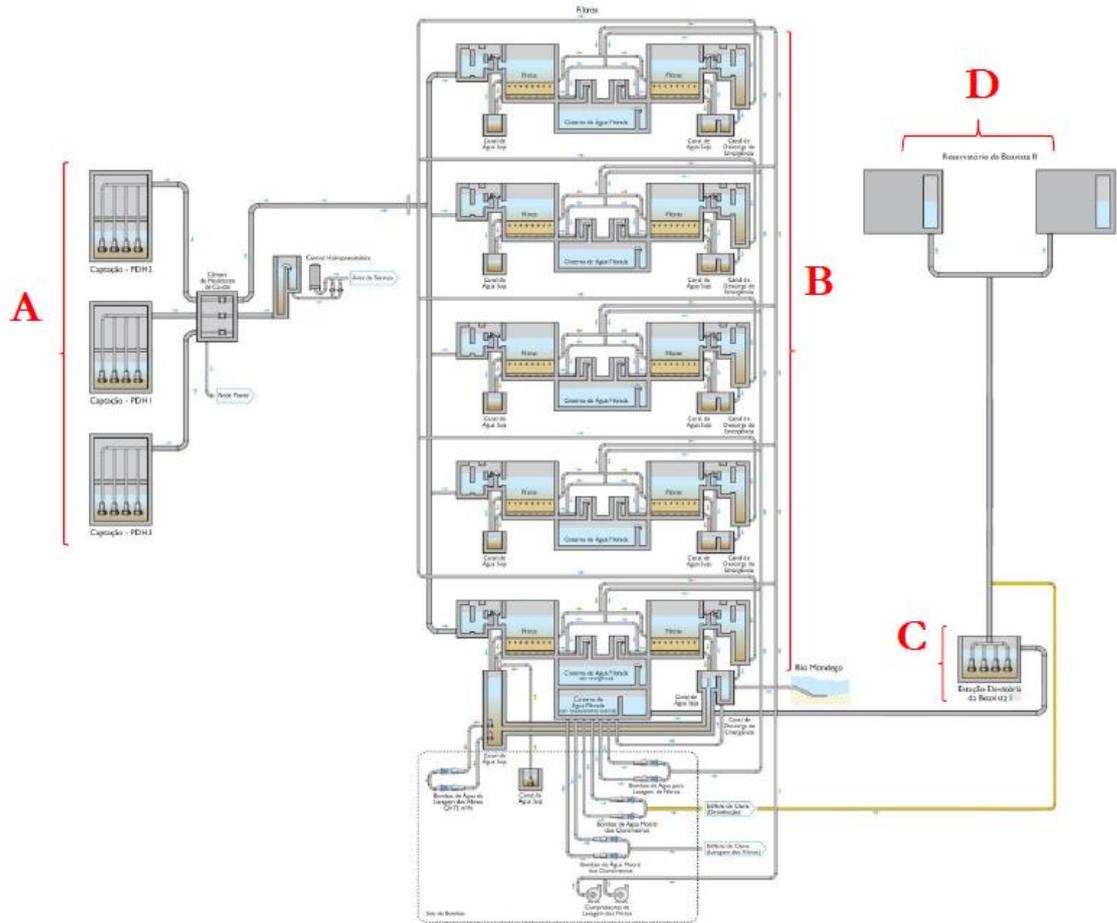


Figura 1.5 – Esquema de fluxo de tratamentos de água na ETA da Boavista (adaptado de [9]).

A água do sistema da Boavista tem origem no aquífero aluvionar² do rio Mondego. A captação é realizada em três poços de drenos horizontais (PDH) que são constituídos por paredes verticais de betão armado, a partir dos quais partem radialmente os drenos para o interior do aquífero (A). Os PDH atingem uma profundidade cerca de 20 m. Os

² A designação aquífero aluvionar, na utilização que lhe é dada na Portaria n.º 924/2009, refere-se a um depósito de água freático localizado em formação sedimentar (aluvião) [14].

caudais de captação variam entre 600 l/s e 800 l/s, produzindo água de elevada qualidade físico-química e bacteriológica [9].

A água é canalizada para dois conjuntos de cinco filtros duplos, cujo enchimento é constituído por areia, com granulometria de *ca.* 2 mm. A lavagem dos filtros é realizada em contra corrente com ar e água clorada, para desinfeção (B).

A Estação Elevatória tem como finalidade elevar todo o caudal produzido na ETA para o reservatório da Boavista II (situado junto ao Pólo II da Universidade de Coimbra) através de uma conduta. A Estação Elevatória da Boavista é constituída por quatro grupos de eletrobombas com capacidade de elevação de 500 l/s (C). Estes grupos são controlados com variadores de frequência. Assim, a água é aspirada de uma câmara de aspiração de 500 m³, estando este sistema elevatório protegido contra qualquer tipo de eventuais transitórios hidráulicos através de um reservatório hidropneumático.

Após análise da água captada na Boavista, a Administração da Região Hidrográfica (ARH) definiu que a água captada é de Classe A1, segundo o Anexo II do Decreto-Lei n° 236/98, que define os tratamentos físicos e químicos necessários [13]. Finalmente, a água é filtrada e a desinfeção realizada por injeção de cloro na conduta elevatória, durante a elevação para o Reservatório da Boavista (D).

1.3 Enquadramento jurídico e normativo

Conforme definido no Contrato de Concessão relativo à utilização dos recursos hídricos para a pesquisa e captação de águas subterrâneas do domínio público do Estado destinadas ao abastecimento público na Boavista, em cada uma das captações o concessionário obriga-se a efetuar uma determinação analítica dos parâmetros físico-químicos estabelecidos. As especificações de métodos, precisão e limites de deteção são os estipulados no Anexo III do Decreto-Lei n° 236/98 de 1 de agosto [13].

O Decreto-Lei n° 306/2007 de 27 de agosto, segundo as alíneas 1 e 2 do artigo 1º, estabelece um regime de qualidade da água destinada ao consumo humano, tendo por objetivo proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes da eventual contaminação dessa água e assegurar a disponibilidade tendencialmente universal da água salubre, limpa e desejavelmente equilibrada na sua composição.

A noção da qualidade tem – no que respeita ao ambiente e á água em particular – um sentido específico. O conceito ‘qualidade da água para consumo humano’, segundo a alínea v) do artigo 2º do Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de agosto é a característica dada pelo conjunto de valores de parâmetros microbiológicos e físico-químicos fixados nas partes I, II e III do Anexo I do Decreto-Lei e que dele faz parte integrante [10].

Pelo artigo 6º deste mesmo Decreto-Lei, a água destinada ao consumo humano deve respeitar valores paramétricos tabelados. Pela análise da alínea 1 do artigo 9º, as entidades gestoras asseguram obrigatoriamente um adequado tratamento da água destinada ao consumo humano de modo a dar cumprimento aos referidos valores paramétricos bem como às obrigações gerais dispostas no nº 2 do artigo 8º.

Na alínea 1 do artigo 10º consta que o controlo da qualidade da água realiza-se de acordo com o disposto no Anexo II do Decreto-Lei e que dele faz parte integrante.

Pela alínea 4 do artigo 17º, as entidades gestoras em alta, como é o caso da AdM, devem fazer prova trimestral, junto das entidades gestoras em baixa, dos resultados analíticos obtidos na implementação do Plano de Controlo da Qualidade da Água (PCQA), por ponto de entrega, num prazo máximo de dois meses após o trimestre a que dizem respeito.

Na prova trimestral deve constar a seguinte informação: número de análises previstas no PCQA; a percentagem de análises realizadas; valor paramétrico; os valores máximos e mínimos obtidos e a percentagem de análises que cumprem a legislação.

As entidades gestoras devem assegurar que as substâncias e os produtos químicos utilizados no tratamento de água para consumo humano, bem como quaisquer impurezas que eventualmente possuam, não estejam presentes na água distribuída em valores superiores aos especificados no Anexo I ao Decreto-Lei nº 306/2007, nem originar direta ou indiretamente riscos para a saúde humana, conforme a alínea 2 do artigo 21º.

A frequência mínima de amostragem e de análise de água destinada para consumo humano fornecida por uma entidade gestora em alta, como é o caso da AdM, está presente no Quadro B2 do Anexo II do mesmo Decreto-Lei. Esta obrigação é função do volume entregue, que no caso de Coimbra é cerca de 35 000 m³/dia. Na tabela 1.1 estão reunidos os valores legais definidos nos diplomas acima referenciados.

A qualidade da água é fundamental para a sobrevivência humana. É, assim, natural que a estrutura normativa da ISO (*International Organization for Standardization*), apresente

um extenso catálogo de normas referentes direta e indiretamente à qualidade da água. As primeiras estão agrupadas na Classe 13.060: – *Water quality*. Este sub-catálogo inclui dez blocos funcionais, num total de 325 normas [15].

A norma ISO 8467:1993 – *Determination of permanganate index* [16] estabelece um método de estimativa de matéria orgânica e inorgânica oxidável presentes na água. Durante o estágio, com o objetivo de integrar esta normativa em operações rotineiras no sistema, foram planeadas e realizadas as operações referentes ao estudo da futura aceitação da implementação do método.

De particular importância são as normas referentes à estimativa da incerteza da medida. Neste trabalho, a norma ISO 11352:2012 – *Estimation of the measurement uncertainty based on validation and quality control data* [17] foi usada para estimar as incertezas da medida para quatro métodos de controlo da qualidade, em operações de rotina de controlo da qualidade do sistema de abastecimento.

Tabela 1.1 – Síntese dos parâmetros de qualidade da água para consumo humano estipulados pela legislação portuguesa.

	VMR ³ (mg/l)	VMA ³ (mg/l)	Valor paramétrico (mg/l)	Exatidão
Decreto-Lei n.º 236/98				
Ferro dissolvido	0,1	0,3		20 %
Manganês	0,005			20 %
Azoto Amoniacal	0,05			0,03 mg/l
Decreto-Lei n.º 306/07				
Ferro			0,200	10 %
Manganês			0,050	10 %
Azoto Amoniacal			0,50	10 %
Oxidabilidade			5	25 %

³ VMA (Valor máximo admissível) – valor de norma de qualidade que não deverá ser ultrapassado. VMR (Valor máximo recomendado) – valor de norma de qualidade que, de preferência, deve ser respeitado ou não excedido.

2

Capítulo 2

Fundamentação

A Qualidade é um conceito transversal que abrange todas as actividades de todos os setores da economia e da sociedade em geral. A qualidade da água para consumo humano, conforme anteriormente definida, pressupõe um enquadramento extenso e sofisticado de tecnologia, procedimentos, regulamentação legal e normativa, bem como de regulação da tutela.

O controlo da qualidade, neste escopo, é o conjunto de ações de avaliação realizadas com carácter regular pelas entidades gestoras com vista à manutenção da Qualidade, em conformidade com as normas estabelecidas legalmente.

O controlo da qualidade de águas para consumo humano é estabelecido por procedimentos documentados, normativas e regulamentos definidos por entidades tutelares e legislação (nacional e transnacional) a que se obriga.

A esta atividade está fortemente ligado o conceito de métodos analíticos. Estes são constituídos por conjuntos de procedimentos escolhidos de forma a otimizar a seletividade e a especificidade, ambas relativamente a um analito e matriz específicos. Um método analítico é dividido, usualmente, em três partes: operações prévias, como a

amostragem; a medição, por operações instrumentais; e o registo e tratamento dos dados. A qualidade dos resultados depende das diferentes etapas do processo analítico [18].

Muitas decisões críticas são fundamentadas em resultados de análises químicas quantitativas, por exemplo, para obrigar ao cumprimento de legislação e regulamentação, estimar poluentes ou garantir a qualidade de uma água para consumo humano. Sempre que essas decisões se baseiam em resultados analíticos é importante ter indicação da qualidade dos resultados, isto é, da extensão da confiança que é possível depositar nesses resultados para a aplicação pretendida – a incerteza associada à medida [19].

2.1 Métodos analíticos

No presente trabalho foram realizados estudos com métodos analíticos aplicados em águas para consumo humano, para cumprimento dos pressupostos do controlo da qualidade: determinação do ferro, do manganês, do azoto amoniacal e do índice de permanganato.

2.1.1 Determinação do ferro

O ferro pode ser encontrado em águas de consumo provenientes de origens superficiais ou subterrâneas. Em linhas de água, lagos e reservatórios de superfície o valor médio é de 0,7 mg/l e em águas subterrâneas o teor é variável de 0,1 a 10 mg/l [20].

A solubilidade do ferro é controlada pelo teor de carbonatos. As águas subterrâneas são geralmente anóxicas e o ferro nelas dissolvido apresenta-se na forma reduzida (Fe^{2+}); em águas de superfície, o contacto com a atmosfera promove a oxidação a (Fe^{3+}) e a sua precipitação como hidróxido de ferro (III) de cor castanha característica. São notórios os efeitos de deposição em tubagens, utensílios de cozinha, roupas e assinalável efeito nas cores e sabores dos alimentos.

Para águas doces superficiais para consumo humano, o enquadramento legal está plasmado no Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de agosto [13]. Este documento legislativo refere que, nas águas para este fim e da classe definida, deverá ser analisado o teor de ferro dissolvido. Este parâmetro tem um VMR de 0,1 mg/l e um VMA de 0,3 mg/l de ferro

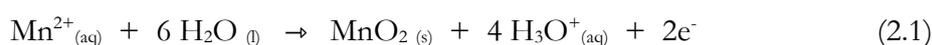
dissolvido (Anexo I, Qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano, Classe A1).

No caso das águas destinadas ao abastecimento para consumo humano, deverá ser seguido o Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de agosto em que consta, na parte III do Anexo I deste mesmo documento, o valor paramétrico do ferro, 200 µg/l [10]. No laboratório da Águas do Mondego (Lab AdM) a determinação do ferro e ferro dissolvido é realizada recorrendo a um método acreditado, *Method 8008 (Hach, USEPA FerroVer®)*, sendo que para a determinação do ferro dissolvido a amostra é previamente filtrada a 0,45 µm, conforme definido pelo Decreto-Lei nº 236/98 [13].

2.1.2 Determinação do manganês

O manganês pode ser encontrado na crosta terrestre com uma abundância média de 0,1 %. Nas águas de superfície o valor médio é de 0,007 mg/l, enquanto que nas águas subterrâneas o teor é inferior a 0,1 mg/l [21].

As espécies iónicas comuns encontradas na água são a espécie Mn^{2+} e a espécie Mn^{4+} e Mn^{7+} . Nas águas subterrâneas, em geral anóxicas, o manganês solúvel é, maioritariamente, o Mn^{2+} . Após a exposição ao ar, as águas subterrâneas que contenham manganês irão formar um precipitado de dióxido de manganês, MnO_2 pela semi-reação apresentada na equação 2.1.



No entanto, o processo é mais complexo. Num processo autocatalítico e não estequiométrico, a adsorção do ião Mn^{2+} no sólido precipitado, MnO_2 , pode aumentar a oxidação aparente do processo [22].

As águas para consumo humano, segundo a *Environmental Protection Agency*, (EPA) não deverão exceder um teor de manganês de 0,05 mg/l [20]. O elevado nível de manganês provoca a sua deposição em tubagens, utensílios de cozinha e superfícies metálicas.

Como referido anteriormente, para águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano, o enquadramento legal encontra-se no Decreto-Lei nº

236/98 de 1 de agosto [13]. Para o parâmetro manganês, o documento refere que, nas águas com aquela finalidade, o seu teor deverá ser analisado. Este parâmetro tem um VMR de 0,05 mg/l e não está definido um valor de VMA (Anexo I, Qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano, Classe A1).

No caso das águas destinadas ao abastecimento para consumo humano, deverá ser seguido o Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de agosto em que é definido, na parte III do Anexo I, o valor paramétrico do manganês, 50 µg/l [10].

No Lab AdM a determinação do manganês é realizada recorrendo a um método acreditado, *Method 8149 (Method PAN 1- (2-Piridilazo) -2-Naftol®)*, que é aplicável a águas para consumo humano, águas naturais e águas de processo. Pelo procedimento do fornecedor, o método é válido na gama 0,006 a 0,700 mg/l de manganês.

2.1.3 Determinação do azoto amoniacal

O ião amónio (ou azoto amoniacal) pode estar presente na água na forma iónica (NH_4^+) ou na forma de amoníaco, NH_3 . Provém, geralmente, de processos degradativos de materiais residuais de origem vegetal ou animal.

O equilíbrio entre a forma iónica e a forma neutra depende das condições do ambiente aquático, nomeadamente do pH e da temperatura e a sua concentração total na água, normalmente, é inferior a 0,2 mg/l. Pode estar presente em concentrações mais elevadas nas águas pluviais (0,1-2,0 mg/l) e nas águas provenientes de solos ricos em materiais vegetais – presentes e em decomposição. Igualmente, pode formar-se em águas profundas, por redução microbiana dos nitratos, ou em solos contendo ferro suscetível de induzir processos de oxidação-redução. A contaminação de teor superior aos níveis geogénicos é um importante indicador de contaminação fecal.

As águas subterrâneas não têm, normalmente, concentrações elevadas de ião amónio. Contudo, caso ocorram, poderá tal ser um indício de eventuais processos de contaminação orgânica de origem humana ou industrial. A presença de amónio na água para consumo humano não é muito relevante para a saúde humana, pois os efeitos toxicológicos são observados apenas em exposições acima de cerca de 200 mg/kg de peso corporal. Por esta razão a OMS não apresenta um valor guia para este parâmetro [3].

Em termos legais, para águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano, o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de agosto [13], cita que nas águas com esta finalidade deverá também ser analisado o teor de azoto amoniacal. Este parâmetro tem um VMR de 0,05 mg/l e não define um valor de VMA (Anexo I, Qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano, Classe A1).

O Decreto-Lei nº 306/2007, que estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, tendo por objetivo proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes da eventual contaminação define um valor paramétrico para o azoto amoniacal de 0,50 mg/l [10].

A determinação do azoto amoniacal é feita preferencialmente pelo método potenciométrico ou pelo método de azul de indofenol. No entanto, na presença de níveis elevados do ião amónio, o método de titulação potenciométrica é o mais adequado [23].

No Lab AdM o método usado para a determinação do azoto amoniacal em águas para consumo humano, naturais e piscinas é a espectrofotometria de absorção molecular. A amostra é tratada com uma solução de nitroprussiato de sódio fenólica, que atua como catalisador, e uma solução contendo iões cloro, que tornam o azul de indofenol suscetível de uma dosagem por espectrofotometria de absorção molecular [23].

2.1.4 Determinação do índice de permanganato

O índice de permanganato é uma medida que permite a determinação indireta de matéria orgânica e matéria inorgânica oxidável, em amostras de água. Corresponde à concentração mássica de oxigénio equivalente à quantidade de ião permanganato consumida no tratamento da amostra, nas condições definidas na norma ISO 8467:1993 [16].

A matéria orgânica – como é o caso das proteínas, gorduras, açúcares, entre outros – é encontrada frequentemente em águas naturais e pode estar relacionada com o metabolismo dos organismos vivos, incluindo plantas, animais e microrganismos, lixiviação e outras matrizes ambientais, ou ainda pela acumulação de substâncias orgânicas de origem antropogénica. No estado natural, esta matéria orgânica pode promover um tom amarelado, considerado um parâmetro estético [24].

A matéria orgânica, por si, não é causa direta de alarme de saúde pública mas pode levar a sub-produtos indesejáveis na fase de desinfecção. Efetivamente, quando hipocloritos e aminas cloradas são usados como agentes desinfetantes, estes podem reagir com a matéria orgânica gerando compostos regulamentados designados DBP (*disinfection by-products*) [25].

A norma seguida atualmente no LAB AdM é a NP 731/1969, que define a determinação da oxidabilidade. O método recomendado pela legislação para a determinação da matéria orgânica nas águas para consumo é a digestão ácida em presença do permanganato de potássio, pela semi-reação apresentada na equação 2.2.



Neste estudo, foram realizados trabalhos de preparação de implementação de um novo método, a determinação do índice de permanganato pela norma ISO 8467:1993.

No caso das águas destinadas ao consumo humano, deverá ser seguido o Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de agosto em que consta no Anexo I parte III deste mesmo documento que o valor paramétrico da oxidabilidade é de 5 mg/l [9].

2.2 Estimativa da incerteza

Nenhuma medida é absoluta. Efetivamente, qualquer processo de medida tem associado a si uma incerteza. A estimativa da incerteza é uma área extremamente importante no controlo da qualidade de águas para consumo humano, na medida em que desse valor dependem inúmeras decisões de saúde pública, de carácter jurídico e informação estatística, entre outros. Reveste-se assim de particular importância conhecer profundamente o estudo das incertezas associadas aos processos utilizados.

A estimativa da incerteza em ensaios laboratoriais tem grande relevância quer para o cliente quer para o laboratório. No caso do cliente, tem importância para que haja uma correta verificação do cumprimento de requisitos ou de limites legais e regulamentares, entre outros; já para o laboratório, é importante para a avaliação da qualidade dos seus resultados e para a sua melhoria contínua. Adicionalmente, em laboratórios acreditados, a estimativa da incerteza é essencial para se tomarem decisões referentes à obrigatoria

comunicação de violações à tutela [10]. É seguida a norma ISO/IEC 17025:2005 como documento fundamental de definição dos requisitos gerais de competência para o laboratório de ensaio e calibração [26].

No Lab AdM são presentemente seguidos o Guia IPAC OGC 007 [27] e o Manual Nordtest TR 537 [28] para a estimativa de incertezas, combinando as componentes de exatidão e precisão das várias ferramentas que são utilizadas. Com o objetivo de melhorar a abordagem operacional, adotando boas práticas bem estabelecidas, foi decidido realizar um estudo visando integrar no processo de controlo da qualidade a estimativa da incerteza da medida pela norma ISO 11352:2012 [17].

Este projeto de integração foi abordado de forma faseada, de molde a preparar previamente cada fase, para atingir um nível final de utilização eficaz e proficiente. Numa primeira fase, a norma foi criticamente estudada de forma a abranger não só os procedimentos delineados mas também a filosofia subjacente à sua publicação.

Realizou-se um estudo piloto com a norma ISO 11352:2012, aplicando-a a procedimentos de controlo da qualidade em amostragem real, efectuados na atividade diária do laboratório. Foi possível assim verificar a aplicabilidade, documentar as alterações ao procedimento anterior e trabalhar em ambiente de produção.

2.2.1 Norma ISO 11352:2012

Os princípios básicos da estimativa da incerteza são formalizados na norma ISO/IEC Guia 98-3 [29]. Dependendo da finalidade da estimativa e dos dados disponíveis, existem múltiplas formas de estimar a incerteza. O Guia EUROLAB TR 1:2007 [30] revê as abordagens fundamentais. No entanto, nem sempre estão disponíveis os dados necessários previstos nos referidos documentos. A norma ISO 11352:2012 [17] especifica um conjunto de procedimentos que permite aos laboratórios estimar a incerteza dos resultados usando uma abordagem com base em dados de validação e controlo da qualidade dos métodos analíticos.

Nesta norma, consideram-se as componentes aleatória e sistemática, numa maior abrangência das fontes de variação que são observadas durante o uso diário do método analítico. Este documento especifica a metodologia para a estimativa da incerteza da medida de métodos analíticos, realizados em laboratórios, com base em dados de

validação e resultados de controlo da qualidade analítico, no âmbito da análise da água. A quantificação da incerteza depende das características de desempenho de um processo de medida e do seu controlo da qualidade interno e externo.

É de sublinhar ainda que esta norma dirige a avaliação da incerteza dos resultados obtidos apenas por métodos quantitativos, sendo que as incertezas associadas obtidas a partir dos resultados de métodos qualitativos não são consideradas.

Quando os resultados são submetidos a um programa de controlo da qualidade não é necessário estimar a incerteza por resultado individual, podendo então ser feita a estimativa global da incerteza dos resultados [29].

A norma define a incerteza do método como a conjugação de duas componentes, a aleatória e a sistemática (figura 2.1). Cada uma destas componentes pode ser estimada por várias abordagens, que são prioritizadas entre si. Na norma é apresentado um fluxo de decisão para a escolha adequada da abordagem para o cálculo de cada componente, dependente do tipo de dados disponíveis. Depois de selecionadas, as componentes podem ser estimadas e são, então, incluídas no cálculo da incerteza que é reportada como incerteza expandida do método.

Para cada método, foram identificadas as componentes relevantes e usados dados de operação real laboratorial para verificação dos valores de variáveis intermédias e incertezas totais. Os procedimentos prévios, nomeadamente a preparação de soluções, foi alvo de cuidadosa propagação de erros – seguindo os documentos normativos e as boas práticas relevantes [17].

A determinação da incerteza da medida para cada um dos métodos estudados revelou-se complexa e laboriosa. É necessário conhecer minuciosamente os procedimentos, para poder então ajuizar da escolha correta de cada uma das duas componentes da incerteza.

Seguindo o fluxo decisional constante na norma, para cada método analítico foram identificados os construtos estatísticos relevantes. Estes são escolhidos em função dos dados disponíveis, de forma prioritizada.

Para melhor eficácia, foram programadas ferramentas de suporte ao cálculo em Microsoft Excel 2010[®], modelando cada um dos métodos analíticos considerados. Foram definidos campos de entrada de dados e programação de cálculo das variáveis, bem como

de produção de relatório, conforme definido no texto normativo. Tal permite ao operador, de forma expedita, correlacionar a operação com a norma. (Anexo A).

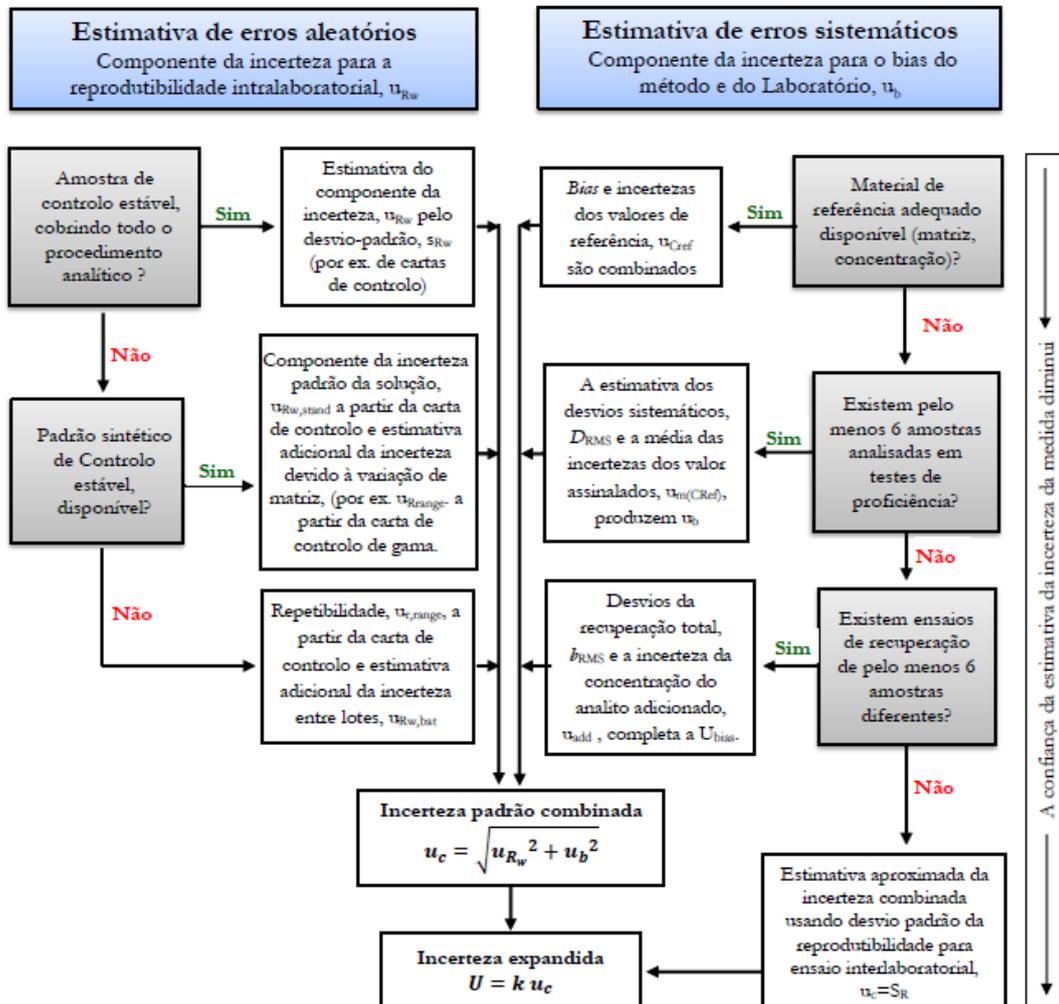


Figura 2.1 – Fluxo de decisão e procedimento para a estimativa da incerteza da medida (adaptado de [17]).

2.2.2 Determinação do ferro, manganês e azoto amoniacal

Nesta sub-secção é descrita a metodologia de estimativa da incerteza para os métodos de determinação de ferro, manganês e azoto amoniacal. Após análise dos fluxos de decisão constantes na norma, concluiu-se que estes métodos partilham abordagens idênticas.

Em cada método, é utilizado um *Standard Reference Material* (SRM)⁴ na forma de uma solução comercial de título e incerteza garantidos pelo fornecedor, que é diluída em duas etapas. É necessário, portanto, calcular a propagação da incerteza referente a estas operações, conforme à norma. Para estes cálculos são usados dados de incerteza dos fabricantes do material volumétrico.

Considerando a diluição de uma solução de concentração $c_i \pm u_{c_i}$, diluindo um volume $v_i \pm u_{v_i}$ para um volume final $v_f \pm u_{v_f}$, a incerteza u_{c_f} , associada à concentração da solução final c_f é calculada pela equação 2.3 [26].

$$u_{c_f} = c_f \sqrt{\left(\frac{u_{c_i}}{c_i}\right)^2 + \left(\frac{u_{v_i}}{v_i}\right)^2 + \left(\frac{u_{v_f}}{v_f}\right)^2} \quad (2.3)$$

onde c_i é a concentração da solução inicial, u_{c_i} , é a incerteza associada a concentração da solução inicial, v_i , é o volume inicial, e u_{v_f} , é a incerteza associada ao volume final.

Foram realizados estudos de padrão limite de quantificação (PLQ), de padrão de controlo (PC), de último padrão da curva (UPC), e de ensaios de recuperação (REC). O ensaio de PC não foi realizado para o azoto amoniacal por não estarem disponíveis dados em número suficiente⁵. Foi ainda realizado um estudo específico para o ferro dissolvido REC(dis). Para cada estudo, os dados experimentais (em número mínimo de 8) são resultados de ensaios analíticos.

Seguindo o procedimento normativo e dispondo de amostras de controlo para todo o processo analítico, podemos definir a componente aleatória, u_{R_w} , como uma grandeza igual ao desvio padrão, s_{R_w} , do conjunto de dados experimentais considerado (equação 2.4).

$$u_{R_w} = s_{R_w} \quad (2.4)$$

⁴ Todos os SRM utilizados nos métodos de determinação do ferro, manganês e azoto amoniacal são padrões rastreados ao NIST (*National Institute of Standard and Technology*).

⁵ O ensaio de padrão de controlo (PC) só é realizado quando é feita a reta de calibração do equipamento de medida. Durante o estágio só foram realizadas 2 ensaios semestrais, sendo oito o número mínimo de ensaios necessários para o cálculo, conforme definido na norma ISO 11352:2012.

Para a estimativa da componente sistemática da incerteza da medida, u_b , nos estudos de PLQ, PC e UPC, é considerada a utilização de um único material de referência, na forma do SRM acima referido (equação 2.5).

$$u_b = \sqrt{b^2 + \left(\frac{s_b}{\sqrt{n_M}}\right)^2 + u_{c_{ref}}^2} \quad (2.5)$$

onde b é a diferença entre a média dos valores medidos e um valor de referência aceite; s_b é o desvio padrão dos valores medidos para o material de referência; n_M é o número de ensaios para o material de referência e $u_{c_{ref}}$ é a incerteza no valor de referência.

No entanto, para a estimativa da componente sistemática da incerteza da medida nos estudos de amostras reforçadas, REC e REC(dis), é necessário considerar outra abordagem para o cálculo. A norma prevê um procedimento específico, que foi utilizado (equação 2.6).

$$u_b = \sqrt{b_{rms}^2 + u_{add}^2} \quad (2.6)$$

onde b_{rms} é o valor quadrático médio dos ensaios de recuperação e u_{add} é a incerteza na concentração do analito adicionado.

Finalmente, a incerteza combinada relativa pode ser calculada pela fórmula geral que combina as componentes aleatória, u_{R_w} , e sistemática, u_b , acima estimadas (equação 2.7),

$$u_c = \sqrt{u_{R_w}^2 + u_b^2} \quad (2.7)$$

Considerando um fator de expansão, k , de valor igual a 2 – correspondente a um nível de confiança de aproximadamente 95 % [19] – é possível calcular a incerteza expandida, U_{rel} , através do produto entre a incerteza padrão combinada relativa, $u_{c,rel}$, e o factor de expansão, k , dado pela equação 2.8

$$(k = 2) \quad U_{rel} = 2u_{c,rel} \quad (2.8)$$

2.2.3 Determinação do índice de permanganato

A metodologia de cálculo da incerteza da medida para o método de determinação do índice de permanganato segue abordagem geral semelhante à anteriormente descrita.

A componente aleatória é calculada pela equação 2.4. No entanto, a componente sistemática é estimada apenas pela equação 2.6, referente a amostras reforçadas, para todos os ensaios realizados. O cálculo das incertezas segue procedimento idêntico ao anterior, usando as Equações 2.7 e 2.8.

Foi utilizada uma solução de resorcinol (IUPAC 1,3-benzenodiol; $C_6H_4(OH)_2$), como referência. Este foi solubilizado em água, para preparar uma solução-mãe, a partir da qual foram realizadas duas diluições para preparar as soluções de trabalho. Foi necessário estabelecer o cálculo da incerteza de preparação, para estas diluições, conforme estabelecido na norma ISO 11352:2012 [17].

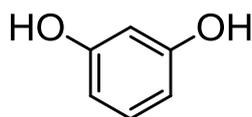


Figura 2.2 – Estrutura do 1,3-benzenodiol (resorcinol).

Os ensaios de recuperação permitem estimar a quantidade de analito recuperada de uma amostra, previamente analisada, a que foi adicionada uma quantidade conhecida de analito [17].

2.3 Implementação de método: índice de permanganato

Durante o período de estágio foram efetuados estudos no sentido de proceder a uma correta adoção do método de determinação do índice de permanganato, usado para a estimativa indireta do teor de matéria orgânica e inorgânica oxidável em amostras de água.

2.3.1 Norma 8467:1993

A determinação do índice de permanganato, conforme definida na norma ISO 8467:1993, baseia-se na digestão ácida em presença do permanganato de potássio. Usando análise volumétrica, determina-se a concentração mássica de oxigénio equivalente à quantidade

de ião permanganato necessário para oxidar a matéria orgânica presente na amostra, nas condições definidas [16].

Este método destina-se primordialmente, à análise de água para consumo humano tratada e não tratada, águas minerais naturais, água engarrafada e de piscinas. O método não é, portanto, recomendado para determinar a carga orgânica em águas residuais, sendo neste caso adequada a determinação da carência química de oxigênio (pelo método da norma ISO 6060:1989) [16]

Podem ser interferentes no método compostos redutores inorgânicos, por exemplo sais de ferro (II), nitritos ou sulfureto de hidrogênio. Muitos compostos orgânicos só são parcialmente oxidados no teste e os componentes orgânicos voláteis libertados antes da adição do permanganato não são considerados no teor determinado. A análise de águas naturais apresenta, geralmente, uma relação entre o índice de permanganato e o valor de carbono dissolvido de 1-2 mg O₂/l por 1 mg C/l [23].

A norma define condições muito específicas para o procedimento de análise e material utilizado, nomeadamente, a concentração da amostra, a temperatura do banho termostático, as dimensões do material de vidro de teste, os tempos de digestão e o teor de ião cloro na amostra. Amostras com índice de permanganato alto, com teor de matéria orgânica elevado, devem ser diluídas de forma a que os resultados determinados se encontrem no intervalo validado da norma, 0,5 mg/l a 10 mg/l de oxigênio equivalente. No valor máximo, cerca de 60 % do permanganato é consumido na análise. Os tubos de ensaio de teste são definidos em comprimento, espessura e diâmetro, em intervalos limitados (comprimento (150-200) mm; diâmetro (25-35) mm; espessura (0,5-1) mm). A temperatura do banho termostático deve manter-se no intervalo 96-98 °C. O tempo de digestão, em dois períodos distintos é, respetivamente, (10 ± 2) minutos e (10 ± 0,25) minutos.

A aplicabilidade da norma é limitada por um teor de iões cloro máximo na amostra. No entanto, foi identificada uma discrepância nos valores definidos no documento, 300 mg/l e 500 mg/l. Esta situação foi comunicada por Recomendação Técnica ao comité ISO/TC 147/SC da ISO, tendo esta sido reconhecida e aceite para futura revisão.

Os resultados analíticos devem incluir referência ao uso da norma como método seguido, identificação precisa da amostra, quaisquer pré-tratamentos (tais como filtração

ou sedimentação) e o resultado da análise – com dois algarismos significativos e expresso em mg/l. Devem também ser registados quaisquer desvios ao procedimento, conforme especificado, tais como as operações opcionais ou outras circunstâncias que possam afetar os resultados.

2.3.2 Validação do método

Um dos objetivos deste trabalho foi a validação e implementação do método descrito na norma ISO 8467:1993 – Determinação do índice de permanganato [16].

Os requisitos mínimos para a validação de métodos de ensaio dependem do tipo de método em causa e compreendem o estudo de vários parâmetros como a gama de trabalho, linearidade, limiares analíticos (de deteção e de quantificação), sensibilidade, precisão e exatidão [31].

A norma é definida como um documento estabelecido por consenso e aprovado por um organismo reconhecido. Este fornece, para a utilização comum e repetida, regras, linhas orientadoras, para atividades ou seus resultados, com a finalidade de garantir um nível de ordem otimizado, num dado contexto. As normas devem fundamentar-se em conhecimentos conjugados da ciência, da técnica e da experiência [31].

Um método de ensaio é um processo que envolve manipulações suscetíveis de acumularem erros (sistemáticos e aleatórios) podendo assim, em algumas situações, alterar de forma significativa o valor do resultado final. É fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos de forma a demonstrarem, através da validação, que os métodos conduzem a resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida [32].

Um método normalizado é um método de ensaio que segue o indicado numa norma de ensaio ou documento normativo equivalente. Assume-se que estes métodos foram devidamente validados e estão sujeitos a atualizações periódicas, sendo reconhecidos pela comunidade laboratorial nacional ou internacional [32]. Incluem-se nesta classe os métodos internacionais reconhecidos, tais como AOAC ou Standard Methods, para os quais devem ser verificados os parâmetros fundamentais de validação, nas condições de execução e para os fins específicos de cada laboratório, de forma a evidenciar a fiabilidade dos resultados analíticos [32].

- **Sensibilidade**

A sensibilidade pode ser definida como o quociente entre o acréscimo do valor lido Δl e a variação da concentração Δc correspondente aquele acréscimo (equação 2.9) No limite, é equivalente à derivada da curva; para uma reta, corresponde ao declive [32].

$$Sensib. = \frac{\Delta l}{\Delta c} \quad (2.9)$$

- **Limiars analíticos**

O limiar de deteção (equação 2.10) é definido como o teor mínimo medido a partir do qual é possível detectar a presença do analito com uma certeza estatística razoável. Este limiar analítico corresponde à mais pequena quantidade de substância a analisar que pode ser detectada numa amostra, mas não necessariamente quantificada como valor exacto. O limiar de quantificação (equação 2.11) corresponde à menor concentração medida a partir da qual é possível a quantificação do analito, com uma determinada exactidão e precisão.

Para a definição dos limiars analíticos foram utilizados os valores de volume de titulante usado (KMnO_4) nos ensaios de branco, efetuados conforme definido no procedimento normativo.

$$LD \cong X_0 + 3,3\sigma_0 \quad (2.10)$$

$$LQ \cong X_0 + 10\sigma_0 \quad (2.11)$$

com X_0 , a média dos valores de volume de titulante gasto nos ensaios de branco e σ_0 o respetivo desvio padrão.

- **Limites de aplicabilidade**

A norma define limites de concentração para a sua aplicabilidade, restringindo a gama do índice de permanganato total final entre dois limites, 0,5 mg/l e 10 mg/l. Amostras que apresentem valores superiores a 10 mg/l deverão ser adequadamente diluídas.

Existe também uma limitação do valor de concentração de iões cloro na amostra, conforme anteriormente referido.

- **Especificidade e seletividade**

A seletividade é a capacidade de um método identificar e distinguir um analito em particular, numa mistura complexa, sem interferências dos outros componentes. Esta característica é essencialmente função do princípio da medida utilizada mas depende, no entanto, do tipo de amostras a analisar.

Para avaliar as interferências, poder-se-á realizar um teste de recuperação utilizando uma série de amostras com a mesma matriz, em que apenas varia a concentração do analito em proporções bem conhecidas e ao longo de toda a gama de trabalho. Convém que as amostras sejam analisadas em duplicado e em condições de repetibilidade.

Um método analítico pode ser considerado aplicável (específico e seletivo) quando na prática e após a realização de testes de recuperação se verificar que as taxas de recuperação são próximas de 100 %. O sucesso das taxas de recuperação depende obviamente do tipo de metodologia praticada, isto é, se para alguns métodos se admitem intervalos de recuperação mais alargados devido às próprias características do método, para outros não poderão ser tolerados intervalos alargados. Cabe então ao laboratório que realiza ensaios de recuperação ter critérios de aceitação relativos às taxas de recuperação percentual conseguidas, baseados em dados e factos credíveis [32].

O cálculo da taxa de recuperação percentual %*RI* é dado pela equação 2.12.

$$\% RI = \frac{x_1 - x_0}{x_p} \times 100 \quad (2.12)$$

onde x_1 corresponde ao índice de permanganato da amostra de recuperação, x_0 o índice de permanganato da amostra e x_p corresponde ao valor de índice de permanganato da solução de 1 mg/l de resorcinol, que é determinado em cada sessão de trabalho.

- **Precisão**

A precisão avalia a dispersão de resultados, relativamente a um valor de referência, entre ensaios independentes, repetidos sobre a mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas, e pode ser avaliado a partir da repetibilidade, precisão intermédia e reprodutibilidade [32]. No estudo desta norma este parâmetro foi apenas avaliado a partir do estudo da precisão intermédia e da repetibilidade.

A repetibilidade avalia a precisão obtida entre ensaios realizados em condições idênticas (mesmo operador, mesma instrumentação, mesmo laboratório) no menor espaço de tempo possível. O resultado é expresso em termos de coeficiente de variação de repetibilidade [32].

O valor deste coeficiente deve ser inferior a 10 %, atendendo às recomendações da IUPAC [32].

O coeficiente de variação foi calculado a partir de duas soluções de resorcinol, de concentrações conhecidas, conforme definidas na norma (1 mg/l e 6 mg/l). O coeficiente de variação da repetibilidade, CV_r , é calculado pela equação 2.13.

$$CV_r = 100 \times \left(\frac{s_{ri}}{\bar{x}} \right) \quad (2.13)$$

sendo s_{ri} , o desvio padrão da repetibilidade e \bar{x} a média dos valores considerados.

- **Precisão intermédia**

A precisão intermédia é reconhecida como a grandeza mais representativa da variabilidade dos resultados de um laboratório.

A precisão intermédia refere-se à precisão avaliada sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes, mas definindo exatamente quais as condições que variam (uma ou mais) tais como, diferentes analistas, diferentes equipamentos, diferentes épocas, e com ou sem verificação da calibração. [32]

Para determinar a precisão intermédia de um método efetuam-se n medições em replicado, duplicado ou ensaio único, sobre a amostra, nas condições pré-definidas, pois existem vários métodos de estudo deste tipo de precisão. Quando aplicável, este procedimento é repetido sobre outras amostras, abrangendo outras gamas de concentração. [32]

Neste estudo a precisão intermédia foi avaliada a partir de amostras de água e soluções de resorcinol de diferentes concentrações (equação 2.14). Preferencialmente, considera-se a precisão intermédia calculada sobre amostras a mais descritiva, porque minimiza os efeitos de matriz.[32]

$$d_2 = 1,128; \quad PI = \frac{\bar{X}_{\text{amplitudes relativas}}}{d_2} \quad (2.14)$$

sendo PI o valor da precisão intermédia, $\bar{X}_{\text{amplitudes relativas}}$, a média das amplitudes relativas e o valor 1,128 um factor constante para o cálculo de desvios padrão a partir de cartas de controlo de médias. Quando o número de valores a partir do qual o intervalo é calculado é o 2, implica que $d_2 = 1,128$ [17].

A amplitude relativa é a amplitude normalizada à média, isto é, o quociente entre a amplitude e a média.

- **Exatidão**

A exatidão é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceite convencionalmente como verdadeiro.

O termo exatidão, quando aplicado a uma série de resultados de ensaios, implica uma combinação das componentes de erros aleatórios e componentes de erros sistemáticos [32].

A exactidão pode ser avaliada através do erro absoluto, que corresponde à diferença entre o valor obtido e o valor correcto e através do erro relativo, que fornece apenas uma indicação percentual do desvio obtido. Uma boa exactidão nem sempre é sinónimo de uma boa precisão.

Os processos mais utilizados para avaliar a exactidão de um método são: materiais de referência, comparação de métodos, ensaios de recuperação, adição padrão e ensaios interlaboratoriais. Neste estudo a exactidão foi avaliada pela avaliação dos ensaios de recuperação.

3

Capítulo 3

Parte experimental

Neste capítulo serão abordados e detalhados os procedimentos experimentais que foram usados. A totalidade do trabalho experimental foi realizada no Lab AdM, usando instalações, materiais e equipamentos de produção, certificados por entidades competentes.

A água utilizada para preparação das soluções aquosas e lavagens finais do material é produzida por uma cascata de equipamentos. A água da rede pública é usada para alimentar um equipamento de produção de água de Tipo 2 (*Millipore, Elix 10*). Esta água alimenta um equipamento de produção de água de Tipo 1 (*Millipore, Milli-Q*, $19,4 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

As pesagens foram realizadas numa balança de precisão (*Mettler, AE200*, cap. máx. = 205 g; mín = 0,1 mg).

Os procedimentos necessários envolveram uma componente de análise volumétrica muito significativa. Todo o material de vidro volumétrico utilizado foi de Classe A (ASTM E694) [34].

O material de vidro foi inicialmente lavado numa máquina de lavar comercial (*Miele Professional 47883*) com água de abastecimento público, um agente neutralizador

comercial (*Franklab, Neutrax PF*) e um detergente em pó (*Franklab, TDF Poudre 64*). A máquina de lavar tem associado um sistema de resinas de troca iónica (*Interface*), o que permite que a lavagem do material seja terminada com água desionizada.

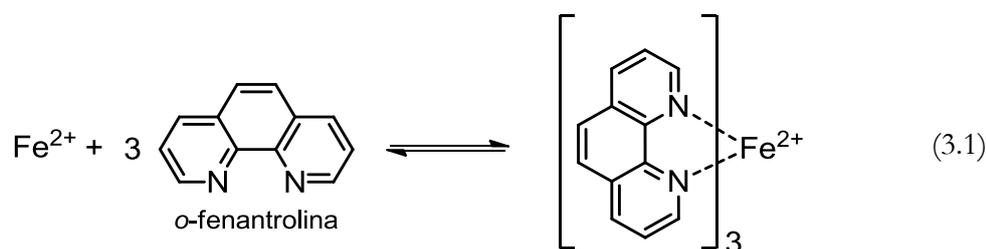
Depois da lavagem, o material de vidro é seco a 50 ± 10 °C em estufa (*Memmert ULE 600*, N° série G 602.0585), com exceção do material para a determinação de metais (ferro e manganês). O material de vidro destinado à determinação de metais é imerso num banho ácido descontaminante durante 12 horas. Após lavagem com água destilada, é seco à temperatura ambiente. As pipetas também secam à temperatura ambiente, em suporte específico.

Seguidamente, serão apresentados os quatro métodos analíticos estudados, o que permite uma descrição segmentada de procedimentos, reagentes e equipamentos.

3.1 Determinação do ferro

Para a determinação do ferro foi usado um *kit* comercial, cuja acção está fundamentada na reacção do ferro com 1,10-fenantrolina, com posterior determinação fotométrica (*Hach Lange United, Method 8008*). Segundo o fabricante o método é válido na gama 0 a 3,00 mg/l de ferro

O ião ferro (II) em solução reage com o indicador 1,10-fenantrolina, formando o complexo $[Fe(o-phen)_3]^{2+}$, de cor laranja, de intensidade proporcional à concentração de ferro presente na amostra (equação 3.1),



A componente do *kit* identificada por *FerroVer*[®] é incluída no método para promover a conversão a Fe^{2+} das outras formas de ião ferro presentes em solução. A determinação da

concentração de ião ferro (II) é realizada diretamente num fotómetro (*Hach Lange, DR 2800*, lim. sensib. = 0,01 mg/l) no comprimento de onda de 510 nm (figura 3.1).

A turvação da amostra foi previamente medida num turbidímetro automático (*Hach, Model 2100 N Laboratory Turbidimeter*). Para valores de turbidez superiores a 1,00 NTU a amostra foi tratada por digestão, utilizando o *kit* comercial *LCW 902* (*Hach Lange, Crack Seal*). O método de digestão, realizado num digestor (*Hach Lange HT 200S, LTG 077*), baseia-se no tratamento da amostra com ácido sulfúrico a 40 % (v/v) e, posteriormente, com peroxidissulfato de potássio a uma temperatura de 170 °C. A amostra é então estabilizada a pH = (2,5-5,0) com uma solução que contém hidróxido de sódio (figura 3.2).

Foi utilizado como material de referência (SRM) um padrão de ferro, $1,000 \pm 0,002$ g/l (*Applichem Panreac Iron Standard Solution*, Lote 0000465222).

A determinação do ferro dissolvido é realizada sob idêntico fluxo de trabalho. No entanto, é adicionado um passo prévio de filtração, conforme legislado no Decreto-Lei nº 236/98 [13]. Foi usado para tal um filtro 0,45 µm (*SpecAnalítica, Nylon 25 mm* Lote 130628006).

Na tabela 3.1 estão resumidos os procedimentos de preparação de soluções.

Tabela 3.1 – Folha de trabalho de preparação de soluções para o método do ferro.

	Concentração inicial	Concentração final	Volume a pipetar	Volume final
	(mg/l)	(mg/l)	(ml)	(ml)
Solução intermédia	1000	5,00	1,25	250,00
PLQ	5	0,05	0,50	50,00
PC	5	0,25	2,50	50,00
UPC	5	3,00	15,00	25,00
Ensaio de recuperação	5	$c_{amostra} + 0,25$	0,50	10,50



Figura 3.1 – Determinação do ferro em águas para consumo humano.



Figura 3.2 – Determinação do ferro em águas de consumo humano, com digestão prévia.

3.2 Determinação do manganês

No Lab AdM a determinação do manganês é realizada recorrendo a um método acreditado, *Method 8149 (Hach Lange, Method PAN 1-(2-Piridilazo)-2-Naftol[®])*, que é aplicável a águas para consumo humano, águas naturais e águas de processo. Segundo o fabricante o método é válido na gama 0,006 a 0,700 mg/l de manganês (figura 3.3).



Figura 3.3 – Determinação do manganês em águas para consumo humano.

De forma idêntica ao método do ferro descrito acima, previamente à determinação do manganês na amostra, esta é testada relativamente à sua turvação num turbidímetro automático. Para valores de turbidez superiores a 1,00 NTU procede-se à digestão da amostra com ácido nítrico, HNO_3 (65 % v/v) (*Panreac p.a.-ISO*) [35]. Verificando-se que a amostra apresenta uma dureza superior a 300 mg/l de CaCO_3 , então dever-se-á adicionar solução de sal *Rochelle*, segundo as instruções do fabricante (*Rochelle Salt solution*, Lote A 3162).

O método foi utilizado seguindo as instruções do fabricante. Ácido ascórbico, pulverizado, é inicialmente utilizado para reduzir todas as formas oxidadas do manganês a Mn^{2+} . Um componente referenciado como cianeto alcalino é adicionado com o objetivo de minimizar potenciais interferências. O indicador PAN 0,1 % (m/v) (figura 3.4) é então adicionado formando um complexo de coloração alaranjada com o ião Mn^{2+} . A sua

concentração é determinada por irradiação no comprimento de onda $\lambda = 560$ nm num fotómetro específico (*Hach Lange modelo DR 2800*, lim. sensib. = 0,01 mg/l) [35].

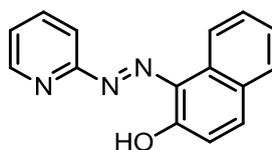


Figura 3.4 – Estrutura do indicador PAN (1- (2-Piridilazo) -2-Naftol).

Um padrão de manganês $1,000 \pm 0,005$ g/l (*Scharlay Manganese, Standard Solution*, Lote 12823601) foi usado como material de referência (SRM).

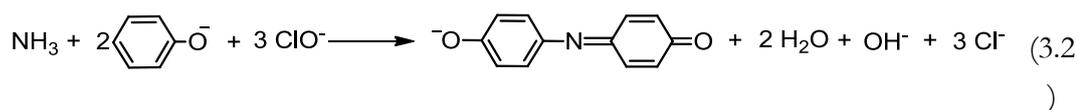
Na tabela 3.2 estão resumidos os procedimentos de preparação de soluções.

Tabela 3.2 – Folha de trabalho de preparação de soluções para o método do manganês.

	Concentração inicial (mg/l)	Concentração final (mg/l)	Volume a pipetar (ml)	Volume final (ml)
Solução intermédia	1000	5,00	1,25	250,00
PLQ	5	0,01	0,20	100,00
PC	5	0,10	1,00	50,00
UPC	5	0,70	3,50	25,00
Solução intermédia	5	1,00	5,00	25,00
Ensaio de recuperação	1	$C_{\text{amostra}} + 0,05$	0,50	10,50

3.3 Determinação do azoto amoniacal

A determinação do azoto amoniacal é realizada por espectrofotometria de absorção molecular aplicando o método do indofenol. Baseia-se na formação do composto azul de indofenol, resultante da reação do ião amónio, NH_4^+ , com compostos fenólicos, na presença de um agente antioxidante e de um catalisador (reação de Berthelot). Apesar do mecanismo da reacção não ser conhecido em detalhe, de uma forma geral esta reacção pode ser representada pela equação 3.2, quando são utilizados fenol e hipoclorito [23].



Após a homogeneização da amostra, são pipetados 20 ml de amostra para um tubo de Nessler sendo depois adicionado 1 ml de solução de nitroprussiato de sódio e fenol ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Merck, Lote K23981241; $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, Riedel-de Haën, Lote 82780) bem como 1 ml de solução clorada (NaOH , VWR, Lote 130150020; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Chem-Lab, Lote 19.3312102.100; $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fluka, Lote 376589). O tubo é mantido no escuro durante pelo menos seis horas [23].

Para se proceder à determinação do valor de azoto amoniacal, é usado um espectrofotómetro equipado com uma célula de 40 mm de percurso ótico *Unicam UV/VIS Spectrometer UV2 Instrument*, SN UV2 044904, prec. = $\pm 0,5$ nm), no comprimento de onda $\lambda = 630$ nm (figura 3.5). Este está equipado com um acessório para alimentação automática da célula (*Unicam SupperSipper*). É associado a um *software* de gestão do sistema (*Thermo Electron Corporation, Vision Pro, v. 4.10*).

É de salientar que em amostras de água que são tratadas com cloro, sempre que se verificar um valor de azoto amoniacal superior ao limite de quantificação estabelecido (0,50 mg/l), é necessário proceder à eliminação do cloro usado como desinfetante, por arejamento da amostra. Para tal, a amostra é transferida para um copo e colocada em agitação até ao desaparecimento do cloro residual livre, sendo posteriormente determinado o azoto amoniacal.

Tabela 3.3 – Folha de trabalho de preparação de soluções para o método do azoto amoniacal.

	Concentração inicial	Concentração final	VOLUME a pipetar	VOLUME final
	(mg/l)	(mg/l)	(ml)	(ml)
Solução intermédia	1000	10,00	10,00	1000,00
PLQ	10	0,15	1,50	100,00
UPC	10	0,50	5,00	100,00
Ensaio de recuperação	10	$c_{\text{amostra}} +$ 0,15	1,50	101,50

Para a realização de controlo interno deste mesmo método foi utilizado um SRM uma solução padrão de amónio (*Panreac, Ammonium standard solution 1,000 ± 0,002 g/l, Lote J 194071050*).

Na tabela 3.3 estão resumidos os procedimentos de preparação de soluções.



Figura 3.5 – Determinação do azoto amoniacal em águas para consumo humano.

3.4 Determinação do índice de permanganato

O procedimento seguido foi o previsto na norma ISO 8467:1993, baseado na digestão ácida em presença do permanganato de potássio. Em solução aquosa o ião permanganato, MnO_4^- , oxida a matéria orgânica reduzindo-se o manganês a Mn^{2+} . Imediatamente à chegada da amostra de água colhida devem ser adicionados, por litro de amostra, 5,00 ml de $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 7,5 \text{ mol/l}$, se esta operação não foi já realizada durante a colheita. A análise deve ser efetuada o mais cedo possível, até um máximo de 48 horas após a colheita. Se a amostra não for analisada num prazo de seis horas após colheita, deve ser mantida no escuro, entre 0 °C e 5 °C [16].

Após homogeneização, pipetaram-se amostras de 25 ml e adicionou-se a cada uma delas 5 ml de solução $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ mol/l}$. A amostra foi colocada num banho de água, mantido no intervalo de temperatura $96 \text{ }^\circ\text{C}$ a $98 \text{ }^\circ\text{C}$ durante (10 ± 2) minutos (figura 3.6). As soluções de ácido sulfúrico foram preparadas no laboratório (*Panreac*, 96 % (v/v) *p.a.-ISO*).

Adicionaram-se 5,00 ml de solução de $[\text{KMnO}_4] \approx 2 \text{ mmol/l}$ e iniciou-se a contagem de tempo. A solução de permanganato foi preparada no laboratório (*Panreac*, *Lote 0000406765*). Após $(10 \pm 0,25)$ minutos, adicionaram-se 5,00 ml da solução padrão volumétrica de $[\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 5 \text{ mmol/l}$ e esperou-se até perda total da coloração rosa.

O oxalato de sódio é usado como padrão primário e foi preparada solução localmente (*Fisher Chemical*, *Lote 107236*). Em soluções ácidas o ião oxalato é convertido ao ácido oxálico (equação 3.3).



Titulou-se com bureta automática (*Metrohm*, *715 Dosimat*, 20 ml), enquanto quente, com a solução $[\text{KMnO}_4] \approx 2 \text{ mmol/l}$ até persistência de uma coloração rosa claro durante 30 segundos.

Foi registado o volume de solução de permanganato de potássio, V_1 , consumido na titulação. Este é o valor que irá ser usado na estimativa do índice de permanganato.

Foi realizado um branco usando água ultra-pura em substituição da amostra. O branco seguiu então os mesmos passos de tratamento da amostra. Foi registado o volume de solução de permanganato de potássio, V_0 , consumido na titulação. A solução resultante do ponto anterior foi tratada com 5 ml $[\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 5 \text{ mmol/l}$ e titulada novamente com solução $[\text{KMnO}_4] \approx 2 \text{ mmol/l}$ e foi registado o valor, V_2 , de titulante.

O índice de permanganato, I_{Mn} , é definido pela equação 3.4 e é expresso em mg/l de oxigénio. O fator de recálculo de oxigénio, f , é expresso em mg/l, e é igual a 16 nas condições experimentais da norma.

$$I_{\text{Mn}}(\text{mg/l}) = \frac{V_1 - V_0}{V_2} \times f \quad f = 16 \quad (3.4)$$

O fator de recálculo de oxigênio, f , é definido na norma pela equação 3.5

$$f = \frac{V_4 \cdot [Na_2C_2O_4] \cdot M_0 \cdot 1000}{1000 \cdot V_5} \quad (3.5)$$

onde, seguindo as definições constantes na norma

V_4 é o volume, em ml, da solução volumétrica padrão de oxalato de sódio (5,00 ml, nas condições da norma);

$[Na_2C_2O_4]$ é a concentração, em mmol/l, da solução volumétrica padrão de oxalato de sódio (5,00 mmol/l, na norma);

M_0 é a massa molar, em mg O_2 /mmol, para o recálculo do oxigênio (16, na norma);

V_5 é o volume, em ml, de amostra usado (25, na norma).

Na tabela 3.4 estão resumidos os procedimentos de preparação de soluções.



Figura 3.6 – Determinação do índice de permanganato em amostras de água.

Tabela 3.4 – Folha de trabalho de preparação de soluções para o método do índice de permanganato.

	Concentração (mg/l)	Volume a pipetar (ml)	Volume final (ml)
Solução de 1 mg/l	1,00	1,890	100,00
Solução de 6 mg/l	6,00	11,340	100,00
Ensaio de recuperação	$C_{amostra} +$ 1,00	0,945	50,945

4

Capítulo 4

Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais dos trabalhos realizados durante o projeto. É também apresentada a discussão dos resultados, atendendo à legislação portuguesa e normativas internacionais.

4.1 Estimativa da incerteza

Seguindo o método preconizado na norma ISO 11352:2012, conforme anteriormente descrito, foram estimados os valores de incerteza da medida. A comunicação de resultados segue a norma, incluindo o método, o fator de expansão e o nível de confiança.

Todos os métodos realizados no Lab AdM estão integrados num sistema de gestão da qualidade, pelo que, cada método tem associado a si protocolos de controlo externo e interno tais como, cartas de controlo e critérios de aceitação específicos. Tal permite ao operador verificar se os valores determinados são ou não aceitáveis. Caso não sejam aceites, conforme as condições que estão definidas, o operador deverá proceder a uma nova análise. Se a situação persistir deverá ser efetuado um estudo mais aprofundado de

forma a determinar a origem e um procedimento de resolução. Atendendo ao acima descrito não foi realizada análise de *outliers*, para os conjuntos de dados determinados.

Para os ensaios de recuperação, foi calculada a média da taxa de recuperação percentual, um importante parâmetro para a avaliação da possível presença de interferentes, identificando potenciais fontes de erro do método. O Lab AdM define, para este tipo de ensaio, um critério de aceitação na gama (80 - 120 %), ao abrigo do definido no Guia Relacre 13 [32].

4.1.1 Determinação do ferro

Na tabela 4.1 são apresentados os resultados obtidos na determinação do ferro.

Tabela 4.1 – Resultados individuais dos ensaios experimentais para a determinação do ferro, obtidos pelo *Method 8008 (Hach Lange)*.

PLQ (mg/l)	PC (mg/l)	UPC (mg/l)	REC (mg/l)	REC(dis) (mg/l)
0,055	0,247	2,984	0,306	0,275
0,044	0,236	2,996	0,329	0,251
0,041	0,230	2,987	0,343	0,248
0,049	0,226	2,996	0,389	0,275
0,041	0,236	3,001	0,367	0,262
0,047	0,252	3,026	0,321	0,251
0,048	0,239	3,013	0,346	0,251
0,053	0,232	3,023	0,315	0,310

A média dos valores obtidos foi calculada e a incerteza expandida da medida foi estimada com base na metodologia da norma ISO 11352:2012 (tabela 4.2).

A incerteza associada às medidas de $\overline{\text{PLQ}}$ e $\overline{\text{PC}}$ é menor do que o valor legalmente permitido, 10 % do valor paramétrico de 0,200 mg/l, isto é, 0,020 mg/l (*cf.* tabela 1.1).

Tabela 4.2 – Resultados dos ensaios para a determinação do ferro, com média dos valores de medida e incerteza expandida da medida (IEM).

$\overline{\text{PLQ}} \pm \text{IEM}$ (mg/l)	$\overline{\text{PC}} \pm \text{IEM}$ (mg/l)	$\overline{\text{UPC}} \pm \text{IEM}$ (mg/l)	$\overline{\text{REC}} \pm \text{IEM}$ (mg/l)	$\overline{\text{REC (dis)}} \pm \text{IEM}$ (mg/l)
$0,047 \pm 0,006$	$0,237 \pm 0,007$	$3,003 \pm 0,106$	$0,340 \pm 0,029$	$0,265 \pm 0,016$
Medida e incerteza expandida da medida (IEM) resultante dos ensaios para a determinação do ferro, obtidos pelo <i>Method 8008 (Hach Lange)</i> , com um fator de expansão $k = 2$, correspondente a um nível de confiança de $\approx 95 \%$.				

Para o ensaio de $\overline{\text{UPC}}$ o valor da incerteza, como seria previsível dada a concentração do analito, ultrapassa o limite legal nominal. No entanto, é de notar que a sua grandeza percentual é inferior ao valor legal (10 %).

Nos ensaios $\overline{\text{REC}}$ e $\overline{\text{REC (dis)}}$ os valores médios de recuperação obtidos foram 100,5 % e 93,2 % respectivamente e ambos cumprem o critério de aceitação definido pelo Lab AdM.

4.1.2 Determinação do manganês

Na tabela 4.3 foram reunidos os resultados obtidos para a determinação do manganês.

Tabela 4.3 – Resultados individuais dos ensaios experimentais para a determinação do manganês, obtidos pelo *Method 8194 (Hach Lange)*.

PLQ (mg/l)	PC (mg/l)	UPC (mg/l)	REC (mg/l)
0,009	0,108	0,702	0,068
0,010	0,103	0,681	0,070
0,012	0,097	0,682	0,065
0,011	0,096	0,669	0,060
0,011	0,099	0,679	0,056
0,008	0,098	0,698	0,060
0,011	0,104	0,701	0,062
0,010	0,107	0,706	0,071

A média dos valores da medida foi calculada e a incerteza expandida da medida foi estimada com base na metodologia da norma ISO 11352:2012 (tabela 4.4).

A incerteza associada às medidas de \overline{PLQ} e \overline{PC} é menor do que o valor legalmente permitido, 10 % do valor paramétrico de 0,050 mg/l, isto é, 0,005 mg/l (*cf.* tabela 1.1).

Tabela 4.4 – Resultados dos ensaios para determinação do manganês, com média dos valores da medida e incerteza expandida da medida (IEM).

$\overline{PLQ} \pm IEM$ (mg/l)	$\overline{PC} \pm IEM$ (mg/l)	$\overline{UPC} \pm IEM$ (mg/l)	$\overline{REC} \pm IEM$ (mg/l)
$0,010 \pm (2,83 \times 10^{-5})$	$0,102 \pm 0,001$	$0,690 \pm 0,025$	$0,064 \pm 0,004$
Medida e incerteza expandida da medida (IEM) resultante dos ensaios para a determinação do manganês, obtidos pelo <i>Method 8149 (Hach Langè)</i> , com um fator de expansão $k = 2$, correspondente a um nível de confiança de $\approx 95\%$.			

Tal como para a determinação do ferro, no ensaio de \overline{UPC} o valor da incerteza é superior ao valor legislado – devido à concentração do analito, superior ao valor paramétrico. No entanto, é de notar que a sua grandeza percentual é inferior ao valor legal (10 %).

No ensaio \overline{REC} o valor da recuperação média determinado foi 103,3 %, ou seja, cumpre o critério de aceitação definido pelo Lab AdM.

4.1.3 Determinação do azoto amoniacal

Na tabela 4.5 podem ser consultados os resultados obtidos para a determinação do azoto amoniacal.

A média dos valores da medida foi calculada e a incerteza expandida da medida foi estimada com base na metodologia da norma ISO 11352:2012 (tabela 4.6).

A incerteza associada às medidas de \overline{PLQ} e \overline{UPC} é menor do que o valor legalmente permitido, 10 % do valor paramétrico de 0,500 mg/l, isto é, 0,050 mg/l (*cf.* tabela 1.1).

No ensaio \overline{REC} , o valor médio da recuperação, 96,9 % cumpre o critério de aceitação definido pelo Lab AdM.

Tabela 4.5 – Resultados individuais dos ensaios experimentais para a determinação do azoto amoniacal, obtidos pelo método de azul de indofenol.

PLQ (mg/l)	UPC (mg/l)	REC (mg/l)
0,151	0,502	0,302
0,153	0,471	0,320
0,157	0,484	0,322
0,157	0,483	0,308
0,149	0,449	0,305
0,158	0,478	0,312
0,142	0,456	0,326
0,156	0,500	0,345

Tabela 4.6 – Resultados dos ensaios para determinação do azoto amoniacal, obtidos pelo método de azul de indofenol, médias dos valores de medida e incerteza expandida da medida (IEM).

$\overline{PLQ} \pm IEM$ (mg/l)	$\overline{UPC} \pm IEM$ (mg/l)	$\overline{REC} \pm IEM$ (mg/l)
$0,153 \pm 0,002$	$0,478 \pm 0,029$	$0,276 \pm 0,019$
Medida e incerteza expandida da medida (IEM) resultante dos ensaios para a determinação do azoto amoniacal, obtidos pelo método de azul de indofenol com um fator de expansão $k = 2$, correspondente a um nível de confiança de $\approx 95 \%$.		

4.1.4 Determinação do índice de permanganato

Na tabela 4.7 estão reunidos os resultados obtidos para a determinação do índice de permanganato.

Tabela 4.7 – Resultados individuais dos ensaios experimentais para a determinação do índice de permanganato, obtidos pelo método da norma ISO 8467:1993.

Solução de resorcinol (1 mg/l) (mg/l)	Solução de resorcinol (6 mg/l) (mg/l)	REC (mg/l)
1,661	9,546	3,020
1,785	9,614	3,023
1,647	9,638	3,044
1,764	9,648	3,012
1,759	9,695	3,036
1,744	9,800	3,031
1,775	9,800	3,050
1,731	9,970	2,999

A média dos valores da medida foi calculada e a incerteza expandida da medida foi estimada com base na metodologia da norma ISO 11352:2012 (tabela 4.8).

Tabela 4.8 – Resultados dos ensaios para determinação do índice de permanganato, obtidos pelo método da norma ISO 8467:1993, com médias dos valores de medida e incerteza expandida da medida (IEM).

Média de valores para solução de resorcinol (1 mg/l) ± IEM (mg/l)	Média de valores para solução de resorcinol (6 mg/l) ± IEM (mg/l)	$\overline{\text{REC}} \pm \text{IEM}$ (mg/l)
1,733 ± 0,26	9,634 ± 1,46	3,027 ± 0,61
Medida e incerteza expandida da medida (IEM) resultante dos ensaios para a determinação do índice de permanganato, obtidos pelo método da norma ISO 8467:1993 com um fator de expansão $k = 2$, correspondente a um nível de confiança de $\approx 95\%$.		

O valor paramétrico para a determinação do índice de permanganato é de 5 mg/l. O limite legal para a exatidão é de 25 % do referido valor, portanto 1,25 mg/l. A incerteza da

medida do índice de permanganato obtida para solução de resorcinol de 1 mg/l cumpre, assim, o requisito legal. O mesmo se verifica para o ensaio de recuperação. Para a solução de 6 mg/l, a incerteza apresenta um valor absoluto expetável acima do valor legal, mas mantém, percentualmente, a proporcionalidade – indicação que o declive se mantém em toda a zona de trabalho.

No ensaio **REC** o valor médio da recuperação calculado foi de 98,8 % pelo que cumpre o critério de aceitação definido pelo Lab AdM.

4.2 Implementação do método: índice de permanganato

Neste sub-capítulo são apresentados os resultados referentes ao estudo da implementação da norma ISO 8467:1993.

- **Sensibilidade**

A sensibilidade foi estimada, tendo em conta a equação 2.9 e a partir de resultados operacionais. Para as soluções de resorcinol de 1 mg/l e 6 mg/l, no período de 9 de junho a 2 de julho de 2015 foi obtido o valor 1,58 para a sensibilidade. O ajuste é de $R^2 = 0,999$, com $n = 18$. (figura 4.1).

- **Limiares analíticos**

O limiar de deteção, LD , é definido pela equação 2.10 O valor calculado do limiar de deteção é $3,99 \times 10^{-7}$ mg/l O_2 .

O limiar de quantificação, LQ , é definido de idêntica forma pela equação 2.11. O valor do limiar de quantificação é $7,20 \times 10^{-7}$ mg/l O_2 .

Os valores apresentados podem ser considerados muito pequenos, relativamente à expetativa para a utilização de métodos volumétricos. Tal estará relacionado com fatores como a baixa concentração da solução titulante $[KMnO_4] \approx (2 \text{ mmol/l})$, os baixos volumes gastos da solução titulante usados na titulação dos ensaios de brancos e uma boa execução.

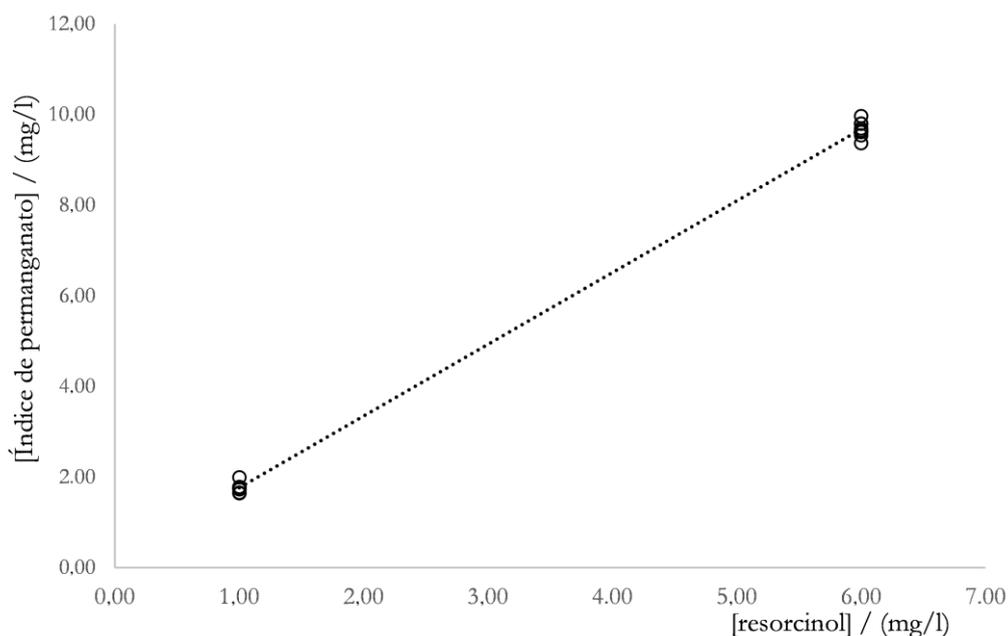


Figura 4.1 – Ensaio de determinação de índice de permanganato de soluções de resorcinol de 1 mg/l e 6 mg/l.

- **Especificidade e seletividade**

A seletividade do ensaio foi definida através da determinação da recuperação %*RI* (equação 2.12) de 10 ensaios independentes, sendo o critério de aceitação definido na gama (80 – 120) %. As análises das amostras reforçadas foram efetuadas no período de 15 de maio a 23 de junho de 2015 (tabela 4.9)

Tabela 4.9 – Resultados de ensaios de recuperação de índice de permanganato, com amostras de 25 ml e reforço de 1 mg/l de solução de resorcinol 52,9 mg/l.

Amostra (mg/l)	REC (mg/l)	Índice de permanganato solução de resorcinol (mg/l)	RI (%)
1,32	2,90	1,75	90,1
2,41	4,61	1,84	119,7
6,49	8,25	1,84	95,0
6,63	8,26	1,75	93,4
2,32	4,30	1,65	119,8
3,00	4,80	1,70	105,8
5,66	7,25	1,72	92,5
5,77	7,57	2,00	90,4
1,35	2,77	1,76	80,9
1,50	3,20	1,70	100,0

A média da taxa de recuperação percentual, $\% \overline{RI}$, foi de 98,8 % o que revela que o método nestes ensaios se revelou específico e selectivo, pois tem uma recuperação perto de 100 %.

- **Repetibilidade**

A repetibilidade do método foi calculada pela determinação do coeficiente de variação (equação 2.13) de 10 amostras e 10 soluções de referência, em condições de repetibilidade.

Os resultados obtidos no estudo de repetibilidade com uma solução de 1 mg/l de resorcinol (30 de junho de 2015) são apresentados na tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Resultados do ensaio de repetibilidade de uma solução de 1 mg/l de resorcinol a partir de uma solução de resorcinol de 52,9 mg/l.

Branco V₀ (ml)	Aferição V₂ (ml)	Volume KMnO₄ titulação, V₁ (ml)	Índice de permanganato (mg/l)
0,096	5,01	0,620	1,67
0,096	5,01	0,624	1,69
0,096	5,01	0,610	1,64
0,096	5,01	0,630	1,71
0,096	5,01	0,622	1,68
0,096	5,01	0,624	1,69
0,096	5,01	0,678	1,86
0,096	5,01	0,620	1,67
0,096	5,01	0,628	1,70
0,096	5,01	0,630	1,71

Para estes valores, o desvio padrão da repetibilidade, $s_{ri} = 0,059$ mg/l e a média dos valores de índice de permanganato, $\bar{x} = 1,70$ mg/l, resultando um coeficiente de variação de repetibilidade $CV_r = 3,44$ %.

Para o padrão de concentração 6 mg/l de resorcinol obtiveram-se os valores na tabela 4.11 (de 2 de junho de 2015).

Para estes valores, $S_{ri} = 0,071$ mg/l e $\bar{x} = 9,76$ mg/l, e o respetivo coeficiente de variação é de apenas $CV_r = 0,729$ %.

Tabela 4.11 – Resultados de ensaio de repetibilidade de uma solução de 6 mg/l de resorcinol a partir de uma solução de resorcinol de 52,9 mg/l.

Branco, V₀ (ml)	Aferição, V₂ (ml)	Volume KMnO₄ titulação, V₁ (ml)	Índice de permanganato (mg/l)
0,062	4,90	3,03	9,71
0,062	4,90	3,04	9,73
0,062	4,90	3,08	9,86
0,062	4,90	3,05	9,77
0,062	4,90	3,05	9,77
0,062	4,90	3,08	9,87
0,062	4,90	3,03	9,68
0,062	4,90	3,03	9,70
0,062	4,90	3,07	9,82
0,062	4,90	3,02	9,67

A repetibilidade foi avaliada a partir do coeficiente de variação de repetibilidade e para ambas as soluções de resorcinol os valores encontram-se abaixo dos 10 %, portanto conformes ao limite definido pela IUPAC [32]. Além disso, a partir dos valores de coeficiente de variação de repetibilidade, verifica-se que o conjunto de resultados obtidos para a solução de 6 mg/l de resorcinol é mais homogêneo pois apresenta um menor coeficiente.

- **Precisão intermédia**

No estudo da precisão, a modelagem pela precisão intermédia é a mais representativa da variabilidade dos resultados. Com esta abordagem, foram obtidos os valores na tabela 4.12, no período de 6 de maio a 19 de maio de 2015.

Para estes valores, e com um critério de aceitação de 20 %, foi obtida a média de amplitudes relativas, $\bar{X}_{\text{amplitudes relativas}} = 2,09 \%$, obtendo-se assim um valor de precisão intermédia de $PI = 1,85 \%$.

Tabela 4.12 – Resultados de análise em duplicado de amostras de água, com cálculo da amplitude relativa, com vista à estimativa da precisão intermédia.

Amostra (mg/l)	Duplicado (mg/l)	Média (mg/l)	Amplitude relativa (%)
4,02	3,91	3,96	2,80
2,62	2,69	2,65	2,46
2,49	2,50	2,49	0,253
1,46	1,43	1,45	2,16
1,59	1,51	1,55	5,36
1,47	1,46	1,47	0,866
1,31	1,33	1,32	1,43
2,88	2,91	2,90	0,870
2,79	2,68	2,74	4,16
2,32	2,30	2,31	0,550

O mesmo estudo foi também realizado para soluções de resorcinol de concentração 1 mg/l e 6 mg/l.

Para a solução de resorcinol de 1 mg/l, no período de 20 de abril a 7 de maio de 2015, foram obtidos os valores da tabela 4.13 (soluções realizadas em duplicado)

Tabela 4.13 – Resultados de análise em duplicado de solução de resorcinol de 1 mg/l a partir de uma solução de resorcinol de 52,9 mg/l.

Amostra (mg/l)	Duplicado (mg/l)	Média (mg/l)	Amplitude relativa (%)
1,85	1,54	1,70	18,6
1,80	2,07	1,93	13,9
1,78	1,83	1,80	2,51
1,67	1,69	1,68	1,15
1,78	1,67	1,72	6,68
1,72	1,76	1,74	2,30
1,72	1,69	1,71	1,75
1,82	1,79	1,80	1,67
1,75	1,77	1,76	1,14
1,56	1,58	1,57	1,27

Para estes valores, e com um critério de aceitação de 10 %, foi obtida a média de amplitudes relativas $\bar{X}_{\text{amplitudes relativas}} = 5,10 \%$, e um valor de precisão intermédia de $PI = 4,52 \%$.

Para a solução de resorcinol de 6 mg/l, no período de 22 de abril a 21 de maio de 2015, foram obtidos os valores na tabela 4.14 (soluções realizadas em duplicado).

Tabela 4.14– Resultados de análise em duplicado de solução de resorcinol de 6 mg/l a partir de uma solução de resorcinol de 52,9 mg/l.

Amostra (mg/l)	Duplicado (mg/l)	Média (mg/l)	Amplitude relativa (%)
9,65	9,90	9,78	2,55
9,59	9,79	9,69	2,03
9,30	9,55	9,43	2,65
9,64	9,84	9,74	2,03
10,05	10,27	10,16	2,20
9,29	9,35	9,32	0,708
9,65	9,81	9,73	1,65
9,32	9,32	9,32	0,041
10,00	9,57	9,79	4,39
9,51	9,55	9,53	0,343

Para estes valores e tendo um critério de aceitação de 10 %, foi obtida a média de amplitudes relativas, $\bar{X}_{\text{amplitudes relativas}} = 1,86 \%$, resultando um valor de precisão intermédia de $PI = 1,65 \%$.

Os valores de precisão intermédia calculados são menores do que o limite definido pela IUPAC, 10 %. A precisão intermédia da solução de 1 mg/l de resorcinol apresenta um valor superior ao da solução de 6 mg/l. Tal facto pode atribuir-se a que junto ao limite de quantificação a medida da leitura se torna mais difícil, sendo esta considerada uma zona crítica.

- **Exatidão**

Dos processos passíveis de ser utilizados para avaliar a exatidão de uma metodologia, o presente estudo foi feito a partir de amostras de recuperação.

O critério de aceitação de 20 %, quando aplicado aos valores de recuperação, permitiu identificar e descartar resultados não conformes, isto é, não aceites (tabela 4.9). A taxa de recuperação média apresenta o valor de 98,8 % e o desvio padrão de 12,9 %.

Apenas foi efectuado um ensaio interlaboratorial no período de projeto, o que não nos permite concluir acerca da exactidão do método. Apenas podemos concluir qual o desempenho do Lab AdM neste mesmo ensaio.

Uma amostra de matriz sintética (*LGC Standards*) foi preparada segundo as instruções do fornecedor. Foi obtido o valor de índice de permanganato de 2,95 mg/l, X_{lab} sendo o valor nominal de fornecedor $X_v = 3,22$ mg/l, com desvio padrão da avaliação de desempenho, $SDPA = 0,325$ mg/l.

Foi calculado o fator de desempenho, Z (equação 4.1).

$$Z = \frac{(X_{lab} - X_v)}{SDPA} = -0,83 \quad (4.1)$$

A avaliação é realizada seguindo o Guia ISO/CEI 43 [36]. Quando $|Z| \leq 2$ considera-se o desempenho satisfatório, quando $2 < |Z| \leq 3$ é questionável e quando $|Z| > 3$ teremos um desempenho incorreto. Neste caso o desempenho foi satisfatório.

5

Capítulo 5

Conclusões

O projeto final do mestrado em Química é uma oportunidade para realização de trabalho efetivo no campo de aplicação da formação recebida. Neste período de atividade no laboratório da Águas do Mondego foi possível aprender num centro de qualidade certificada com profissionais experientes – uma mais-valia pessoal e profissional.

No decurso deste projecto dois desafios distintos foram propostos e ultrapassados, ambos centrados no interesse permanente da Águas do Mondego em adotar melhores metodologias em ensaio analítico. Partindo de normas ISO, foram desenvolvidos estudos sobre a estimativa da incerteza da medida baseada em dados de controlo de qualidade e validação, bem como sobre a implementação da determinação do índice de permanganato.

A estimativa da incerteza da medida em métodos analíticos, aplicados a águas para consumo humano, e com recurso a dados de controlo de qualidade, é de importância fundamental nas operações de rotina num laboratório acreditado. Na estimativa da incerteza foram seguidos os procedimentos da norma ISO 11352:2012, a partir dos quais foram realizados estudos específicos para quatro métodos – determinação de ferro,

manganês, azoto amoniacal e índice de permanganato. Foi aqui necessário um trabalho crítico de avaliação, visto que as decisões variaram consoante o método. Ao trabalho de planeamento e execução experimental, acresceu a produção de ferramentas digitais de apoio à decisão e ao cálculo da estimativa da incerteza, uma melhoria qualitativa substancial numa área onde a celeridade de resposta é um factor importante.

Dos resultados obtidos para os métodos estudados, a incerteza (IEM) encontra-se dentro dos limites e valores paramétricos fixados para cada método analítico, conforme estipulado na legislação portuguesa. Com este estudo, e pelos bons resultados obtidos, defendemos que é possível implementar a norma 11352:2012 no Lab AdM. O objetivo foi cumprido, tendo-se adquirido conhecimentos, estabelecido protocolos e criado ferramentas que, certamente, serão úteis na futura implementação dos novos procedimentos no Lab AdM.

O segundo desafio apresentado no decorrer do estágio foi o estudo da possibilidade de implementação, na atividade do Lab AdM, da norma ISO 8467:1993 para determinação do índice de permanganato em amostras de água para consumo humano, águas minerais naturais, águas subterrâneas e também águas de piscinas.

O conhecimento dos parâmetros de desempenho, que avaliam a resposta do método associado ao procedimento que consta no documento normativo, é crítico num processo de avaliação prévia deste teor. Foram estudados a gama de trabalho, limiares analíticos (nomeadamente o limiar de detecção e o limiar de quantificação), sensibilidade, precisão e exatidão do método.

No estudo da sensibilidade, além do bom valor obtido (1,58), ficou ainda patente uma boa precisão entre os ensaios efetuados. Os excelentes limiares de detecção e quantificação determinados ($3,99 \times 10^{-7}$ mg/l O₂ e $7,20 \times 10^{-7}$ mg/l O₂, respetivamente) são baixos, comparativamente ao esperado para métodos volumétricos, mas justificáveis pela conjugação de cuidada execução técnica e baixa concentração da solução titulante e reduzidos volumes. O método pode-se considerar específico e selectivo, ou seja, aplicável, com o valor obtido para a média da taxa de recuperação percentual, 98,8 %. O último parâmetro de desempenho estudado foi a exatidão, avaliado a partir de amostras de recuperação. A média da taxa de recuperação percentual foi de 98,8 %, valor próximo de 100 %, revelando uma boa exatidão do método.

Durante o projeto, foi possível realizar um ensaio interlaboratorial. Apenas um resultado não permite chegar a conclusões acerca da exatidão global do método a partir deste valor, mas foi possível avaliar o desempenho do Lab AdM, que se revelou satisfatório, apresentando um factor de desempenho de -0,83. A partir deste ensaio também podemos verificar que o método correspondeu e respondeu de uma forma bastante positiva. Em conclusão, o método revelou-se passível de implementação na atividade do Lab AdM.

No decorrer do estudo aprofundado foi detetada uma incoerência relativamente ao valor máximo de concentração de iões cloro na amostra, que é definido como um limite de aplicabilidade do método. Esta discrepância foi comunicada ao comité ISO/TC 147/SC da ISO, tendo a Recomendação Técnica sido aceite sem reservas.

Um aspeto muito marcante do período de colaboração com o Lab AdM prende-se com a consciencialização da necessidade de conhecer e cumprir diretivas legais e normativas, que tutelam o processo técnico. Este aspeto pode ter implicações muito significativas, em particular quando se verificam incoerências entre as normas e a legislação.

Tendo em conta a legislação portuguesa, a determinação de matéria orgânica neste tipo de águas, ‘deve ser efetuada em meio ácido com permanganato de potássio a 100 °C’ [10]. Existe, assim, uma limitação legal, em Portugal, relativamente à aplicação da norma ISO 8467:1993, que define a temperatura de operação entre 96 °C e 98 °C, situação que carece de atenção e alteração.

Em síntese, aceitando e ultrapassando os desafios propostos, acreditamos ter realizado uma contribuição substantiva para a atividade da AdM. Da mesma forma, evoluímos profissionalmente e cientificamente ao solucionar os problemas colocados pelo projeto.

5.1 Perspectivas futuras

Um trabalho longo e intenso deixa sempre pistas para futuras ações e opções. A integração da estimativa da incerteza pela norma ISO 11352:2012 em outros métodos analíticos será, certamente, uma ação com retorno positivo, agora facilitado pelas ferramentas construídas e conhecimentos acumulados.

A adoção efetiva da norma ISO 8467:1993 para a determinação do índice de permanganato nas operações diárias do Lab AdM parece ser, agora que o método se encontra testado, uma decisão útil e necessária.

Referências

- [1] Ferreira, W.; Sousa, J. e Lima, N. (2010) *Microbiologia*. Lidel, Lisboa.
- [2] Unicef/World Health Organization (2015) *Progress on sanitation and drinking water: 2015 update and MDG assessment*. Unicef/WHO, Genève. ISBN 9 789241 509145
- [3] World Health Organization (2011) *Guidelines for drinking-water quality* (4th ed.). WHO, Genève. ISBN 978 92 4 154815 1
- [4] Baptista, J., Pires, J. Maçãs, F. *in*: Brito, A., Oliveira, J. e Peixoto, J. (2010) *Tratamento de água para consumo humano e uso industrial*, Publindústria, Porto. ISBN 978-989-20-1923-9
- [5] Shiklomanov, I. (1993) *in* Gleick, P.H. (ed.) *Water in crisis: a guide to the world's freshwater resources*, Oxford University Press:Oxford. ISBN-13: 978-0195076288
- [6] Decreto-Lei n° 172/2004 de 17 de julho. *Diário da República n° 167/04 – I Série A*. Ministério das cidades, do ordenamento do território e do ambiente. Lisboa.
- [7] Administração da Região Hidrográfica do Centro, I.P. (2011) *Plano de gestão das bacias hidrográficas do Vouga, Mondego e Lis*, Ministério da agricultura, mar, ambiente e ordenamento do território – Governo de Portugal, Lisboa.
- [8] Decreto-Lei n° 7809/2010 de 4 de maio. *Diário da República n° 86/10 – I Série A*. Ministério da agricultura, do desenvolvimento rural e das pescas. Lisboa.
- [9] Águas do Mondego S.A. – Brochura institucional (2015) Águas do Mondego, Coimbra.
- [10] Decreto-Lei n° 306/2007 de 27 de agosto. *Diário da República n° 164/07 – I Série A*. Ministério do ambiente, do ordenamento do território e do desenvolvimento regional. Lisboa.
- [11] Inventário Nacional de Sistemas de Abastecimento de Água e de Águas Residuais (2011) *Relatório do estado do abastecimento de água e da drenagem e tratamento de águas residuais*, INSAAR, Lisboa.
- [12] Águas do Mondego S.A. (2014) *Manual de acolhimento*. Águas do Mondego. Coimbra.
- [13] Decreto-Lei n° 236/1998 de 1 de agosto. *Diário da República n° 176/98 – I Série A*. Ministério do ambiente. Lisboa.
- [14] Portaria n° 924/2009 de 30 de setembro. *Diário da República n° 190/09 – II Série*. Ministério do ambiente, do ordenamento do território e do desenvolvimento regional. Lisboa.

- [15] ISO (2015) ISO Standard catalog website, em www.iso.org, consultado em 28.07.2015.
- [16] ISO 8467:1993, (1993). *Water quality: determination of permanganate index*. Genève, Switzerland:ISO
- [17] ISO 11352:2012, (2012). *Water quality: estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data*. Genève, Switzerland:ISO.
- [18] Morón, C., Zacarias, I., Pablo, S. (1997) *Producción y manejo de datos de composición química de alimentos en nutrición*. Universidad de Chile:Santiago.
- [19] Eurochem/Citac Guide CG 4 (2012) *Quantifying uncertainty in analytical measurement*, 3ª ed.. Ellison, S.L.R. e Williams, A. (eds.), Eurochem/Citac.
- [20] American Water Works Association (2012) *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association, Washington, DC, USA. ISBN 978-08755-30-130.
- [21] Sarbas, B. (2013) *Mn - Manganese: natural occurrence. Minerals. Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry* - 8th Ed., Springer Science & Business Media.
- [22] Crittenden, J.C., Rhodes Trussell, R., Hand, D.W., Howe, K.J. (2012) *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. John Wiley & Sons:London. ISBN 047-0405-39-2.
- [23] Rodier, J.; Merlet, N.; Legube, B. (2009) *L'Analyse de l'eau (9ª ed.)*, Dunod:Paris.
- [24] Artemyev, V.E. (2012) *Geochemistry of Organic Matter in River-Sea Systems*. Springer Science & Business Media:New York. ISBN 940-0916-81-7.
- [25] Environmental Protection Agency (2015) *Basic information about disinfection by-products in drinking water: total trihalomethanes, haloacetic acids, bromated and chloride*, EPA:Washington.
- [26] ISO 17025:2005, (2005). *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*. Genève, Switzerland:ISO.
- [27] Instituto Português para a Acreditação (2007) *IPAC OGC 007 Guia para a quantificação de incerteza em ensaios químicos*. Caparica:IPAC.
- [28] Magnusson, B.; Näykki, T.; Hovind, H.; Krysell, M. (2012) *Nordtest TR 537 Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*. Oslo:Nordic Innovation
- [29] ISO/IEC Guide 98-3:2008, (2008) *Uncertainty of measurement – Part 3: guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*. Genève, Switzerland:ISO.
- [30] European Federation of National Associations of Measurement, Testing and Analytical Laboratories (2007) *Eurolab TR 1 Measurement uncertainty revisited: alternative approaches to uncertainty evaluation*, Brussels:Eurolab.

- [31] NP/EN 45020 (2009) *Normalização e actividades correlacionadas, Vocabulário geral* (Guia ISO/IEC 2:2004).
- [32] Relacre (2000) *Validação de métodos internos de ensaio em análise química*. Associação de laboratórios acreditados de Portugal. ISBN 972-8574-02-9
- [33] Guia LAB/G03 (1995) *Guia para a aceitação de métodos de ensaio internos em laboratórios de ensaio*. Instituto português da qualidade. Lisboa.
- [34] American Society for Testing and Materials – ASTM (2010) *Standard specification for laboratory glass volumetric apparatus. ASTM E694*. West Conshohocken.
- [35] Hach Lange (2006) *Espectrofotómetro DR2800 Manual de procedimentos*, ed. 1.
- [36] Guia ISO/CEI 43 (1984) *Development and operation of laboratory proficiency testing*. ISO. Génève.

Anexos

Anexo A – Ferramentas de cálculo e impressão de relatórios normalizados

ISO 11352:2012 Qualidade da água

V.05.0 ©Patricia Frazão, 2015

Estimativa da incerteza da medida com base em dados de validação e controlo de qualidade

Incerteza aleatória usando dados de amostras de controlo cobrindo todo o processo analítico 8.2.2

Incerteza sistemática, associado ao bias de método e laboratório - Ensaios de recuperação 8.3.4

Índice de permanganato - Padrão 1 mg/l

A. Gerais

Teste	Índice de permanganato - Padrão 1 mg/l	Unidade	mg/l	Laboratório	AM1
Período	Início: 09-06-2015 Fim: 02-07-2015	Medida	1.733	Factor de cobertura	2



B. Preparação de padrões - Propagação de erros (8.3.4)

Ampola permanganato

B.1 Solubilização resorcinol

Balão 1	Medida	1000.00 mL ± 0.40000 mL	Concentração	529.0 mg/l ± 0.00040 mg/l
			Incerteza solubilização resorcinol	0.00040 mg/l

B.2 Diluição Resorcinol - Solução intermédia

Solução	Pipeta 1	Balão 2
Medida	10.000 mL ± 0.00040 mL	100.000 mL ± 0.100 mL
		Concentração final
		52.9 mg/l
		Incerteza preparação
		0.096913 mg/l

B.2b Diluição Resorcinol - Solução final

Solução	Pipeta 1	Balão 2
Medida	1.890 mL ± 0.00396 mL	100.000 mL ± 0.100 mL
		Pipeta 25 ml
		25.000 mL ± 0.03000 mL
		Concentração final
		0.99981 mg/l
		Incerteza total preparação
		0.002958 mg/l

B.3 Incerteza total da preparação

Incerteza total de preparação: 0.00336 mg/l

C. Dados -- resultados (mínimo 8)

N	c mg/l
1	1.661
2	1.785
3	1.647
4	1.764
5	1.759
6	1.744
7	1.775
8	1.731

D. Média e Desvio padrão

Média	1.733 mg/l
Desvio padrão	0.0520 mg/l (S_{RW})

E. Componente aleatório da incerteza (8.2.2)

Componente incerteza para reprodutibilidade intra laboratorial	0.0520	5.20%	(U_{RW})
--	--------	-------	--------------

F. Componente sistemático de incerteza, bias de método e laboratório - Ensaios de recuperação (8.3.4)

Desvio máx. volume	0.00081	($\epsilon_{V,max}$)
Incerteza sistemática padrão	0.000467654	(U_{V0})
Incerteza aleatória vol. adicionado (Sd)	0.00120	(U_{VSP})
Componente incerteza volume adicionado	0.001287905	(U_{V1})
Incerteza concentração sol. adicionada	0.00335828	(U_{CONC})
Incerteza concentração analito adicionada	0.003596772	0.36% (U_{ADD})

G. r.m.s. dos desvios dos ensaios de recuperação (mínimo 6)

N	c mg/l	Diferença	Quadrados
1	1.661	0.066	0.00434281
2	1.785	-0.058	0.00341056
3	1.647	0.080	0.00638401
4	1.764	-0.037	0.00140625
5	1.759	-0.032	0.00103041
6	1.744	-0.018	0.00031684
		Média recuperações	1.727
		Soma quadrados diferenças	0.0169
		Número de ensaios	6 ($\sum d_i^2 / (n \cdot \eta)$)
		r.m.s. dos desvios dos ensaios de recuperação	0.0531 5.31% (b_{rms})

H. Incerteza padrão associada bias método e laboratório (8.3.4)

Incerteza padrão associada bias método e laboratório	0.0532	5.32%	(U_b)
--	--------	-------	-----------

G. Incerteza combinada relativa

Incerteza combinada relativa	0.0743	7.4%
------------------------------	--------	------

H. Incerteza expandida relativa

Factor de expansão k: 2	Incerteza expandida relativa	0.1487	14.9%
-------------------------	------------------------------	--------	-------

ISO 11352:2012 Qualidade da água

V.05.0

©Patrícia Frazão.2015

Estimativa da incerteza da medida com base em dados de validação e controlo de qualidade

Incerteza aleatória usando dados de amostras de controlo cobrindo todo o processo analítico (8.2.2)

Incerteza sistemática usando dados de amostras de material de referência (8.3.2)

Índice de permanganato - Padrão 1 mg/l -- de 09.06.2015 a 02.07.2015.

B.2.1 Dados gerais

	Início	Fim
Período	09-06-2015	02-07-2015

Índice de permanganato - Padrão 1 mg/l

Laboratório AM1

B.2.4 Incerteza combinada relativa

Índice de permanganato em água de consumo humano (ISO 8467:1993) = **1.733 mg/L**Incerteza expandida relativa 0.0743 **7.43%**

B.2.5 Incerteza expandida relativa

Factor de expansão 2

Incerteza expandida relativa 0.1487 **14.87%**

A incerteza da medida foi estimada a partir de ensaios intralaboratoriais. Representa a incerteza expandida e foi obtida com um fator de expansão de $k = 2$. Tal corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95 %.

ISO 11352:2012 Qualidade da água

V.05.0 ©Patricia Frazão,2015

Estimativa da incerteza da medida com base em dados de validação e controlo de qualidade

Incerteza aleatória usando dados de amostras de controlo cobrindo todo o processo analítico 8.2.2

Incerteza sistemática usando dados de amostras de material de referência 8.3.2

Ferro - PLQ

A. Gerais

Teste	Ferro - PLQ	Unidade	mg/l	Laboratório	AdM1	
Período	Início 05-01-2015	Fim 16-01-2015	Medida	0,047	Factor de cobertura	2



B. Preparação de padrões - Propagação de erros (obrigação propagação em 8.3.4)

Padrão 1000.0 mg/l
± 2.0 mg/l

B.1 Primeira diluição

Medida	Solução	Pipeta	Balão
±	1.250 mL 2.000 mg/l	1.250 mL 0.00396 mL	250.000 mL 0.1500 mL
		Concentração intermédia	5 mg/l
		Incerteza preparação 1	0.019 mg/l

B.2 Segunda diluição

Medida	Solução	Pipeta	Balão
±	0.500 mL 0.019 mg/l	0.500 mL 0.00057 mL	50.000 mL 0.060 mL
		Concentração final	0.05 mg/l
		Incerteza total preparação	0.000207 mg/l

C. Dados -- resultados (mínimo 8)

N	c mg/l
1	0.055
2	0.044
3	0.041
4	0.049
5	0.041
6	0.047
7	0.048
8	0.053

D. Média e Desvio padrão

Média	0.047 mg/l
Desvio padrão	0.0051 mg/l (S_{Rw})

E. Componente aleatório da incerteza (8.2.2)

Componente incerteza para reprodutibilidade intra laboratorial	0.0051	0.51%	(u_{Rw})
--	--------	-------	--------------

F. Componente sistemático de incerteza, associado ao bias de método e laboratório (8.3.2)

Apenas um material de referência

C ref = 0.050 mg/l	Diferença valor médio e referência	-0.0028	(b)
± 0.000207 mg/l	Desvio padrão dos valores medidos	0.0051	(S_b)
	Incerteza do valor de referência	0.0001	(u_{Cref})
	Número de ensaios	8	(nM)
Componente de incerteza associado ao bias de método e laboratório		0.0033	0.33% (u_b)

G. Incerteza combinada relativa

Incerteza combinada relativa	0.0061	0.6%
------------------------------	--------	------

H. Incerteza expandida relativa

Factor de expansão, k: 2	Incerteza expandida relativa	0.0122	1.2%
--------------------------	------------------------------	--------	------

ISO 11352:2012 Qualidade da água

V.05.0

©Patrícia Frazão, 2015

Estimativa da incerteza da medida com base em dados de validação e controlo de qualidade

Incerteza aleatória usando dados de amostras de controlo cobrindo todo o processo analítico (8.2.2)

Incerteza sistemática usando dados de amostras de material de referência (8.3.2)

Ferro - PLQ -- de 05.01.2015 a 16.01.2015.

B.2.1 Dados gerais

	Início	Fim
Período	05-01-2015	16-01-2015

Ferro - PLQ

Laboratório AdM1

B.2.4 Incerteza combinada relativa

Concentração de Ferro em água para consumo humano (*Hach Lange Method 8008*) = 0.047 mg/L

Incerteza combinada relativa 0.0061 **0.6%**

B.2.5 Incerteza expandida relativa

Factor de expansão 2

Incerteza expandida relativa 0.0122 **1.2%**

A incerteza da medida foi estimada a partir de ensaios intralaboratoriais. Representa a incerteza expandida e foi obtida com um fator de expansão de $k = 2$. Tal corresponde a um nível de confiança de aproximadamente 95 %.