

Joana Margarida Maia Teigão

**DESENVOLVIMENTO E IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
QUANTIFICAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM DIFERENTES
TIPOS DE ÁGUAS: SUBTERRÂNEAS, SUPERFICIAIS E RESIDUAIS**

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

fevereiro 2018



Joana Margarida Maia Teigão

Desenvolvimento e implementação de métodos analíticos para quantificação de parâmetros físico-químicos em diferentes tipos de águas: subterrâneas, superficiais e residuais

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

Professora Doutora Ana Cristina Faria Ribeiro

Mestre Pedro Magalhães

fevereiro 2018

Universidade de Coimbra

«O aspecto mais triste da vida de hoje é que a ciência ganha em conhecimento mais rapidamente que a sociedade em sabedoria.»

Isaac Asimov, *Ciência e o Perigo da Ignorância*.

«O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano.»

Isaac Newton.

Agradecimentos

Esta secção da minha dissertação destina-se a todos aqueles que me ajudaram, direta ou indiretamente, a cumprir os meus objetivos e a concluir o mestrado em Química.

Em primeiro lugar, à minha orientadora, Professora Ana Cristina Ribeiro, agradeço pela orientação, apoio, disponibilidade e confiança que depositou em mim, que foram importantes para que este trabalho pudesse chegar a bom termo. Como professora abriu-me horizontes e, principalmente, ensinou-me a pensar. Acima de tudo, obrigada por continuar a acompanhar-me nesta jornada e por estimular o meu interesse pelo conhecimento e pela vida académica.

Ao Dr. Pedro Magalhães, muito, muito obrigada pelo apoio e especialmente pela oportunidade de poder expandir os meus conhecimentos associados ao controlo de qualidade.

À Dra. Marília Rato e à Dra. Carla Almeida, gostaria de agradecer todo o apoio e conhecimento que me transmitiram enquanto estagiei na empresa. Tive imenso gosto em aprender com ambas o que realmente é importante na área de análises químicas e do controlo de qualidade. Obrigada a ambas por toda a disponibilidade manifestada.

À Carla, à Vera, à Catarina, ao Francisco, ao Joel e ao Ismael, não poderia ter pedido melhores amigos para me ajudarem e acompanharem nesta jornada. Por estarem sempre disponíveis para me aturar, mesmo depois de eu me mudar para Lisboa. Levo-vos comigo para a vida.

À Daniela Almeida, quero agradecer todo o apoio que deu desde o meu primeiro ano na faculdade, até ao dia de hoje. Sempre me ajudou nos bons e nos maus momentos e sempre me inspirou a ser e a querer mais. Ajudou-me a crescer e a tornar-me a pessoa que sou hoje. Foi, realmente, como uma mãe para mim. Obrigada por tudo.

À Sara Cristina, também muito obrigada pelo apoio e amizade que demonstrou. Sempre que precisei de apoio, quer a nível pessoal quer a nível académico esteve lá para mim. Nem sei o que teria sido sem ela ao meu lado nas aulas de mestrado. Obrigada.

À Andreia, à Ana, à Jéssica, ao André, ao Luís e ao Pedro, obrigada por tudo: por me terem acolhido como uma do vosso grupo quando caí de paraquedas na vossa turma; por quererem estar comigo, sobretudo depois de eu estar longos períodos em Coimbra ou em Lisboa. Obrigada pela vossa amizade.

À minha avó e à minha tia que já partiram, obrigada pelo apoio e encorajamento. Mesmo quando tinham outras preocupações, nunca se importavam de me ouvir, nem de me dizer que tudo iria correr bem.

Aos meus pais, mil vezes obrigada. Obrigada pelo apoio e encorajamento para perseguir os meus sonhos. Obrigada à minha mãe por me ouvir sempre, e me apoiar, apesar intermináveis conversas ao telemóvel, a queixar-me de quão complicado tudo era. Ao meu pai, obrigada por todos os abraços e beijinhos cheios de amor e carinho que me dava, ainda dá, cada vez que volto a casa. Obrigada por me apoiares sempre e me ensinares a ser determinada e ambiciosa.

À minha irmã, desculpa por ter ido para Coimbra quando ainda eras muito nova e não ter estado ao pé de ti sempre que querias. No entanto, agradeço por me ouvires sem me julgares e me defenderes sempre, até ao último momento. Não há irmã melhor.

A concretização deste projeto foi uma experiência profundamente enriquecedora e gratificante. Por um lado, permitiu-me viver num ambiente de trabalho verdadeiramente laboratorial (tão diverso dos que tinha conhecido antes), por outro lado, permitiu-me aplicar conhecimentos adquiridos ao longo do percurso académico e perceber o que é, realmente, desenvolver uma atividade profissional nesta área. Desenvolver este projeto ao longo de um ano fez-me evoluir não apenas como pessoa pelo contato que estabeleci com tudo o que me rodeou, mas, sobretudo, como profissional de ciência pela tomada de consciência de quanto aprendi e da imensidão do que ainda tenho para aprender neste caminho que, sei-o agora, também é o meu.

Índice

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1. Descrição da empresa AGQ Labs Portugal.....	1
1.2. Área de atuação	2
1.3. Política de gestão/manual da qualidade.....	3
Capítulo 2 - Amostragem de águas	5
2.1. Águas de consumo humano.....	6
2.2. Águas residuais.....	10
2.3. Águas naturais, superficiais e subterrâneas.....	11
Capítulo 3 - Validação de métodos de ensaio	13
3.1. Análise indireta.....	14
3.1.1. Especificidade/seletividade	14
3.1.2. Sensibilidade	15
3.1.3. Limiares analíticos.....	15
3.1.3.1. Limite de quantificação.....	16
3.1.3.2. Limite de deteção	16
3.1.4. Linearidade.....	17
3.1.4.1. Gama de trabalho.....	17
3.1.5. Robustez	18
3.1.6. Precisão	18
3.1.6.1. Repetibilidade.....	19
3.1.6.2. Reprodutibilidade	19
3.1.6.3. Precisão intermédia.....	20
3.2. Análise direta.....	21
3.2.1. Exatidão	21
3.2.2. Controlo de qualidade externo	21
3.2.2.1. Materiais de referência certificados.....	22
3.2.2.2. Ensaio interlaboratoriais	24
3.2.2.3. Testes comparativos	24
3.2.3. Controlo de qualidade interno	26
3.2.3.1. Controlo de brancos	27
3.2.3.2. Fortificação de amostras e realização de ensaios de recuperação.....	27
3.2.3.3. Realização de réplicas	28
3.2.3.4. Materiais de referência internos	28

3.2.3.5. Testes de recuperação.....	29
Capítulo 4 - Materiais e métodos.....	31
4.1. Análises laboratoriais.....	31
4.1.1. Carência química de oxigênio	31
4.1.1.1. Manipulação e preservação de amostras	32
4.1.1.2. Resultados.....	32
4.1.1.2.1. Determinação da concentração de solução de sulfato de ferro (II) e amônio.....	32
4.1.1.2.2. Determinação da carência química de oxigênio	33
4.1.2. Sólidos dissolvidos totais.....	33
4.1.2.1. Manipulação e preservação de amostras	34
4.1.2.2. Resultados.....	34
4.1.3. Carência bioquímica de oxigênio (método de Winkler).....	34
4.1.3.1. Manipulação e preservação de amostras	35
4.1.3.2. Interferências.....	35
4.1.3.3. Resultados.....	35
4.1.3.3.1. Cálculos.....	35
4.1.4. Carência bioquímica de oxigênio (método respirométrico).....	36
4.1.4.1. Manipulação e preservação de amostras	37
4.1.4.2. Interferências.....	37
4.1.4.3. Cálculo do CBO ₅	38
4.1.5. Sólidos suspensos totais	38
4.1.5.1. Amostragem e preservação das amostras	38
4.1.5.2. Cálculos e resultados	39
Capítulo 5 - Controle de qualidade	41
5.1. Controle de qualidade interna.....	41
5.1.1. Parâmetros microbiológicos	41
5.1.1.1. Teste de esterilidade de frascos de recolha	42
5.1.1.2. Teste do teor de tiosulfato nos frascos de colheita	42
5.1.1.3. Controle de resíduos inibidores	42
5.1.1.4. Brancos	43
5.1.1.5. Réplicas.....	44
5.1.2. Parâmetros físico-químicos	44
5.1.2.1. Brancos	44
5.1.2.2. Duplicados.....	45

5.1.2.3. Amostras fortificadas	46
5.2. Controlo de qualidade externo	47
5.2.1. Fontes de erro	47
Capítulo 6 - Acreditação	49
6.1. Breve introdução ao processo de acreditação	49
6.2. IPAC.....	50
6.3. Como se realiza a acreditação?	50
6.4. Certificado de acreditação.....	51
6.5. Auditorias	52
6.5.1. Auditorias internas.....	53
6.5.1.1. Resultados das auditorias realizadas	53
Capítulo 7 – Resultados e discussão	57
7.1. Revalidação de métodos aplicados em diferentes tipos de águas	58
7.1.1 Águas residuais.....	58
7.1.2. Águas subterrâneas	65
7.1.3. Águas superficiais	71
7.2. Implementação e validação do método de determinação da carência bioquímica de oxigénio por sonda de luminescência.	79
7.2.1. Manipulação e preservação de amostras.....	79
7.2.2. Interferências.....	80
7.2.3. Cálculos.....	80
7.2.4. Resultados	80
7.3. Controlo de qualidade	82
7.3.1. Cartas de controlo	82
7.3.2. Cartas de controlo de Shewhart.....	84
7.3.3. Cartas de controlo de qualidade dos parâmetros	86
Referências bibliográficas	105

Índice de Figuras

<i>Figura 1.3.1 – Organigrama da empresa AGQ Labs, Portugal.....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 5.1.1.4.1 – Análise de brancos.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 5.1.2.1.1 – Análise de brancos – físico-químicos.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 5.1.2.3.1 – Análise de amostras fortificadas.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 6.3.1 - Etapas do processo de Acreditação pelo IPAC.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 6.4.1 – Exemplo de Certificado de Acreditação e Anexo Técnico.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 7.4.1 - Limites de uma carta de controlo de Shewhart.....</i>	<i>83</i>

Índice de Tabelas

Tabela 2.1.1 – Parâmetros a analisar nos controlos de rotina 1 e 2.....	7
Tabela 2.1.2 – Parâmetros a analisar no controlo de inspeção.....	8
Tabela 7.1.1.1 – Resultados de CQO numa amostra de água residual.....	59
Tabela 7.1.1.2 – Resultados de CBO ₅ numa amostra de água residual.....	61
Tabela 7.1.1.3 – Resultados de SST numa amostra de água residual	62
Tabela 7.1.1.4 – Resultados de SDT numa amostra de água residual	64
Tabela 7.1.2.1 – Resultados de CBO ₅ numa amostra de água subterrânea.....	66
Tabela 7.1.2.2 – Resultados de CQO numa amostra de água subterrânea.....	67
Tabela 7.1.2.3 – Resultados de SST numa amostra de água subterrânea.....	68
Tabela 7.1.2.4 – Resultados de SDT numa amostra de água subterrânea.....	70
Tabela 7.1.3.1 – Resultados de CQO numa amostra de água superficial... ..	73
Tabela 7.1.3.2 – Resultados de CBO ₅ numa amostra de água superficial... ..	74
Tabela 7.1.3.3 – Resultados de SST para o ponto 1.....	76
Tabela 7.1.3.4 – Resultados de SST para o ponto 2.	76
Tabela 7.1.3.5 – Resultados de SDT para o ponto 1.....	77
Tabela 7.1.3.6 – Resultados de SDT para o ponto 2.	77
Tabela 7.2.4.1 - Resultados de CBO ₅ numa amostra de água superficial.....	81
Tabela 7.3.3.1 - Dados para a construção da carta de controlo dos padrões de CBO ₅	87
Tabela 7.3.3.2 - Dados para a construção da carta de controlo dos padrões de CBO ₅	89
Tabela 7.3.3.3 - Dados para a construção da carta de controlo do padrão 30 mg O ₂ /L para o CQO.....	91
Tabela 7.3.3.4 - Dados para a construção da carta de controlo do padrão 500 mg O ₂ /L para o CQO.....	92
Tabela 7.3.3.5 - Dados para a construção da carta de controlo do padrão 1000 mg O ₂ /L para o CQO.....	94
Tabela 7.3.3.6 - Dados para a construção das cartas de controlo dos padrões dos SDT.	96
Tabela 7.3.3.7 - Dados para a construção das cartas de controlo dos padrões dos SST.	99

Índice de Gráficos

Gráfico 7.1.1.1 – Resultados de CQO numa amostra de água residual	59
Gráfico 7.1.1.2 – Resultados de CBO ₅ numa amostra de água residual	60
Gráfico 7.1.1.3 – Resultados de SST numa amostra de água residual	62
Gráfico 7.1.1.4 – Resultados de SDT numa amostra de água residual.....	63
Gráfico 7.1.2.1 – Resultados de CQO numa amostra de água subterrânea.....	67
Gráfico 7.1.2.2 – Resultados de SST numa amostra de água subterrânea	68
Gráfico 7.1.2.3 – Resultados de SDT numa amostra de água subterrânea.....	70
Gráfico 7.1.3.1 – Resultados de CQO numa amostra de água superficial	72
Gráfico 7.1.3.2 – Resultados de CBO ₅ numa amostra de água superficial.....	74
Gráfico 7.1.3.3 – Resultados de SST numa amostra de água superficial... ..	75
Gráfico 7.1.3.4 – Resultados de SDT numa amostra de água superficial	77
Gráfico 7.3.3.1 - Carta de controlo dos padrões para o método de CBO ₅ respirométrico.....	86
Gráfico 7.3.3.2 - Carta de controlo dos padrões para o método de CBO ₅ de Winkler.....	88
Gráfico 7.3.3.3 - Carta de controlo do padrão de 30 mg O ₂ /L para o CQO.....	90
Gráfico 7.3.3.4 - Carta de controlo do padrão de 500 mg O ₂ /L para o CQO.....	92
Gráfico 7.3.3.5 - Carta de controlo do padrão de 1000 mg O ₂ /L para o CQO.....	93
Gráfico 7.3.3.6 - Cartas de controlo dos padrões para os SDT.....	95
Gráfico 7.3.3.7 - Cartas de controlo dos padrões para os SST.....	98

Abreviaturas, Siglas e Símbolos

CaCl₂	Cloreto de cálcio
CBO₅	Carência Bioquímica de Oxigénio após incubação de cinco dias
CCDR's	Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional
CE	Comissão Europeia
CEE	Comunidade Económica Europeia
CO₂	Dióxido de carbono
CQO	Carência química de oxigénio
CV (%)	Coefficiente de variação
DL	Decreto-lei
EA	European Cooperation of Accreditation
ETA	Estação de Tratamento de Águas
ETAR	Estação de Tratamento de Águas e Resíduos
ERSAR	Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos
FeCl₃	Cloreto de ferro
IAF	International Accreditation Forum
IELAB	Innovation and Entrepreneurship Lab
ILAC	International Laboratory Accreditation Cooperation
IPAC	Instituto Português de Acreditação
IPQ	Instituto Português da Qualidade
LD	Limite de deteção
LGC	Laboratório de Gestão de Qualidade
LQ	Limite de quantificação
MgSO₄	Sulfato de magnésio
mV	Millivolts – unidade de medida do pH em lamas
NaOH	Hidróxido de sódio
NTU	Unidades Nefelométricas de Turbidez
PAH's	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
RELACRE	Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal
RSD %	Desvio padrão relativo
SS	Sólidos suspensos
SST	Sólidos suspensos totais
SDT	Sólidos dissolvidos totais
ST	Sólidos totais
VLE	Valor limite de emissão
VMA	Valor máximo de admissível
VMR	Valor máximo recomenda

Resumo

No âmbito da unidade curricular “Projeto Científico ou Projeto Industrial”, do Mestrado em Química, com especialização em Controlo de Qualidade e Ambiente, surgiu o interesse de experienciar, em ambiente empresarial, a relação entre a ótica teórica e prática. Daí resultou o estágio curricular na AGQ Labs Portugal.

A AGQ Labs Portugal é formada por um Centro Tecnológico Químico, localizado em Alcochete, composto por laboratórios de análise e de ensaios avançados, com capacidade para oferecer serviços na área agronómica, alimentar, de mineração e saúde e segurança.

Esta tese reflete o trabalho realizado na AGQ Labs Portugal na aplicação, desenvolvimento e implementação de métodos analíticos, visando na determinação de alguns parâmetros físico-químicos importantes para a caracterização de diferentes tipos de águas: subterrâneas, superficiais e residuais.

Neste estudo centrámo-nos na determinação dos diferentes parâmetros da carência química de oxigénio, da carência bioquímica de oxigénio a 5 dias, dos sólidos suspensos totais e dos sólidos dissolvidos totais. Foi então possível verificar que nas águas de origem residual, os valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados eram sempre muito superiores aos obtidos nos outros tipos de águas.

O trabalho realizado baseou-se num primeiro momento no conhecimento das normas em vigor e dos protocolos estabelecidos para a determinação de cada parâmetro, de forma a garantir o controlo de qualidade exigido. Em seguida, procedeu-se ao estudo de estratégias de tratamento da amostra, após a definição das suas condições de validação de resultados.

Por fim, procedeu-se ao desenvolvimento, implementação e validação de métodos analíticos, através da realização das análises e do seu controlo de qualidade, com especial ênfase no contributo para a acreditação de um novo método de determinação da carência bioquímica de oxigénio, baseado na utilização de uma sonda de luminescência.

Abstract

Within the scope of the curricular unit "Scientific Project or Industrial Project", of the Masters in Chemistry, with specialization in Quality Control and Environment, the interest arose to experience, in a business environment, the relation between theoretical and practical optics. This resulted in the curricular internship at AGQ Labs Portugal.

AGQ Labs Portugal is formed by a Chemical Technological Center, located in Alcochete, composed of advanced analysis and testing laboratories, with capacity to offer services in the agronomic, food, mining and health and safety areas.

This thesis reflects the work carried out at AGQ Labs Portugal in the application, development and implementation of analytical methods, aiming at the determination of some physico-chemical parameters important for the characterization of different types of water: underground, surface and residual.

In this study we focused on the determination of different parameters of chemical oxygen demand, biochemical oxygen demand at 5 days, total suspended solids and total dissolved solids. It was then possible to verify that in the waters of residual origin, the values obtained for the different parameters analyzed were always much higher than those obtained in other types of waters.

The work carried out was based initially on the knowledge of the standards in force and the protocols established for the determination of each parameter, in order to guarantee the required quality control. Afterwards, the study of treatment strategies of the sample, after defining its conditions of validation of results, was carried out.

Finally, the development, implementation and validation of analytical methods was carried out through the performance of the analyzes and their quality control, with particular emphasis on the contribution to the accreditation of a new method of determining the biochemical oxygen demand, based on the use of a luminescence probe.

Capítulo 1 - Introdução

Uma vez que este projeto foi desenvolvido em parceria com a empresa AGQ Labs, é importante descrever o universo AGQ, a sua história, área de atuação e o enquadramento do projeto nos trabalhos realizados pela empresa.

1.1. Descrição da empresa AGQ Labs Portugal

A AGQ Labs Portugal é uma filial do AGQ Labs Corporate com presença em mais de 20 países. Em Portugal, no setor agroalimentar a empresa já contava com uma presença há mais de 15 anos, com auxílio de uma delegação comercial em Santarém e dependendo do laboratório de Espanha. Como resultado da aposta de consolidação em Portugal, em janeiro de 2015 foi adquirido o laboratório Controlab, Lda. com o propósito de oferecer um serviço mais próximo, mais ágil e mais eficiente aos clientes [1].

A Controlab foi fundada em 1991 para responder ao aumento da procura de serviços analíticos (análises químicas, físicas e biológicas), com especial foco na área ambiental (águas, ar, sedimentos e solos) e no controlo da qualidade de produtos industriais e é um laboratório acreditado desde 1995.

Desde a sua fundação, tem registado um aumento progressivo do número de ensaios acreditados, possuindo acreditação para mais de 150 parâmetros, conforme a matriz de acreditação flexível e anexo técnico ao certificado de acreditação nº L0128, emitido pelo IPAC (Instituto Português de Acreditação).

Durante o ano de 2015 foram estabelecidos novos equipamentos instrumentais, e implementados novos serviços de amostragem e foram desenvolvidas novas capacidades no âmbito mineiro [1].

A diversidade de equipamentos, que abrangem técnicas como a Cromatografia Iónica e Espectrometria de Emissão Atómica por Plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), Sistemas de tratamento de amostra, Absorção Infravermelho e Absorção UV-VIS, entre outros equipamentos de bancada colocam-na numa posição privilegiada para realização de análises com um elevado nível de qualidade.

A AGQ Labs Portugal tem um serviço de recolha de amostras, ao nível das águas, dispondo de equipamentos para amostragem composta e bombas piezométricas, ao nível do ar ambiental, dispondo de bombas de amostragem SKC, Gastec e Merck, e ao nível de solos e resíduos.

A AGQ Labs possui um bom desempenho na execução de análise, mediante participação em programas de controlo de qualidade, ensaios inter-laboratoriais (IPQ –

Instituto Português da Qualidade, Relacre – Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, LGC – Laboratório de Gestão da Qualidade e IELAB – Innovation and Entrepreneurship Lab) e utilizando materiais de referência certificados, sendo o laboratório reconhecido no mercado por entidades como o ERSAR (Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos), Instituto de Resíduos, CCDR's (Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional) e Serviços Municipalizados, entre outras.

Foram desenvolvidos programas de controlo de qualidade para cada um dos ensaios, os quais incluem a determinação do teor no padrão de controlo e representação em cartas de controlo, a realização de ensaios em duplicado, a validação diária de retas de calibração analítica, a realização de ensaios de recuperação e cálculo de incertezas [1].

1.2. Área de atuação

A AGQ Labs é um centro tecnológico químico composto por laboratórios de análise, ensaios avançados e engenharia química especializada, que atua nos setores agronómico, alimentar, ambiental, de mineração e saúde e segurança [1].

O desenvolvimento e crescimento da AGQ Labs Portugal baseia-se nos grandes fatores diferenciais que a empresa oferece ao mercado. A sua mais-valia é ajudar os seus clientes a produzir de maneira mais eficiente, mais sustentável rentabilizando os recursos naturais. Possui uma atividade extensa e integrada, que vai desde estudos ambientais a caracterizações de matérias-primas, acompanhamento nutricional de culturas, segurança e qualidade alimentar, entre outros.

A AGQ é um laboratório acreditado pelo IPAC para mais de 150 ensaios em conformidade com a acreditação flexível, nomeadamente para a análise de metais, catiões e aniões em águas, eluatos, solos, resíduos e lamas, emissões gasosas e ar interior e laboratorial. Em termos fixos, como se encontra descrito no anexo técnico ao certificado de acreditação [1], evidencia-se a acreditação para a amostragem de parâmetros microbiológicos e físico-químicos em águas, naturais ou tratadas, para consumo humano e águas residuais. Tem uma rede de laboratórios e centros logísticos (Portugal, Espanha, Chile, Peru, EUA, Marrocos, México e Turquia), agregada à experiência e qualificação das suas áreas técnicas de química especializada que fazem dela uma empresa de referência [1].

A AGQ Labs, através do controlo, da análise, do conhecimento do meio e da assessoria especializada, garante aos clientes o cumprimento das mais rigorosas normas ambientais. Por outro lado, a equipa técnica multidisciplinar, em conjunto com uma análise

avançada, dinâmica e competitiva, permite oferecer soluções inovadoras e rentáveis para problemas ambientais.

Uma correta avaliação analítica ambiental ou uma caracterização de alimentos passa, em certas alturas, por uma fase prévia de inspeção e recolha de amostra(s). Estas inspeções e recolhas podem realizar-se sob certificação da ISO 17020:2012 ou segundo procedimentos normalizados de trabalho interno.

A rede de laboratórios da empresa possui todas as capacidades necessárias para realizar os testes mais complexos em todo o tipo de matrizes. O seu fator diferencial deve-se ao facto de todos os seus laboratórios possuírem certificação internacional, se encontrarem equipados com a mais moderna instrumentação analítica, garantindo qualidade de resultados e agilidade no tempo de resposta.

A AGQ Labs Portugal tem não só capacidade e experiência na caracterização e análise de amostras em matrizes aquosas, quer de águas de consumo quer residuais, mas também na avaliação da qualidade de massas superficiais, subterrâneas e marinhas, e ainda na valorização de rendimentos em instalações de tratamentos de depuração e purificação [1].

1.3. Política de gestão/manual da qualidade

A empresa AGQ Labs, através da acreditação obtida pela entidade IPAC, tem como principal objetivo satisfazer os seus clientes, respeitar o cumprimento dos compromissos assumidos de acordo com a norma NP EN ISO/IEC 17025:2005 [1].

Para que tal seja possível, a AGQ Portugal tem como política instituída a existência de uma melhoria contínua no que toca aos seus processos de gestão, ao modo de disponibilizar os resultados obtidos nas análises e serviços de elevado nível de qualidade e o reconhecimento das boas práticas profissionais, imparcialidade, isenção e integridade.

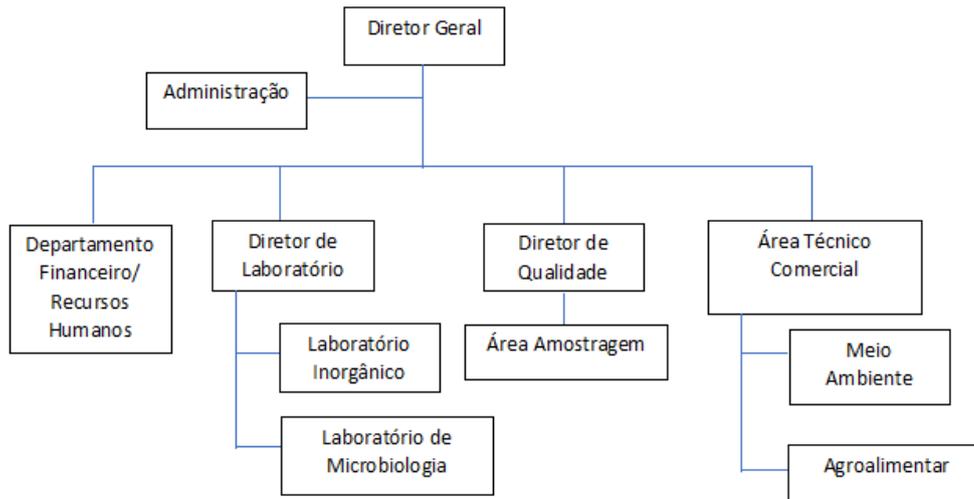


Figura 1.3.1 – Organograma da empresa AGQ Labs, Portugal.

O Sistema de Gestão (que engloba o de qualidade, técnico e empresarial) desenvolvido compreende os seguintes objetivos [2]:

- a execução dos requisitos da Norma NP EN ISO/IEC 17025:2005 e diretivas do IPAC;
- a satisfação dos requisitos dos clientes;
- o cumprimento dos requisitos estatutários e regulamentares;
- a participação e o incentivo de todos os colaboradores na manutenção e aumento da eficiência do Sistema, no cumprimento das políticas e procedimentos atuais, possibilitando um ambiente acolhedor e estável, de modo a que cada um se encontre satisfeito com o trabalho desenvolvido e consciente dos objetivos a si atribuídos.

Sendo assim, a gerência da AGQ Portugal tem como papel definir os objetivos e metas anuais, bem como os indicadores de controlo comparáveis. Tal é atingido através da disponibilização de um Programa de Gestão, a todo o Pessoal, além de recursos humanos e materiais indispensáveis à concretização da Política de Gestão nas atividades quotidianas da AGQ Portugal, garantindo uma ligação de parceria e confiança com os fornecedores e a consequente maximização dos objetivos comuns [2].

Capítulo 2 - Amostragem de águas

De modo a que seja possível a realização de colheitas de amostras de águas de diferentes matrizes, é necessário seguir alguns procedimentos.

No que toca ao procedimento que deve ser adotado em campo, o procedimento técnico nº 72 ⁽¹⁾ explica-nos como deve ser feita a recolha da amostra de modo a que os resultados obtidos em cada um dos parâmetros medidos sejam os mais exatos possíveis. Este apresenta-nos os métodos específicos de cada um dos parâmetros de campo (pH, condutibilidade, cloro residual, temperatura, oxigénio dissolvido, potencial redox e turvação), dirigidos aos vários tipos de águas recolhidas.

No que diz respeito à manutenção da qualidade, com o objetivo de proteger o meio ambiente e melhorar a qualidade das águas tendo em conta a sua finalidade, podemos aplicar os procedimentos previstos no DL nº 236/98 que tem como âmbito as águas destinadas ao consumo humano, ao suporte da vida aquícola, balneares, de rega e as descargas de águas residuais na água e solo. Este DL descreve diversos critérios a cumprir, associados a cada tipo de água, tais como as normas de qualidade, as verificações de conformidade, os métodos analíticos, entre outros. A secção mais importante deste DL são os anexos, visto que nos apresentam quais os parâmetros que devem ser analisados em cada matriz de água, além das unidades em que os seus resultados devem aparecer, o seu limite de deteção, a sua precisão e exatidão, o método analítico de referência, a frequência mínima de amostragem, o seu valor máximo recomendado e o valor máximo admissível.

Podemos ainda usufruir, do Guia da Relacre nº28, no que diz respeito aos procedimentos a aplicar em campo, bem como os equipamentos e ao controlo de qualidade associados a cada parâmetro analisado nas diferentes matrizes de águas. Em termos de parâmetros biológicos, faz referência ao comportamento a adotar no caso de ser necessária a análise de Legionella, o controlo de qualidade, também a preservação e transporte das amostras.

¹ Sempre que surgir a designação de procedimento técnico, tal corresponde aos procedimentos aplicados pelo laboratório em que foi realizado o projeto.

2.1. Águas de consumo humano

Enquanto o DL nº 23/2016 define os requisitos para a proteção da saúde do público em geral no que diz respeito às substâncias radioativas presentes na água destinada ao consumo humano, o DL nº 306/2007 tem como âmbito de aplicação as águas destinadas ao consumo humano. Este documento define a água destinada ao consumo humano como sendo toda a água no seu estado original, ou após tratamento, destinada a ser bebida, a cozinhar, à preparação de alimentos, à higiene pessoal ou a outros fins domésticos, independentemente da sua origem, e que é fornecida a partir de uma rede de distribuição, de um camião ou navio-cisterna, em garrafas ou outros recipientes, com ou sem fins comerciais.

Pode ainda ser toda a água que esteja a ser utilizada em qualquer empresa do setor alimentar para fabrico, transformação, conservação ou comercialização de produtos ou substâncias destinadas ao consumo humano, assim como a utilizada na limpeza de superfícies, objetos e materiais que podem estar em contacto com os alimentos. Nos casos em que as superfícies e equipamentos não estão em contacto direto com o produto alimentar, não existe necessidade de ser utilizada água destinada ao consumo humano na sua limpeza.

No entanto, é de notar que diferentes tipos de indústrias, tais com a de bebidas, cosméticos e conservas, podem apresentar especificações de características físico-químicas mais restritas do que as aplicadas nas águas destinadas ao consumo humano. Nas indústrias de química fina e farmácia, entre outras, é exigido um elevado grau de pureza das águas utilizadas na limpeza de equipamentos, isto porque existem alguns processos em que a presença de outras substâncias químicas ou microorganismos não é tolerada ⁽²⁾.

² Viana, Henrique Luiz. *Águas Industriais* [Online] 28 de fevereiro de 2018. <https://pt.slideshare.net/arceariane87/aguas-industriais>.

Tendo em conta o DL nº 306/2007, o controlo de qualidade das águas destinadas ao consumo humano realiza-se de acordo com as seguintes tabelas:

Tabela 2.1.1 – Parâmetros a analisar nos controlos de rotina 1 e 2 ⁽³⁾.

Tipo de controlo	Parâmetro
Controlo de rotina 1	Escherichia coli (E. coli)
	Bactérias coliformes
	Desinfetante residual
Controlo de rotina 2	Alumínio
	Amónio
	Número de colónias a 22 °C
	Número de colónias a 37 °C
	Condutibilidade
	Clostridium perfringens, incluindo esporos
	Cor
	pH
	Ferro
	Manganês
	Nitratos
	Oxidabilidade
	Sabor
	Turvação
Cheiro	
Nitritos	

³ As tabelas 2.1.1 e 2.1.2 são provenientes do Quadro B1 do Anexo II do DL nº 306/2007.

Tabela 2.1.2 – Parâmetros a analisar no controlo de inspeção.

Tipo de controlo	Parâmetro
Controlo de inspeção	Antimónio
	Arsénio
	Benzeno
	Benzo(a)pireno
	Boro
	Bromatos
	Cádmio
	Chumbo
	Cianetos
	Cobre
	Crómio
	1,2-dicloroetano
	Dureza total
	Enterococos
	Fluoretos
	Magnésio
	Mercúrio
	Níquel
	PAH's
	Pesticidas individuais
	Pesticidas (totais)
	Selénio
	Cloretos
	Tetracloroetano e tricloroetano
	Trihalometanos
	Sódio
	Carbono orgânico total
	Sulfatos
	Cloreto de vinilo
	Epicloridrina
Acrilamida	

Ainda neste decreto, encontra-se especificado o número de amostras que devem ser recolhidas, por ano, de cada um dos parâmetros acima referenciados.

De acordo com o DL nº 23/2016, o controlo das substâncias radioativas é feito tendo em conta as seguintes regras:

- Radão: pretende-se determinar o nível e a natureza da provável exposição a este parâmetro, com origem em diferentes tipos de fontes e captações de águas subterrâneas em diferentes áreas geológicas. O controlo tem de ser feito de modo a que os parâmetros subjacentes possam ser identificados e utilizados no sentido de orientar outras ações para áreas com probabilidade de exposição elevada;

- Trítio: este controlo é realizado sempre que uma fonte antropogénica de trítio esteja presente na bacia hidrográfica e que não seja possível provar que o nível de trítio é inferior ao valor paramétrico de referência.

- Dose indicativa: este controlo é realizado sempre que esteja presente uma fonte de radioatividade artificial ou natural elevada e que não seja possível provar que o nível de dose indicativa é inferior ao valor paramétrico de referência.

No que concerne às águas de consumo humano, na AGQ Labs Portugal são aplicados dois procedimentos técnicos diferentes, um para os parâmetros físico-químicos, outro para ensaios microbiológicos.

O procedimento técnico nº 73 tem como objetivo delinear as condições em que deve ser realizada a amostragem de águas dirigidas ao consumo humano, desde como se efetua a escolha dos pontos de amostragem, como são realizadas a limpeza, desinfeção e lavagem preliminar, qual a regularidade com que deve ser feita a recolha de amostras num dado local. Refere ainda como deve ser realizada a colheita e o manuseamento de amostras, quais os cuidados a ter quando se efetuam recolhas para determinados parâmetros e como deve ser feito o controlo de qualidade das amostras recolhidas.

Um dos aspetos mais importantes associados à amostragem corresponde à preservação e manuseamento de amostras. A norma ISO 5667-3:2012 diz-nos que tipo de recipientes e preservações devem ser aplicadas consoante o parâmetro que se pretende analisar.

O procedimento técnico nº 79 diz respeito à amostragem em águas para ensaios microbiológicos, estabelecendo os protocolos a aplicar em campo aquando da recolha de amostras referentes à microbiologia, dependendo do ponto de amostragem selecionado, bem como os recipientes a utilizar, os diferentes métodos de testar a esterilidade dos frascos usados (teste que se encontra inserido no controlo de qualidade dos frascos) e como deve ser realizado o transporte e armazenamento de amostras.

Por fim, deve ainda ter-se em conta a recomendação ERSAR nº 01/2017, relativa ao procedimento a adotar na colheita de amostras de água para consumo humano em sistemas de abastecimento. Esta recomendação faz referência aos pontos mais importantes na preparação de colheitas de amostras tais como os pontos de amostragem, o material e condições de realização da colheita, a informação que deve ser fornecida pelo laboratório e que deve incluir o tipo de frascos a usar, o volume de amostra necessário, a lavagem de cada tipo de frasco, a preservação (que deve ser feita tendo em conta o parâmetro a analisar), as condições de transporte e manuseamento, entre outros. É ainda referido em pormenor como deve ser realizado o transporte de amostras e como deve ser concretizada a colheita de amostra para análise de radão.

Em seguida encontra-se descrito o procedimento de colheita de amostras em ETA's, reservatórios, redes de adução ou de distribuição, referindo o modo correto para escolher um ponto de amostragem, o que fazer no caso de haver uma descarga de amostra estagnada, como recolher amostras para análises de parâmetros físico-químicos, radioativos, microbiológicos, pH e desinfetante residual. Do mesmo modo temos a explicação para o caso de o ponto de colheita ser a torneira de um consumidor.

Por fim, descreve-se os ensaios de desinfetante residual e pH que devem ser efetuados no local, pois são testes que servem de suporte às colheitas de amostras.

2.2. Águas residuais

Em relação às águas de carácter residual, deve ser tida em conta a norma ISO 5667-10:1992, que diz respeito ao método a aplicar aquando da recolha de águas ditas residuais, domésticas ou industriais, à elaboração de programas e técnicas de amostragem em águas residuais, quer sejam efluentes brutos ou tratados.

Como foi anteriormente referido, um dos fatores mais importantes associados à amostragem consiste na preservação e manuseamento de amostras, tal como descrito na norma ISO 5667-3:2012.

O DL nº 236/98 faz a diferenciação entre os diferentes tipos de matrizes de águas, referindo quais os parâmetros a ser analisados em cada uma delas. Recorrendo ao mesmo DL, podemos distinguir e entender os diferentes tipos de águas residuais. Assim temos as águas residuais domésticas, ou seja, águas que advêm de instalações residenciais e serviços; as águas residuais industriais, isto é, todas as águas originadas por atividades, que não podem ser definidas como águas residuais domésticas ou pluviais; e por fim, temos as águas residuais urbanas, que consistem em águas residuais domésticas ou numa mistura destas com águas residuais industriais ou pluviais.

O procedimento técnico nº 74 (ou seja, a norma ISO 5667-10:1992) descreve qual o tipo de frascos que devem ser utilizados na colheita de amostras de águas residuais, bem como o tipo de equipamento a usar, automático ou manual. Em seguida explica como deve ser realizada a escolha do local de amostragem e a recolha das amostras, consoante o tipo de local definido, qual o tempo e frequência de amostragem, bem como o método a aplicar tendo em conta o tipo de amostra com que somos confrontados.

Por fim, são apresentadas as ações a desenvolver em termos de segurança, transporte, preservação e conservação de amostras, bem como o tipo de controlo de qualidade aplicada a esta matriz de água.

2.3. Águas naturais, superficiais e subterrâneas

O núcleo desta secção prende-se com as águas naturais, superficiais e subterrâneas, para as quais temos de ter em conta a norma ISO 5667-4:2016, -6:2014 e -11:2009, sendo que o procedimento técnico nº 92, procedimento aplicado em laboratório consiste numa agregação das várias partes da norma ISO 5667.

A norma ISO 5667-4:2016 é referente à amostragem realizada em lagos, naturais ou feitos pelo homem, a norma ISO 5667-6:2014 é sobre a amostragem efetuada em rios ou riachos, enquanto a norma ISO 5667-11:2009 define o procedimento para a amostragem de águas subterrâneas.

Como foi anteriormente referido, um dos fatores mais importantes associados à amostragem consiste na preservação e manuseamento de amostras, sendo que tal é descrito na norma ISO 5667-3:2012.

O procedimento técnico nº 92, como foi referido anteriormente, consiste num resumo da norma ISO 5667-4:2016, -6:2014 e -11:2009, e explica-nos o protocolo a aplicar na realização de amostragem de águas naturais superficiais doces, salinas e de águas subterrâneas, bem como o seu transporte, manuseamento e conservação.

Inicialmente temos a explicação de como deve ser efetuada a preparação do material para a realização da amostragem e de certas considerações a ter relativamente ao tipo de equipamento utilizado na recolha de amostras de origem subterrânea, como as bombas de inércia e as bombas de balão, aplicadas em furos de diâmetro reduzido. Enquanto as bombas de balão não apresentam limitações relativamente à profundidade do furo, as bombas de inércia estão limitadas a uma profundidade máxima de 60 metros. Para este tipo de amostras podem ainda ser aplicadas bombas de superfície, mas apenas no caso de ser um furo com uma profundidade de 6 a 8 metros. À semelhança das outras matrizes

de águas temos também o esclarecimento sobre como se deve escolher o local de amostragem.

O procedimento técnico continua com a explicação das técnicas que podem ser aplicadas em campo, consoante o tipo de águas que temos, quer sejam superficiais (lagos naturais, artificiais, albufeiras, rios e ribeiros) ou superficiais salinas (águas de transição, marinhas, costeiras, balneares), quer sejam subterrâneas, onde se podem aplicar diversas técnicas, dependendo do tipo de sistema (com ou sem torneira), que temos no local de amostragem.

Por fim, são apresentadas as considerações a ter em termos de segurança, transporte, preservação e conservação de amostras, bem como o tipo de controlo de qualidade aplicada a esta matriz de água.

Capítulo 3 - Validação de métodos de ensaio

Este capítulo tem como objetivo descrever os parâmetros considerados importantes aquando da validação de métodos analíticos em contexto laboratorial.

A validação tem como objetivo garantir a qualidade dos resultados analíticos, conferindo-lhes rastreabilidade, comparabilidade e confiabilidade [3].

A validação consiste na avaliação da eficiência existente na implementação de um dado método [4]. Como tal, esta deve avaliar a relação existente entre os resultados experimentais e as questões a que o método pretende responder [4].

A validação implica [4]:

- especificação dos requisitos do método;
- determinação das características do método;
- verificação de que os requisitos podem ser atendidos com o uso do método;
- declaração sobre a validade do método.

A validação de métodos analíticos desenvolvidos no laboratório é realizada após a seleção, desenvolvimento e otimização dos métodos [4].

A validação de um método interno é necessária sempre que [5, 6]:

- ocorre uma pequena modificação da técnica e/ou do equipamento em relação a uma norma existente (as alterações não originam dúvidas sobre a equivalência dos resultados);
- ocorre uma grande modificação da técnica e/ou do equipamento em relação a uma norma existente (as alterações originam dúvidas sobre a equivalência dos resultados);
- se pretende utilizar um método baseado numa técnica de ensaio conhecida, em que a sua aplicação ao ensaio pretendido é descrita em literatura científica e não existe norma de ensaio correspondente;
- se pretende utilizar um método de ensaio baseado numa técnica de ensaio conhecida, em que a sua aplicação ao ensaio pretendido não vem descrita na literatura científica;
- se pretende utilizar um método baseado em técnicas de ensaio não descritas na literatura científica.

Para que seja possível a utilização de um método novo, é necessário realizar estudos de validação, antes da sua aplicação, durante a sua implementação ou sempre que ocorra alguma alteração importante.

A validação de um processo implica o estudo de parâmetros de avaliação direta e indireta e deve incluir as partes ou alterações cuja validação não tenha sido realizada por um organismo reconhecido [6].

Um método de ensaio consiste num processo que implica várias manipulações que podem causar erros, tanto sistemáticos como aleatórios, podendo ter uma influência significativa no resultado final [7].

É imprescindível os laboratórios possuírem meios e critérios objetivos, para que possam, através da validação, garantir a utilização de métodos adequados [7].

3.1. Análise indireta

3.1.1. Especificidade/seletividade

Podemos definir a seletividade como a capacidade de um método identificar em simultâneo diferentes substâncias químicas, como, por exemplo, produtos de degradação, metabolitos, etc [7, 8].

Por outro lado, um método é específico se tiver a capacidade de diferenciar e identificar um determinado analito presente numa amostra, mesmo que existam outras substâncias e sem que estas interfiram com os resultados [7].

De modo a determinar a ocorrência de interferências, deverá ser realizado um teste de recuperação usando uma série de amostras, de igual matriz, em que o único fator que varia é a concentração do analito, mas sempre conhecidas, e dentro da gama de trabalho. As amostras devem ser analisadas em duplicado e sob condições que permitam a repetibilidade [7].

Um método de ensaio é visto como sendo específico e seletivo quando após a realização do teste de recuperação ⁽⁴⁾, se constatar que as taxas de recuperação são próximas dos 100 % [7].

A seletividade pode ser detetada através dos desvios verificados nos resultados obtidos da análise do analito, em amostras fortificadas e não fortificadas.

⁴ A explicação referente ao termo teste de recuperação está presente no subcapítulo 3.2.3.5.

3.1.2. Sensibilidade

A sensibilidade de um método pode ser definida como o quociente de alteração de uma indicação pela corresponde alteração do valor da grandeza medida ⁽⁵⁾, ou seja, é o quociente entre a resposta de um instrumento de medição e a correspondente variação do estímulo ⁽⁶⁾. Este parâmetro pode depender do valor da grandeza a medir e a variação de grandeza que se pretende medir deve ser maior que a resolução.

A sensibilidade determina a capacidade de um determinado método de identificar ligeiras diferenças de uma dada grandeza do analito. Esta é aplicada se se tem a intenção de determinar a evolução desta grandeza ao longo do tempo, quando se compara a sensibilidade de vários métodos analíticos, ou sede vários analitos [7].

Pequenas variações da concentração do analito podem ter um efeito significativo no resultado final da grandeza medida quando estamos perante métodos sensíveis. Tal critério representa a capacidade do método de criar uma variação no valor da grandeza em estudo, através de um pequeno aumento da concentração ou quantidade do analito [4].

Em termos mais práticos, a sensibilidade corresponde ao declive da curva de calibração que é obtida entre a resposta e a concentração do analito [8].

3.1.3. Limiares analíticos

Os limiares analíticos, ou seja, o limite de deteção e de quantificação, são apenas aplicados quando se verifica que o número de ensaios, para a possível determinação do limite de quantificação, é relevante [6].

Estes limites devem ser atualizados sempre que ocorrem alterações de analista, reagentes, equipamentos, ambiente, entre outros.

Nas situações em que se utiliza uma nova curva de calibração, e é necessária a aplicação da calibração linear, os limites analíticos utilizados podem corresponder à média aritmética entre os limites de deteção e de quantificação de um conjunto de curvas de calibração. Contudo, tal conceito só pode ser aplicado quando se verifica que os valores obtidos para os limites são valores constantes [4].

⁵ Definição proveniente da norma ISO/IEC 99:2007 – International vocabulary of metrology; Pág. 43

⁶ Definição proveniente Brandão, Dennis. Redes de Comunicação Industrial. [Online] 2017. [Citação: 28 de fevereiro de 2018.]

https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3983384/mod_resource/content/1/SEL0432_2017_Instrumenta%C3%A7%C3%A3o.pdf.

3.1.3.1. Limite de quantificação

Podemos definir o limite de quantificação (LQ) como sendo a menor concentração de um dado analito, que pode ser determinada com um certo grau de precisão e exatidão, tendo sempre em conta os limites estatísticos estabelecidos [7, 9].

O limite de quantificação consiste num intervalo em que é possível a diferenciação entre o sinal referente ao branco e o sinal associado à amostra, e determinar a presença do analito em estudo [2, 3]. É um parâmetro aplicado em ensaios quantitativos para amostras com um baixo nível de compostos presentes na sua matriz [8].

Após a determinação do limite de quantificação este deve ser testado de modo a verificar-se se a sua precisão e exatidão são satisfatórias. Tal pode ser feito através da passagem de um conjunto de padrões internos, com concentração similar ao limite de quantificação [7].

Este limite pode ser determinado através da aplicação de expressão, $LQ = X_0 + (10 \times \sigma_0)$, onde X_0 corresponde à média do teor medido a partir de uma série de brancos ou padrões, e σ_0 é o desvio padrão associado a X_0 , ou através da expressão, $LQ = (10 \times S_{y/x})/b$, onde b corresponde ao declive da curva de calibração e $S_{y/x}$ é o desvio padrão da curva de calibração [4, 6, 7, 10, 11].

Em alternativa, é igualmente possível determinar o limite de quantificação através de uma série de padrões ou brancos fortificados, independentes e testados sob condições de precisão intermédia, e sobre os quais irão ser realizados estudos de exatidão e precisão [4, 6, 7, 10, 11].

3.1.3.2. Limite de deteção

Podemos definir o limite de deteção (LD) como sendo a menor concentração de um dado analito, que pode ser detetado, mas que não é quantificada numa amostra, tendo sempre em conta os limites estatísticos estabelecidos [7, 8, 9]. É o ponto em que o valor medido é superior à incerteza associada a ele [8].

Consiste no início de um intervalo em que o coeficiente de variação do sinal e o erro relativo dão origem a valores razoáveis, de modo a que seja possível realizar uma avaliação quantitativa [6, 10].

No caso de se obter uma leitura inferior ao limite de deteção, tal não garante a inexistência do analito na amostra, significa apenas que este existe num valor de concentração muito baixo.

Dentro do conceito de limite de deteção é ainda importante distinguir dois tipos de erros recorrentes:

- Erro do tipo I: verifica-se a presença de um dado componente na amostra, que na realidade não existe;

- Erro do tipo II: verifica-se que o componente não está presente na amostra, quando na realidade está.

O limite de deteção pode ser determinado de duas formas diferentes: pela expressão $LD = X_0 + (k \times \sigma_0)$, onde X_0 corresponde à média do teor medido a partir de uma série de brancos ou padrões, e σ_0 é o desvio padrão associado a X_0 , pela expressão $LD = (3,3 \times S_y/x)/b$, onde b corresponde ao declive da curva de calibração e S_y/x é o desvio padrão da curva de calibração [4, 6, 7, 10, 11].

Se a lei de probabilidade de X_0 for suficientemente conhecida e gaussiana, então $k \approx 3.3$, para um nível de confiança de 99,7 %, sendo que, nesse caso, poderá ser aplicada a expressão $LD = X_0 + (3,3 \times \sigma_0)$.

A grande desvantagem deste limite é o facto de não existirem provas que possam garantir que uma concentração baixa de analito irá dar origem a um sinal distinguível de um branco [12].

3.1.4. Linearidade

A linearidade consiste na capacidade de um método em obter resultados que podem ser, direta ou indiretamente, proporcionais à concentração de um composto presente numa amostra, dentro de um dado intervalo. O método mais usado para avaliar a linearidade durante a validação é o método dos desvios dos mínimos quadrados [8, 11].

Uma alternativa ao cálculo matemático será a determinação da linearidade de forma gráfica. Tem-se em atenção a altura do sinal ou a área do pico, relativamente à concentração do analito. Uma vez que os desvios da linearidade são difíceis de identificar, é possível traçar os desvios da linha de regressão em função da concentração ou do logaritmo da concentração. Para os intervalos lineares, os desvios devem ser igualmente distribuídos entre valores positivos e negativos. Outra opção será a divisão dos dados do sinal pelas suas respetivas concentrações, produzindo respostas relativas [8].

3.1.4.1. Gama de trabalho

Podemos definir gama de trabalho como sendo o intervalo entre os níveis superior e inferior inclusive de um procedimento analítico para a qual se demonstrou que o procedimento analítico tem um nível adequado de precisão, exatidão e linearidade [8].

O intervalo é normalmente expresso nas mesmas unidades que os resultados dos ensaios (por exemplo, percentagem, partes por milhão) obtidos pelo método analítico [8].

3.1.5. Robustez

A robustez pode ser definida como a medida da confiabilidade de um dado método analítico em função de pequenas variações dos seus parâmetros [9] que podem ocorrer durante a análise de rotina, tais como mudanças de pH, temperatura, etc [13]. Um método é dito como robusto quando for quase insensível a variações que possam ocorrer durante o seu desenvolvimento [8, 9].

É possível recorrer ao teste de Youden [7] quando se pretende medir a robustez. Este teste tem a capacidade de não só medir a robustez de um método, mas também perceber a influência que as variações podem ter no resultado final, qual o tipo de influência, por excesso ou defeito, articulada a cada variação [7].

O teste de Youden corresponde à realização de uma série de ensaios sobre uma determinada amostra, tendo por base um plano de controlo de certos fatores que podem ter a capacidade de influenciar o processo. Este tipo de testes devem ser efetuados em duplicado, de modo a que seja sempre possível verificar resultados, em caso de dúvida [7].

Podemos então afirmar que, quanto maior for a robustez de um método, maior será a confiança associada à sua precisão [7].

Outra maneira de avaliar a robustez de um método é através de precisão intermédia, ou seja, fazendo variar as condições operatórias dentro do próprio laboratório [10].

3.1.6. Precisão

A precisão pode ser definida como sendo o nível de conformidade entre os resultados obtidos por meio de um método analítico, aplicado repetitivamente, sobre uma dada amostra homogênea, em condições bem definidas [9].

É possível avaliar tal conformidade com recurso a duas medidas extremas, a repetibilidade e a reprodutibilidade, e entre estas temos ainda a precisão intermédia [7].

No que toca ao tema de validação da precisão de um laboratório, é importante existir uma componente de intra-ensaio (repetibilidade) e de inter-ensaio (precisão intermédia). Estas devem ser determinadas tendo em conta a avaliação de três reproduções em três concentrações diferentes, que possam representar o intervalo de validação que se pretende alcançar (que deve incluir o limite de deteção), em três dias de análises [9].

3.1.6.1. Repetibilidade

A repetibilidade pode ser descrita como a precisão associada a um dado método de ensaio aplicado sob condições idênticas, ou seja, condições constantes sobre a mesma amostra, sendo estas, o laboratório, o analista, o equipamento, o tipo de reagentes e pequenos intervalos de tempo [7, 8, 13].

O limite de repetibilidade (r) pode ser descrito como o valor abaixo do qual se deve encontrar a diferença entre dois resultados de um ensaio (X_i, X_{i-1}), $|x_i - x_{i-1}| \leq r$, realizado nas condições anteriormente referidas. Este limite r é definido pela equação $r = t \cdot \sqrt{2} \cdot S_n = 1,96 \cdot \sqrt{2} \cdot S_n$, onde S_n representa o desvio padrão da repetibilidade.

Podemos determinar a repetibilidade através de um ensaio interlaboratorial ou intralaboratorial. Quando se pretender calcular a repetibilidade usando um ensaio intralaboratorial, as análises são realizadas sob a mesma amostra ($n \geq 10$) ou padrões (aplicando condições de repetibilidade). Se quisermos usar um ensaio interlaboratorial, o número de medições, em cada concentração considerada poderá ser inferior a $n \geq 2$ [7].

O coeficiente de variação de repetibilidade (CV_r), para cada concentração considerada, é dado por $CV_r = \frac{S_{ri}}{\bar{x}} * 100$, onde CV_r representa a divisão entre o desvio padrão de repetibilidade e a média dos valores considerados para a concentração [7].

3.1.6.2. Reprodutibilidade

A reprodutibilidade pode ser descrita como sendo a precisão que se encontra relacionada com um método, cujos ensaios são realizados sob condições de ensaio diferentes, mantendo o mesmo método e amostra, mas variando outras circunstâncias, como o laboratório, os operadores, os equipamentos e a época [7, 8].

O limite de reprodutibilidade (R) corresponde ao valor abaixo do qual se deve situar, (com uma probabilidade específica de cerca de 95 %), a diferença entre dois resultados de ensaio, obtidos sob as condições anteriormente referidas.

A reprodutibilidade pode ser determinada através da realização de ensaios interlaboratoriais. O valor da variância associada à reprodutibilidade é determinado através da expressão $S_{Ri}^2 = S_{Li}^2 + S_{ri}^2$, onde a variância da reprodutibilidade corresponde a S_{Ri}^2 , a variância interlaboratorial (erros sistematicos) é representada por S_{Li}^2 e a variância da reprodutibilidade é apresentada como S_{ri}^2 .

Para se realizar o cálculo da repetibilidade, mas com um nível de certeza de 95 %, aplica-se a expressão $r = t \cdot \sqrt{2} \cdot S_{Ri} = 1,96 \cdot \sqrt{2} \cdot S_{Ri}$, onde Ri representa o desvio padrão da reprodutibilidade.

O coeficiente de variação de reprodutibilidade (CV_R), é dado pela equação $CV_R = \frac{S_{RI}}{\bar{x}} * 100$, onde CV_R representa a divisão entre o desvio padrão de repetibilidade e a média dos valores considerados para a concentração [7].

3.1.6.3. Precisão intermédia

A precisão intermédia pode ser descrita como sendo a precisão determinada sob a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões aplicando o mesmo método de ensaio, podendo realizar-se no mesmo ou em diferentes laboratórios, variando parâmetros, tais como, os analistas, os equipamentos, as épocas, e realizando, ou não a verificação da calibração [7, 8, 13].

Este parâmetro pode ser determinado de forma intralaboratorial. São então realizadas diversas medições em duplicado, ou não, de uma dada amostra, sob condições previamente definidas. Em seguida, o mesmo processo é realizado sob outras amostras, variando o intervalo de concentrações utilizadas. Este consiste numa função que representa o intervalo de concentrações definido para o ensaio [7].

A precisão intermédia pode ser determinada de duas maneiras diferentes:

- através de cartas de controlo de amplitudes que podem ser aplicadas em réplicas, duplicados e padrões;

- através da expressão $S_i = \sqrt{\frac{1}{t(n-1)} \sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2}$, onde S_i corresponde ao desvio padrão de precisão intermédia, t corresponde ao número de amostras a analisar, n corresponde ao número de ensaios realizadas a cada amostra, j consiste no número da amostra que está a ser analisada, k consiste no número do resultado obtido para a amostra j , y_{jk} representa o resultado individual para a amostra j e \bar{y}_j representa a média aritmética dos resultados da amostra j .

Assim sendo, a precisão intermédia é determinada através da junção de t valores de n ensaios de amostras, ou mesmo padrões, e é fundamentada pela dispersão entre ensaios [7].

3.2. *Análise direta*

3.2.1. *Exatidão*

A exatidão pode ser definida como sendo a conformidade entre o valor dado como verdadeiro, ou esperado, e o valor resultante da medição [8, 9,14]. Este parâmetro consiste numa agregação entre os componentes de erros aleatórios e os componentes de erros sistemáticos [7].

Os processos usados para determinar a exatidão de um método são, entre outros:

- Materiais de referência certificados;
- Ensaio interlaboratoriais;
- Testes comparativos;
- Ensaio fortificados [8, 10].

Podemos dizer que a exatidão corresponde à comparação entre os valores obtidos pelo método que se pretende validar com os obtidos, na mesma amostra, por um outro método validado. Posteriormente, é calculada a diferença entre ambos os valores. O valor obtido será comparado com o valor que seria esperado obter: o valor zero [4, 8]. É, então, estabelecido o nível de confiança tendo em consideração o intervalo de concentração.

3.2.2. *Controlo de qualidade externo*

Dentro do controlo de qualidade externo temos inseridas as seguintes ações, que permitem a comparabilidade de resultados [6]:

- a utilização dos materiais de referência certificados ou padrões equivalentes;
- a realização de ensaios interlaboratoriais, como ,por exemplo, aptidão.

Quando se define o número de vezes a aplicar tais ações, deve ser tida em conta a complexidade e dificuldade das análises, a sua frequência e o nível de confiança exigido pelos resultados. Assim sendo, deve-se agrupar a frequência de realização de ensaios interlaboratoriais com a aplicação dos materiais de referência certificados [6].

3.2.2.1. Materiais de referência certificados

Um material de referência certificado tem associado um valor de concentração, ou outra grandeza, para cada parâmetro e uma incerteza. Estes materiais têm como objetivo avaliar o desempenho dos laboratórios [7] e controlar a exatidão dos ensaios realizados [6]. O valor obtido através destes deve ser comparado com um valor certificado, de modo a que seja possível a determinação do erro e da exatidão da análise [7].

No caso de se verificar que o valor obtido não se encontra dentro do intervalo de incerteza definido para o valor certificado, deve-se tentar identificar o motivo pelo qual ocorreu tal desvio e eliminá-lo [7].

Os materiais de referência certificados podem ser usados para avaliar um método padronizado que esteja a ser aplicado pela primeira vez no laboratório ou por um novo analista [15].

Os materiais de referência certificados podem ser:

- Substâncias puras ou soluções que irão ser utilizadas para calibração e/ou identificação;
- Materiais de matriz de referência, que representam a matriz que está a ser analisada pelo analista e que possui um conteúdo certificado;
- Materiais de matriz de composição conhecida para a calibração de um determinado tipo de instrumentos;
- Materiais de referência metodologicamente definidos para parâmetros como cinzas, escórias, pesticidas, etc.

De modo a que estes materiais possam realizar a sua função dentro de um laboratório, é necessário que sejam o mais semelhantes possível à amostra desconhecida [15].

É possível avaliar os resultados obtidos a partir da análise do material de referência certificado, através dos seguintes métodos:

- Erro Relativo (componente de erros sistemáticos):

$$Er = \frac{(X_{lab} - X_v)}{X_v} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.2.2.1.1})$$

onde X_{lab} corresponde ao valor obtido experimentalmente e X_v corresponde ao valor aceite como verdadeiro.

- Teste de Hipótese (teste t):

$$t = \frac{(X_{lab} - X_v) \times \sqrt{N}}{S_{X_{lab}}} \quad (\text{Eq. 3.2.2.1.2})$$

onde X_{lab} corresponde à média dos valores experimentais obtidos na avaliação do material de referência certificado, N corresponde ao número de amostras ensaiadas e $S_{X_{lab}}$ corresponde ao desvio padrão associado à média dos valores do laboratório [7].

Tem-se em conta, como critério de aceitação:

- $|t| \geq t_{\text{tabelado}}$, o ensaio é visto como satisfatório, uma vez que não ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos;
- $|t| < t_{\text{tabelado}}$, o ensaio é visto como não satisfatório, uma vez que ficou estatisticamente evidenciada a existência de erros sistemáticos.
- Fator de Desempenho (função da unidade de desvio aceite):

$$Z = \frac{(X_{lab} - X_v)}{S} \quad (\text{Eq. 3.2.2.1.3})$$

Onde X_{lab} consiste no valor obtido pelo laboratório, X_v consiste no valor aceite como verdadeiro e S consiste na unidade de desvio. A avaliação pode ser feita tendo em conta a seguinte escala:

- $|Z| \leq 2$: satisfatório;
- $2 < |Z| \leq 3$: questionável;
- $|Z| > 3$: incorreto.

→ Erro Normalizado:

$$En = \frac{(X_{lab} - X_v)}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (\text{Eq. 3.2.2.1.4})$$

Onde U_{ref} representa a incerteza associada ao valor verdadeiro. No caso de se verificar que $|En| \leq 1$, então significa que U_{lab} está bem estimada [7].

3.2.2.2. *Ensaaios interlaboratoriais*

Este tipo de ação permite que um laboratório evolua de forma gradual, uma vez que faz com que se trabalhe com diferentes amostras e cujo valor dito como verdadeiro não é conhecido, dando assim origem a novos desafios [6].

Existem vários tipos de ensaios interlaboratoriais, entre os quais [7] de aptidão, exatidão e normalização.

Os laboratórios devem realizar de forma regular ensaios de aptidão, que têm como propósito avaliar a conduta dos laboratórios. Participar em ensaios de certificação ou de normalização contribui com informação e experiência importantes [6].

Para ambas as ações, quer os materiais de referência certificados quer os ensaios interlaboratoriais, devem ser realizadas análises de amostras simulando amostras vulgares, sendo que a preferência de uma relativamente à outra depende da semelhança ou com a matriz das amostras, ou com os padrões de calibração.

O laboratório deve ainda analisar os resultados do seu desempenho através:

- da avaliação dos desvios tendo em conta critérios adequados;
- do diagnóstico e identificação das causas dos desvios inaceitáveis;
- da definição e implementação de ações corretivas com posterior confirmação da sua eficácia [6].

No caso de não existirem nem os materiais de referência certificados nem os ensaios interlaboratoriais, devem ser aplicadas alternativas para verificar a exatidão e a comparabilidade dos resultados com outros laboratórios, com recurso a:

- padrões internacionais ou nacionais reconhecidos;
- comparações com métodos de referência.

3.2.2.3. *Testes comparativos*

A aplicação de testes comparativos tem como objetivo permitir a comparação dos resultados obtidos por um dado método com os resultados obtidos através de um método de referência. Pretende-se determinar a proximidade existente entre os seus resultados, ou seja, determinar a exatidão do método interno, em relação ao método de referência [7].

Podemos comparar tais resultados a partir de diversas técnicas, tais como:

- Testes de hipóteses:

Erros do tipo I e II:

Quando se rejeita uma hipótese que deveria ser aceite, estamos perante um erro do tipo I, e quando se aceita uma hipótese que deveria ser rejeitada, estamos perante um erro do tipo II [7].

A validade que se encontra associada aos testes de hipóteses implica que estes sejam projetados de modo a que sejam minimizados estes dois tipos de erros. A única forma de diminuir estes erros é através do aumento do tamanho da amostra [7].

- Teste t das médias:

Este teste faz a comparação entre dois valores de t, o t experimental (t_{exp}) e o t tabelado (t_{tab}), onde se considera como critério de aceitação [7]:

$|t_{exp}| \leq t_{tab}$, ou seja, os resultados oriundos dos dois métodos não apresentam desvios significativos.

- Teste t das diferenças (amostras emparelhadas):

Este teste faz a comparação entre dois métodos aplicados sobre amostras iguais ou idênticas dentro do mesmo intervalo de concentração, uma vez que se tem em conta que erros sistemáticos e aleatórios são independentes da concentração [7].

O teste t impõe que o número de ensaios seja igual para ambos os métodos, porque todo o estudo é realizado à volta das diferenças entre os resultados obtidos pelos dois métodos.

Tal como o anterior, este teste compara dois valores de t, o t experimental (t_{exp}) e o t tabelado (t_{tab}), e considera-se como critério de aceitação [7]:

$|t_{exp}| \leq t_{tab}$, ou seja, os resultados oriundos dos dois métodos não apresentam desvios significativos.

- Teste de regressão linear entre dois métodos de ensaio:

Este teste é aplicado quando se deseja comparar dois métodos que possuem grandes intervalos de concentração, ou quando se pretende validar um método em toda a sua gama de trabalho.

A conformidade entre resultados obtidos por ambos os métodos pode ser avaliada através da seguinte equação:

$$\text{Método 1} = b \cdot \text{Método 2} + a \quad (\text{Eq. 3.2.2.3.1})$$

Onde a corresponde à ordenada na origem e b ao declive.

3.2.3. *Controlo de qualidade interno*

Todos os laboratórios devem ter definido um sistema de controlo de qualidade interno dos seus resultados, podendo recorrer às seguintes opções:

- materiais de referência internos;
- técnicas complementares de controlo de qualidade de resultados;
- tratamento estatístico de dados (por exemplo, cartas de controlo).

Como técnicas complementares de controlo de qualidade de resultados pode ser utilizada uma das seguintes opções:

- análise de brancos em paralelo com as amostras;
- uso de análises em replicado;
- repetição de análises anteriormente efetuadas;
- ensaios de recuperação e fortificação de amostras;
- uso do método de adição do padrão;
- comparação de resultados obtidos a partir de diferentes técnicas analíticas;
- correlação de resultados de características diferentes da mesma amostra [6].

O controlo de qualidade interno consiste em, pelo menos, 5% do volume das amostras e deve conter todas as séries analíticas.

Quando as análises implicam a realização de processos de digestão, devem ser efetuados brancos e padrões de controlo digeridos, com uma dada frequência. As retas/

curvas de calibração devem ainda ser preparadas tendo em conta soluções-padrão não tratadas.

A utilização de cartas de controlo deve ser feita de modo a apresentar os resultados de forma fácil, simples e eficiente. Nestas cartas podem ser registados os valores resultantes da análise de materiais de referência internos, brancos, padrões de calibração, repetição de amostras, desvio entre duplicados, recuperação de adições e dados de parâmetros instrumentais ou de calibração.

3.2.3.1. Controlo de brancos

É importante para metodologias com risco de contaminação e presentes na gama baixa de concentrações a realização do controlo de qualidade através da análise de brancos. Tal é independente do conhecimento, ou não, das amostras, e deve ser reforçada no caso de mudanças de reagente, materiais de lavagem, etc. É ainda importante referenciar a necessidade de verificar de forma periódica o limite de quantificação, cuja frequência deve aumentar com a proximidade da gama baixa, a probabilidade de contaminações e a instabilidade do sinal de fundo [6].

3.2.3.2. Fortificação de amostras e realização de ensaios de recuperação

A fortificação de amostras consiste na adição do parâmetro de interesse ou na adição de um interferente, dependendo do objetivo que se pretende controlar (perdas ou contaminações, ou despistar interferentes). Esta técnica de controlo de qualidade é importante em amostras desconhecidas e nestas devem ser considerados diferentes tipos de matriz e/ou complexidade.

O método de adição de padrão deve ser aplicado quando se pretende determinar a presença de interferências de matriz.

Em termos de frequência de realização, no caso de termos amostras conhecidas, esta deve ser inferior às amostras desconhecidas para confirmar a não ocorrência de alterações. No entanto, se forem amostras conhecidas, mas abaixo do limite de quantificação, a frequência pode ser ainda menor, devendo realizar-se um controlo anual que represente as diferentes matrizes que analisa [6].

Em métodos em que se verifique a indução de perdas ou contaminações, devem ser efetuados ensaios de recuperação na matriz a analisar, junto ao limite de quantificação, de forma regular [6].

3.2.3.3. Realização de réplicas

Consideram-se réplicas a realização de ensaios sobre duas ou mais tomas da mesma amostra em separado ao longo de todo o procedimento, o que não deve ser confundido com a realização de várias medições sob a mesma toma.

No caso de termos amostras desconhecidas, as técnicas de controlo de qualidade internas devem ser realizadas com uma frequência não superior a 5 %. No caso de amostras conhecidas, estas devem ser realizadas de forma regular, podendo ser realizadas com uma frequência inferior à das amostras desconhecidas. As amostras conhecidas são as que possuem um historial de ensaios realizados em laboratório, e que sejam considerados representativos.

Se forem amostras conhecidas, mas regularmente abaixo do limite de quantificação, a frequência pode ser ainda menor, mas deve haver um controlo anual que represente as diferentes matrizes que analisa [6].

3.2.3.4. Materiais de referência internos

Um dado material pode ser considerado como material de referência interno se:

- for estável a médio/longo prazo, permitindo não apenas a comparação de lotes de materiais de referência internos novos com antigos mas também a avaliação contínua da variabilidade de resultados ao longo do tempo;
- a homogeneidade de cada um dos lotes de materiais de referência internos analisados for igual ou superior à precisão exigida aos resultados;
- o valor de referência do material de referência interno for atribuído segundo certas precauções que garantam a sua exatidão.

Podem ainda ser aplicadas amostras de controlo, padrões de matriz ajustada com a das amostras, padrões semelhantes e/ou remanescentes de amostras de ensaios interlaboratoriais, como sendo materiais de referência internos. Estes permitem o controlo da exatidão e da precisão ao longo do tempo [6].

Deve existir um aumento da aplicação de materiais de referência internos quando não existem materiais de referência certificados ou ensaios interlaboratoriais disponíveis, ou quando não forem usados outros meios de controlo da precisão a médio/longo prazo.

3.2.3.5. Testes de recuperação

A recuperação tem a capacidade de medir qual a tendência total de um método analítico, ou seja, determinar a sua veracidade. Tem como objetivo principal corrigir o resultado da análise dos erros sistemáticos provenientes da extração ou digestão e das perdas que advêm das etapas que constituem o método, efetuadas até à leitura da resposta, tais como limpeza, diluições, secagem, etc [3].

Para que seja possível a determinação da recuperação deve analisar-se 6 réplicas de um material de referência certificado ou de uma amostra branca, tanto antes como após a fortificação com os padrões de calibração (no mínimo em três níveis de concentração).

Quando são utilizadas amostras de matriz branca fortificadas, o fator de recuperação pode ser calculado da seguinte maneira:

$$f_{rec} = \frac{C_f - C_{nf}}{C_{ad}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.2.3.5.1})$$

Onde C_f corresponde à concentração da amostra de matriz branca após a fortificação, C_{nf} corresponde à concentração presente na amostra de matriz branca não fortificada e C_{ad} corresponde à concentração do analito puro que fora adicionado à matriz branca [6].

Quando são utilizados materiais de referência certificados, o fator de recuperação pode ser calculado da seguinte maneira:

$$f_{rec,MRC} = \frac{C_{med}}{C_{MRC}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.2.3.5.2})$$

Onde C_{med} consiste na concentração medida da análise do MRC e C_{MRC} consiste na concentração declarada no certificado do MRC.

Dependendo da decisão tomada, em utilizar amostras brancas fortificadas ou MRC, assim varia a forma de determinar a correção de recuperação [6]:

$$C_{rec} = C_{nf} + C_{ad} - C_f \quad (\text{Eq. 3.2.3.5.3})$$

$$C_{rec,MRC} = C_{MRC} - C_{med} \quad (\text{Eq. 3.2.3.5.4})$$

Capítulo 4 - Materiais e métodos

4.1. Análises laboratoriais

A informação em seguida apresentada foi providenciada pelo laboratório onde foi realizado o estágio, através dos protocolos técnicos implementados.

4.1.1. Carência química de oxigênio

Durante a fase inicial de integração, um dos parâmetros medidos nas amostras de águas superficiais, residuais ou subterrâneas consiste na carência química de oxigênio. Este parâmetro químico pode ser definido como a quantidade de matéria orgânica, presente numa amostra líquida, suscetível de sofrer oxidação, através de meios químicos.

O processo de determinação de CQO consiste na medição da quantidade de dicromato de potássio, que reage com a amostra, em determinadas condições.

Este método é aplicado em amostras que possuam uma concentração de CQO entre os valores 30 e os 700 mg/L. Contudo para a obtenção de resultados mais precisos, deve ser tido em conta o intervalo entre 300 e os 600 mg/L. Quando a amostra detém uma concentração muito elevada de CQO, deve ser realizada uma diluição.

Outro fator a ter em conta corresponde à concentração de cloretos, uma vez que esta não deverá ultrapassar os 1000 mg/L; para amostras com valores inferiores, aquela pode ser utilizada sem qualquer tipo de pré-tratamento. No entanto, caso se verifique a precipitação de cloreto de prata, a amostra deve ser diluída de modo a tentar enquadrar o valor dentro da concentração limite associada ao método.

Existem alguns compostos para os quais o processo não é suficiente, uma vez que as substâncias hidrófobas voláteis podem evaporar, evitando a oxidação.

Por outro lado, os compostos inorgânicos que são oxidados nas condições da reação são, por exemplo:

- ião brometo e iodeto;
- alguns compostos sulfurados;
- ião nitrito;
- alguns compostos metálicos.

4.1.1.1. Manipulação e preservação de amostras

Primeiramente, a amostra é colocada num recipiente de vidro ou de polietileno, no caso de ser necessário congelá-la. Se for utilizado o recipiente de vidro, a amostra deve ser mantida a pH entre 1 e 2, com o auxílio de H₂SO₄ de 4M, ou refrigerada a – 20 °C. Neste último caso, podemos conservar a amostra entre 1 a 6 meses.

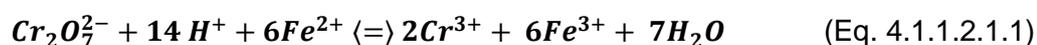
A amostra deve ser homogeneizada, se necessário, liquefazendo os sólidos existentes. É necessário ter em conta que os ensaios devem ter sempre um volume de 10 mL, aquando da possível realização de diluições.

Ao concretizar-se a lavagem do equipamento destinado à digestão das amostras, é de extrema importância lembrar a não utilização de detergentes.

4.1.1.2. Resultados

4.1.1.2.1. Determinação da concentração de solução de sulfato de ferro (II) e amónio

Em soluções fortemente ácidas ocorre a redução do crómio (VI) em crómio (III), como se pode ver pela seguinte reação:



A determinação de Fe^{2+} corresponde, direta ou indiretamente, à aplicação mais importante do dicromato como titulante redox. Como alguns redutores reagem de forma lenta deve ser adicionado um excesso de dicromato, sendo que este deve ser titulado usando uma solução com iões Fe^{2+} , como é o caso da solução de sulfato de ferro (II) e amónio.

Antes de se poder calcular a carência química de oxigénio tem de se determinar a concentração da solução de sulfato de ferro (II) e amónio, C, que funciona como titulante durante a realização da titulação da amostra, após a sua digestão.

A concentração C é dada pela seguinte expressão:

$$C = \frac{V_A \times 6 \times m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times \text{Pur}}{V_B \times M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times V_x} \quad (\text{Eq. 4.1.1.2.1.2})$$

onde V_A corresponde ao volume, em L, da solução de referência de dicromato de potássio gasto na padronização; V_B é o volume, em L, da solução de sulfato de ferro (II) e amónio gasto durante a padronização; V_x , o volume, em L, do balão de diluição da solução de referência de dicromato de potássio de uma dada concentração; Pur é a pureza do dicromato de potássio; $m_{K_2Cr_2O_7}$ é a massa, em g, de dicromato de potássio que deve ser utilizada na preparação da solução de referência de dicromato de potássio e $M(K_2Cr_2O_7)$ corresponde à massa molecular, em g/mol do dicromato de potássio.

Se se verificar uma diferença superior a 5 % entre o valor da concentração do sulfato de ferro e amónio experimental e o esperado, deve-se avaliar o processo de preparação e de aferição.

4.1.1.2.2. Determinação da carência química de oxigénio

A carência química de oxigénio é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{8000 c (V_1 - V_2)}{V_0}$$

(Eq. 4.1.1.2.2.1)

Onde c (mol/L) é a concentração da solução de sulfato de ferro (II) e amónio, V_0 (mL) é o volume da amostra para o ensaio antes da diluição (apenas quando necessário), V_1 (mL) é o volume da solução de sulfato de ferro (II) e amónio usado no ensaio em branco, e V_2 (mL) é o volume da solução de sulfato de ferro (II) e amónio utilizado na determinação.

Quando os resultados apresentam valores inferiores a 30 mg/L, devem ser apresentados como “ <30 mg/L”.

4.1.2. Sólidos dissolvidos totais

O processo de determinação da presença de sólidos dissolvidos implica a filtração de uma amostra líquida, homogénea, através da utilização de um filtro de fibra de vidro. Posteriormente à realização da filtração, a amostra é colocada num copo, seguindo para a estufa onde é submetida a uma temperatura de 180 °C.

O aumento verificado do peso do copo, relativamente ao inicialmente pesado, corresponde aos sólidos dissolvidos totais.

4.1.2.1. Manipulação e preservação de amostras

Quando se manipulam as amostras a analisar, devem ser utilizados frascos de vidro ou de plástico, com o intuito de evitar a aderência das partículas em suspensão ao recipiente. Para se preservar a amostra, esta deve ser mantida a 4 °C, por um período nunca superior a 24 horas até à realização da análise. Contudo, no momento da análise deverá estar à temperatura ambiente.

4.1.2.2. Resultados

O resultado da determinação de sólidos dissolvidos totais é expresso em mg/L, através da seguinte fórmula:

$$\text{Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{Volume da amostra em mL}} \quad (\text{Eq. 4.1.2.2.1})$$

Onde:

A = massa de resíduo seco em mg + massa do gobelé em mg

B = massa do gobelé em mg

4.1.3. Carência bioquímica de oxigénio (método de Winkler)

O método de Winkler ⁽⁷⁾ permite determinar a quantidade de oxigénio molecular consumido num determinado tempo de incubação durante a ocorrência da degradação bioquímica da matéria orgânica e o oxigénio que é igualmente consumido durante a oxidação de substâncias inorgânicas. Pode ainda determinar a quantidade de oxigénio consumido durante a oxidação das formas reduzidas de azoto, mas apenas no caso de não ser adicionado nenhum inibidor.

Este tipo de ensaios é realizado no escuro com o intuito de reduzir o crescimento de algas que possam interferir no processo. Quando o tempo de incubação é de cinco dias, designa-se o processo de CBO₅.

Uma vez que a determinação do CBO₅ dá origem a valores obtidos através de ações químicas e bioquímicas, estes não possuem o mesmo rigor que os resultados originados

⁷ Este procedimento pode ser encontrado no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” - 5210 C, edited by Andrew D. Eaton, Lenore S. Clesceri, Eugene W. Rice e Arnold E. Greenberg, Washington, DC.

por um método químico, como é o caso do CQO. No entanto, ambos providenciam informação que permite avaliar a qualidade da água em estudo.

O limite de quantificação depende do oxigénio dissolvido inicial, da diminuição do volume da solução e do oxigénio residual, pois este pode variar de amostra para amostra. O limite de deteção superior é definido tendo em conta o valor máximo de oxigénio dissolvido inicial (7-9 mg/L) e o oxigénio dissolvido residual mínimo de 1 mg/L. O limite de deteção inferior é de 2 mg/L, correspondendo ao valor mínimo a consumir.

4.1.3.1. Manipulação e preservação de amostras

Devido à rápida degradação das amostras referentes ao processo de determinação da carência bioquímica de oxigénio, é necessário que as amostras sejam analisadas imediatamente após a sua recolha, caso não o sejam deverão ser congeladas.

4.1.3.2. Interferências

A presença de substâncias tóxicas pode provocar a inibição da oxidação bioquímica, sendo que a existência de algas ou microorganismos pode provocar o surgimento de valores elevados.

4.1.3.3. Resultados

4.1.3.3.1. Cálculos

São apenas considerados como resultados válidos os frascos em que se verifica uma diferença de 2,0 mg/L entre o oxigénio inicial e final e em que o valor de oxigénio dissolvido final é de 1 mg/L. Só com esta diferença é possível quantificar, uma vez que, se for inferior a 1 mg/L, pode não ser suficiente para oxidar a matéria orgânica presente.

A sementeira consiste numa mistura contendo um grande número de bactérias saprófitas e outros organismos que oxidam a matéria orgânica. Adicionalmente contém certas bactérias autotróficas que oxidam a matéria que não apresenta o elemento de carbono na sua constituição.

Podemos calcular a carência bioquímica de oxigénio através das expressões $CBO_5 (mg O_2/L) = (D_1 - D_2)$ e $CBO_5 (mg O_2/L) = \left[(D_1 - D_2) - \frac{V_s}{V_d} (B_1 - B_2) \right] \times \frac{1000}{1000 - V_s}$, sem e com sementeira, respetivamente, representando D_1 e D_2 , a quantidade de oxigénio dissolvido inicial e final, B_1 e B_2 , a quantidade de oxigénio dissolvido do controlo da sementeira antes e após a sua incubação. Por fim, V_s representa o volume

de sementeira por litro de amostra e V_d representa o volume de sementeira por litro de amostra de branco.

4.1.4. Carência bioquímica de oxigénio (método respirométrico)

O objetivo deste método consiste na determinação da quantidade de oxigénio molecular que é consumido durante o período de incubação (5 dias), na degradação bioquímica da matéria orgânica, bem como do oxigénio que é consumido durante a oxidação de substâncias inorgânicas, como os sulfitos e o ião ferroso. Este método tem ainda a capacidade de medir a quantidade de oxigénio que é consumida durante a oxidação das formas reduzidas de azoto, mas apenas nas situações em que não se adiciona um inibidor.

Cada ensaio é realizado com várias tomas da mesma amostra, às quais é adicionada sementeira, mantendo um pH entre 6,5 e 7,5. As amostras são colocadas dentro de uma incubadora, protegidas da luz, de modo a minimizar o crescimento de algas que possam interferir com o ensaio.

É, então, utilizado um equipamento que tem a capacidade de registar e armazenar os valores de pressão negativa que se criam nos frascos. Ocorre o consumo simultâneo da matéria orgânica e do oxigénio pelos microorganismos presentes nas amostras. Há a libertação de CO_2 , que é posteriormente absorvido pelas pastilhas de NaOH que se encontram na parte interior da tampa dos frascos. Se se colocar o volume adequado à concentração da amostra e ao tamanho dos frascos, a quantidade armazenada de oxigénio é suficiente para que a sua diminuição seja detetada. Posteriormente, o valor da pressão é transformado num valor que nos providencia a CBO_5 , em mg/L.

Este método pode ser aplicado a todas as amostras que apresentem uma CBO inferior a 5000 mg/L. No caso de apresentarem valores superiores, é necessário que estas sejam previamente diluídas.

A capacidade de interferência das formas reduzidas de azoto no método de CBO_5 depende da concentração e do tipo de microorganismos presentes na amostra, que consigam realizar esta oxidação. No entanto, estes não se encontram presentes em águas naturais ou efluentes de tratamento primário, mas sim em efluentes de tratamento secundário. Por isso mesmo, deve-se adicionar inibidor de nitrificação às amostras oriundas de tratamentos secundários, ou às amostras a que se adicionou sementeira proveniente de um tratamento secundário.

Tendo em conta que os resultados obtidos com este método surgem de ocorrência de ações químicas e bioquímicas, estes não têm um carácter rigoroso como os processos em que os seus resultados advêm de um método químico, como o CQO.

No caso de não ser utilizado o inibidor na determinação do CBO_5 , iremos verificar a ocorrência da oxidação das formas reduzidas de azoto, sendo que esta oxidação corresponde a um interferente da CBO_5 . Consequentemente, o resultado obtido corresponde à soma do oxigénio consumido na oxidação da matéria orgânica com o consumo de oxigénio na oxidação das formas reduzidas de azoto.

4.1.4.1. Manipulação e preservação de amostras

A realização do método de CBO_5 deve ser feito num período de 24 horas, e, nos casos em que tal não é possível, deve-se armazenar as amostras a analisar a temperaturas próximas da congelação, 1 a 5 °C. A amostra deve ter 1000 mL e pode ser recolhida para um frasco de vidro ou de plástico, totalmente cheio, de modo evitar a presença de ar.

Segundo a norma ISO 5667-3:2012, as amostras podem ser conservadas durante um mês a uma temperatura inferior a -18 °C. Assim sendo, a amostra deve ser recolhida num frasco de plástico, sem ar.

Para as amostras compostas, as frações que são recolhidas devem ser mantidas a uma temperatura baixa e o tempo de recolha começa a contar a partir da última fração. Estas amostras devem encontrar-se a 20 ± 3 °C antes de serem analisadas.

4.1.4.2. Interferências

A presença de gases, que não o CO_2 , pode provocar alterações em termos de volume ou pressão e afetar as medidas. A não completa absorção de CO_2 pode traduzir-se em erros nas medidas, se as quantidades do absorvente alcalino não forem as corretas. As variações de temperatura ou falhas no sistema de agitação também podem provocar alterações nas medidas.

4.1.4.3. Cálculo do CBO_5

O teor de CBO_5 , em $mg\ O_2/L$ é determinado aplicando a seguinte expressão:

$$CBO_5 = \frac{F \times \text{Valor}_{5^\circ \text{dia}} \times (V_{\text{amostra}} + V_{\text{água de diluição}})}{V_{\text{amostra na diluição}}} - CBO_{5\text{Branco}} \quad (\text{E.q. 4.1.4.3.1})$$

Onde,

F – Fator de diluição da tabela

Valor_{5ºdia} – valor lido na cabeça *Oxitop* no 5º dia

4.1.5. Sólidos suspensos totais

Este método consiste na determinação dos sólidos suspensos totais em diferentes matrizes de águas, naturais e residuais, efetuada com recurso ao método de filtração.

Neste tipo de análise, há que ter atenção ao facto de a quantidade de sólidos em suspensão ser afetado pelo tempo de armazenamento, transporte, valor de pH, etc. O limite de volume das amostras é de 25 a 1000 mL. No entanto, não se deve obter um resíduo no filtro superior a 200 mg, de modo a prevenir a ocorrência de retenção de água.

Em termos de limite de deteção foi apenas estabelecido um limite de deteção inferior de 2 mg/L.

Certas amostras podem apresentar óleos sobrenadantes ou outros líquidos imiscíveis, que devem ser eliminados através da lavagem com etanol e hexano, antes dos filtros serem colocados a 105 °C. As amostras que exibirem mais do que 1000 mg/L de sólidos dissolvidos implicam lavagens complementares do filtro e menores volumes de amostra.

4.1.5.1. Amostragem e preservação das amostras

No que diz respeito à recolha de amostras para a determinação dos sólidos suspensos totais, estas devem ser colhidas em frascos de plástico, de modo a facilitar a sua visualização. Os frascos não devem ser completamente cheios para que seja possível uma homogeneização eficiente da amostra.

As amostras devem ser analisadas num período de 4 horas desde o momento em que são recolhidas, e, no caso de tal não ser possível, devem ser armazenadas a uma temperatura entre os 1 °C e 5 °C, sem qualquer tipo de aditivo.

Os resultados obtidos a partir de amostras armazenadas por um período superior a 48 horas devem ser considerados com precaução.

4.1.5.2. Cálculos e resultados

O teor de sólidos em suspensão é calculado com recurso à seguinte expressão:

$$\text{Teor de Sólidos em Suspensão} = \frac{1000 \times (b-a)}{V} \text{ mg/L} \quad (\text{Eq. 4.1.5.2.1})$$

representando **a** a massa do filtro antes da filtração da amostra, em mg; **b** a massa do filtro após a filtração da amostra, em mg e **V** o volume da amostra, em mL.

Tendo em conta a Norma EN 872, os resultados inferiores a 2 mg/L são apresentados como “inferiores a 2 mg/L”, e os restantes devem apresentar dois algarismos significativos.

Capítulo 5 - Controlo de qualidade

O presente capítulo encontra-se dividido em duas secções importantes: o controlo de qualidade interno e externo. O controlo de qualidade interno e externo pode ser feito de formas diferentes dependendo dos parâmetros pretendidos, físico-químicos ou microbiológicos.

Qualquer laboratório que realize recolha de amostras necessita de ter implementados protocolos que permitam a garantia de resultados confiáveis, quer seja através de brancos ou de verificação dos frascos utilizados.

No que diz respeito aos parâmetros físico-químicos, podemos guiar-nos pela ISO 5667-14:2014 que se debruça sobre a garantia de qualidade e o controlo de qualidade na amostragem ambiental de águas e seu manuseamento.

Relativamente aos parâmetros microbiológicos, a ISO 19458:2006 pode ser utilizada como referência no que se associa com a colheita de amostras para a realização de análises microbiológicas.

Por fim temos ainda o Guia da Relacre nº 28, referente à amostragem de águas, que faz um resumo de toda a informação necessária para a realização de recolhas de águas das diferentes matrizes, os aspetos a ter em conta nos ensaios realizados em campo, bem como o controlo de qualidade a realizar de forma interna e externa ao laboratório.

5.1. Controlo de qualidade interna

Como métodos de garantia da qualidade podem ser aplicadas, por exemplo, as seguintes opções:

- Brancos de campo (estudo da origem das contaminações da amostra);
- Replicados (estudo da precisão da amostragem);
- Amostras fortificadas ou ensaios de recuperação (estudo da exatidão do processo de recolha, transporte e armazenamento de amostras).

5.1.1. Parâmetros microbiológicos

Relativamente ao controlo de qualidade que se encontra associado aos parâmetros microbiológicos, o Guia da Relacre recomenda a realização dos seguintes testes:

5.1.1.1. Teste de esterilidade de frascos de recolha

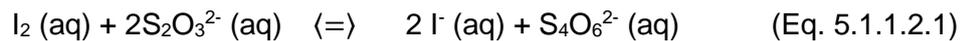
O teste deve ser realizado tanto em frascos comprados como em frascos que são preparados no laboratório e, como tal, deve ser verificado um frasco por cada lote. O critério de aceitação recomendado consiste na ausência de microorganismos.

5.1.1.2. Teste do teor de tiosulfato nos frascos de colheita

Nos frascos utilizados em recolhas de águas tratadas, é necessária a presença de tiosulfato de sódio pois funciona como um agente de inibição do desinfetante residual que possa estar presente na amostra. Este elimina qualquer halogéneo residual e combate a ação das bactérias durante o transporte das amostras.

À semelhança do teste anterior, deve ser testado um frasco por lote, tanto dos frascos comprados como dos preparados no laboratório.

Neste teste podemos, então, aplicar o seguinte método iodométrico:



De modo a testar a esterilidade dos frascos utilizados em colheitas, devem ser adicionados 10mL de água destilada ao frasco e realizar-se a titulação com uma solução de iodo, de concentração 0.05 mol/L, usando amido ou tiofeno como indicador. O critério de aceitação deve ser estabelecido pelo laboratório ⁽⁸⁾.

5.1.1.3. Controlo de resíduos inibidores

Este tipo de controlo de qualidade deve ser realizado nos frascos de colheita, uma vez que a sua toxicidade residual pode ser oriunda dos processos de lavagem de material, do processo de esterilização, ou mesmo da libertação de componentes ou aditivos presentes no plástico dos frascos. Como foi anteriormente referido, deve-se sempre testar um frasco por lote.

O critério de aceitação a considerar deverá ser a ausência de substâncias que não permitam o crescimento de microorganismos.

⁸ A descrição do procedimento para a determinação do título de iodo e para a quantificação do tiosulfato de sódio nos frascos de colheita pode ser encontrada na norma ISO 19458/2006 e no Guia de Amostragem nº28.

5.1.1.4. Brancos

No que diz respeito ao controlo de qualidade por brancos, em parâmetros microbiológicos, devemos proceder da seguinte forma:

1. Em laboratório devem ser preparados dois frascos (F1 e F2), ambos com água desionizada estéril;
2. Um dos frascos (F1) deve permanecer no laboratório;
3. O outro frasco (F2) deve ser transportado para campo e, no local da colheita, a amostra deve ser transferida para um terceiro frasco (F3). A amostra deve ser manuseada como se se tratasse de uma amostra real, ou seja, devem ser utilizados os mesmos frascos de colheita, a mesma técnica de manipulação, transporte, conservação e armazenamento de amostras.
4. Por fim, a amostra deve ser transportada até ao laboratório e analisada. O seu critério de aceitação deverá ser a ausência de microorganismos.

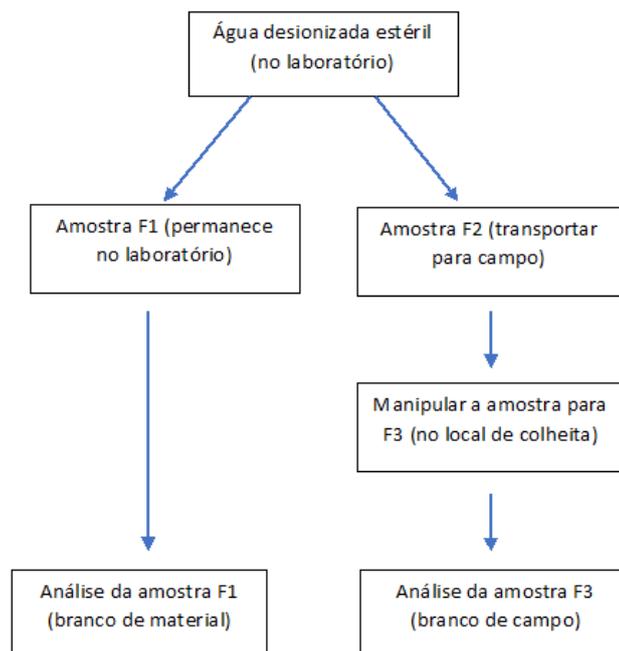


Figura 5.1.1.4.1 – Análise de brancos.

5.1.1.5. Réplicas

Este tipo de controlo de qualidade pode ser aplicado no parâmetro N^o Total de colónias a 22 °C e 36 °C. A regularidade com que este controlo é realizado deve ser definida pelo laboratório, dependendo do tipo de matriz de águas a analisar.

5.1.2. Parâmetros físico-químicos

5.1.2.1. Brancos

Tal como nos parâmetros microbiológicos, o branco de campo deve ser manipulado em campo, com o intuito de reproduzir a recolha de uma amostra real, aplicando as mesmas condições e meios. Podem ser ainda realizados brancos para controlo de frascos e de transporte.

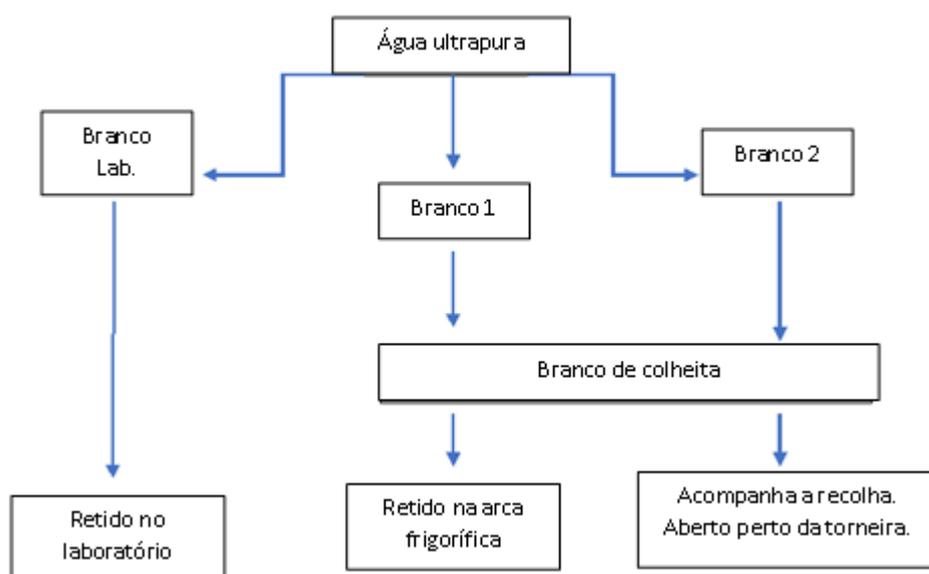


Figura 5.1.2.1.1 – Análise de brancos – físico-químicos.

Como se pode verificar pela figura apresentada, um dos brancos permanece no laboratório, enquanto as outras duas amostras seguem para campo até ao local de colheita. Destas duas, apenas uma é retirada da geleira e tratada segundo os procedimentos de colheita estabelecidos para o ensaio.

Todas as amostras são analisadas na mesma sequência analítica.

Após a análise das várias amostras, podem ser estabelecidas algumas comparações:

- Comparando os resultados obtidos do branco de laboratório e do branco 2, podemos identificar quais os erros associados ao processo de colheita, manipulação, transporte e armazenamento de amostras;
- Comparando os resultados obtidos do branco de laboratório e do branco 1, podemos identificar quais os erros associados ao processo de transporte e armazenamento de amostras;
- Comparando os resultados obtidos do branco 1 e 2, podemos identificar quais os erros associados a contaminações correspondentes aos recipientes ou ao processo de colheita e preservação de amostras.

A regularidade com que este controle de qualidade é realizado depende do laboratório, consoante a frequência e volume de parâmetros ensaiados, fatores ambientais, tipo de matriz de água, por parâmetro ou grupo de parâmetros e probabilidade de contaminações.

No caso de um parâmetro apresentar sucessivamente resultados abaixo do LQ, não é necessário a realização de ensaios em branco no controle de qualidade da amostragem. É aconselhável que o ensaio obtenha resultados abaixo ao LQ definido no método de ensaio desse parâmetro.

5.1.2.2. Duplicados

O objetivo da realização de duplicados consiste no controle do processo de avaliação da variabilidade da colheita. Este deve ser realizado na amostragem para análises de parâmetros físico-químicos efetuadas em laboratório e aceites consoante os critérios estabelecidos pelo laboratório.

A regularidade com que este processo é realizado depende do laboratório. Tem por base o tipo de matriz, frequência e volume dos parâmetros a ensaiar. Os parâmetros que apresentem resultados sucessivamente abaixo do LQ, definido no método de ensaio, não necessitam de ensaios em duplicado no controle de qualidade da amostragem. E tal como acontece nos outros casos, o critério de aceitação deve ser definido pelo laboratório.

Os duplicados de colheitas de amostras são realizados de, pelo menos, duas colheitas independentes:

- Duplicados, quando efetuadas pelo mesmo técnico;
- Paralelos, quando efetuados por técnicos diferentes.

Assim sendo, é possível avaliar o erro aleatório que se encontra relacionado com todo o processo de amostragem (colheitas, recipientes, conservação, armazenamento e análise).

5.1.2.3. Amostras fortificadas

A realização de controlo de qualidade de amostragem através da utilização de amostras fortificadas justifica-se pelo facto de estas permitirem a avaliação da estabilidade das amostras e das condições de transporte.

A concretização de ensaios de recuperação deve-se ao facto de existirem parâmetros capazes de sofrer alterações ou perdas durante o processo de amostragem.

Este tipo de controlo pode ser realizado da seguinte forma:

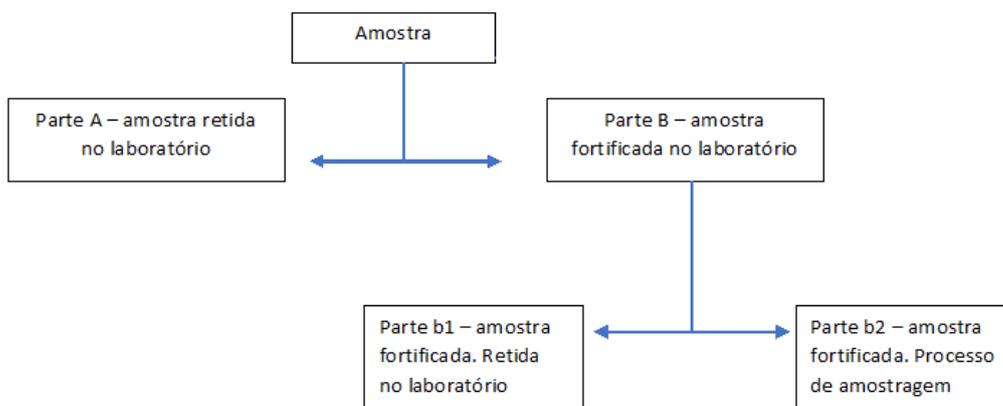


Figura 5.1.2.3.1 – Análise de amostras fortificadas.

Todas as amostras são analisadas na mesma sequência analítica.

Após a análise das várias amostras, podemos verificar que, ao comparar os resultados obtidos da parte A e da b1, é possível a identificação dos erros associados ao processo de colheita, manipulação, transporte e armazenamento de amostras.

Este processo de controlo permite estudar a estabilidade da amostra durante o transporte e armazenamento, bem como reconhecer os erros sistemáticos presentes no

processo de amostragem, tais como a contaminação dos recipientes de colheita e erros que possam ser originários da instabilidade e contaminação da amostra, ou perdas por volatilização, absorção e fatores biológicos.

5.2. *Controlo de qualidade externo*

O controlo de qualidade externo consiste num conjunto de ações de controlo de qualidade realizadas pelo laboratório, mas que implicam uma participação externa ao mesmo, com o intuito de estudar o desempenho em colheita de amostras, através da participação em ensaios interlaboratoriais.

5.2.1. *Fontes de erro*

No controlo de qualidade externo podemos ter como fontes de erro:

- Contaminação dos frascos de colheita (pelo material e equipamento de amostragem, contaminação cruzada de amostras, preservação da amostra e conservação e transporte errado de amostras);
- Contaminação de malas térmicas;
- Instabilidade da amostra (o tipo de recipientes de amostragem utilizados pode ter interferências na estabilidade das determinações entre a amostragem e a realização da análise, devido à instabilidade associada à amostra e às condições de conservação e transporte);
- Preservação inexata (tendo em conta a norma ISSO 5667-3, os recipientes utilizados na amostra, bem como a sua integridade podem afetar a determinação. Como tal, a opção de preservação a utilizar deve ser avaliada);
- Amostragem imprecisa;
- Amostragem de massas de água não homogéneas;
- Transporte da amostra (no caso de parâmetros em que a sua preservação seja a refrigeração, deve ser realizado um controlo de temperatura das amostras, de modo a garantir que as amostras não cheguem ao laboratório com uma temperatura superior à do momento de colheita).

Capítulo 6 - Acreditação

6.1. Breve introdução ao processo de acreditação

O processo de acreditação corresponde à avaliação e reconhecimento da competência técnica de entidades para a realização de atividades específicas de avaliação da conformidade (por exemplo, ensaios, calibrações, certificações e inspeções). No entanto, este processo encontra-se sujeito a legislação comunitária que permite um funcionamento uniforme, verificado através de um sistema de avaliação por pares [21].

Em Portugal, o IPAC é um organismo nacional de acreditação, que responde ao Regulamento (CE) nº 765/2008. Este apresenta várias disposições para o país e para o IPAC, o que é notificado em uniformidade pelo Governo à Comissão Europeia e à EA.

É importante entender que a acreditação é um conceito diferente da certificação, no que toca aos critérios e metodologias usadas e ao facto de existir apenas uma entidade acreditadora, que regula os organismos de certificação. Enquanto a acreditação é um requisito legal necessário para a realização de uma dada atividade de avaliação de conformidade, a certificação corresponde a uma opção voluntária por parte da empresa.

Tendo em conta a norma ISO 17000:2004, que diz respeito à Avaliação da Conformidade – Vocabulário e Princípios Gerais, a certificação (de sistemas de gestão, de produtos, de pessoas) é uma das atividades de avaliação da conformidade.

A avaliação da conformidade corresponde à realização de:

- ensaios;
- calibrações;
- inspeções;
- certificações.

As atividades de avaliação da conformidade têm como objetivo determinar se um dado produto ou serviço cumpre todos os requisitos que lhe são aplicados. Em alguns casos, a avaliação de conformidade é uma exigência legal, associada à segurança desse mesmo produto ou serviço.

Por fim, pode ainda ser exigida a avaliação de conformidade por estar estabelecida em contrato ou de modo a garantir que um determinado produto se ajusta ao fim desejado [21].

6.2. IPAC

Como referido anteriormente, o IPAC consiste num organismo nacional de acreditação, requerido pelo Regulamento (CE) nº 765/2008, que define os requisitos de acreditação e fiscalização do mercado relativos à comercialização de produtos e revoga o Regulamento (CEE) nº 339/93.

Tem como objetivo fornecer serviços de acreditação, tais como reconhecer a competência técnica dos organismos de avaliação da conformidade que atuam no mercado.

Este é ainda constituinte da infraestrutura europeia de acreditação, a European Cooperation of Accreditation (EA), e de estruturas mundiais de acreditação, como a International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) e o International Accreditation Forum (IAF) [21].

De modo a que seja possível a realização das atividades de acreditação do IPAC, este possui um conjunto de variadas comissões técnicas, o que possibilita a comunicação com as respetivas partes interessadas e dispõe de uma bolsa de avaliadores e peritos externos. Por fim, tem ainda uma Comissão Consultiva, que representa as partes interessadas na atividade de acreditação e verifica a imparcialidade da sua atuação, além de proporcionar orientação estratégica.

6.3. Como se realiza a acreditação?

A acreditação é efetuada segundo normas internacionais para que seja possível a existência de Acordos de Reconhecimento Internacionais e o cumprimento do Regulamento (CE) nº 765/2008 [21].

Tudo começa pela apresentação de uma candidatura pela Entidade, ao IPAC, que a avalia. Durante a etapa de avaliação, o IPAC nomeia a Equipa Avaliadora que estuda a documentação e realiza a avaliação.

Posteriormente à avaliação, é emitido um relatório que identifica os erros a serem corrigidos, para que seja possível o cumprimento das normas de acreditação. Em seguida, a Entidade irá responder e a Equipa Avaliadora estuda e emite um parecer [21].

Finalmente, o IPAC analisa todo o processo, e no caso de ser aplicável, é solicitado um parecer às entidades regulamentares. No caso de a decisão do IPAC ser favorável, tal irá dar início ao ciclo anual seguinte.

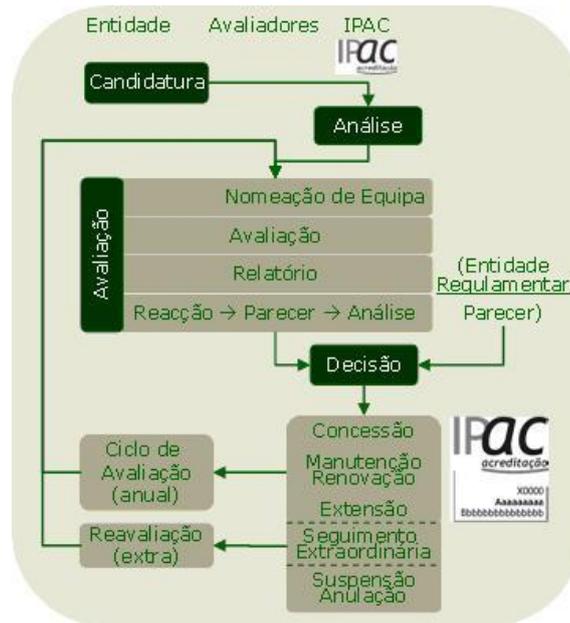


Figura 6.3.1 - Etapas do processo de Acreditação pelo IPAC.

6.4. Certificado de acreditação

De modo a que seja possível a identificação de uma Entidade Acreditada, o IPAC envia um Certificado de Acreditação com um Anexo Técnico, onde são apresentadas as atividades acreditadas. Cada certificado possui um número de registo evidente, que é repetido no símbolo de acreditação correspondente [21].



Figura 6.4.1 – Exemplo de Certificado de Acreditação e Anexo Técnico.

Tendo em conta que a acreditação é individual e não generalista, de modo a permitir uma maior confiança no desempenho específico de cada atividade, o Anexo Técnico descreve os ensaios, calibrações, exames, certificações e inspeções abrangidas pelo mesmo.

As entidades que se encontram acreditadas podem exibir os símbolos de Acreditação, de acordo com o respetivo Regulamento dos Símbolos de Acreditação. A utilização dos símbolos é obrigatória nos documentos resultantes das atividades acreditadas e facultativa noutros documentos associados à realização das mesmas. Em documentos com o Símbolo, é obrigatória a discriminação e identificação de qualquer atividade que não seja acreditada e que conste dos documentos. Os símbolos possuem referências textuais diferentes, dependendo do tipo de atividade acreditada, e são diferenciados através do número de registo correspondente ao Certificado de Acreditação e Anexo Técnico.

Devido ao facto do IPAC ter um grande reconhecimento a nível internacional, que se traduz em Acordos de Reconhecimento com o ILAC e o IAF, tem a possibilidade de disponibilizar símbolos conjugados, que podem substituir os símbolos de acreditação anteriormente referidos.

6.5. Auditorias

No que toca ao controlo de qualidade de uma empresa, a realização de auditorias possui um papel muito importante. Estas têm como objetivo a determinação da correspondência dos elementos do sistema com os requisitos específicos, e se possível a implementação de melhorias e a identificação de atividades que necessitem de correções. Em simultâneo, avalia-se também o cumprimento, por parte do Sistema de Gestão, da política e objetivos definidos pela NP EN ISO/IEC 17025:2005.

As auditorias podem ser de três tipos: de primeira parte, de segunda parte e de terceira parte. Uma auditoria de primeira parte é efetuada por uma organização aos seus próprios sistemas, procedimentos e instalações, podendo utilizar pessoal qualificado ou auditores contratados. Uma auditoria de segunda parte é realizada por um cliente ao fornecedor ou subfornecedores. Por fim, uma auditoria de terceira parte é realizada por uma entidade externa e independente.

6.5.1. Auditorias internas

As auditorias internas consistem em auditorias de primeira parte, ou seja, são realizadas por uma dada organização, aos seus próprios sistemas. Como tal, a organização deve possuir um plano anual de auditorias internas que inclua todos os requisitos da NP EN ISO/IEC 17025:2005, com o intuito de as auditorias se realizarem de forma periódica e tendo em consideração um programa pré-definido (PO-01). Estas devem ser efetuadas por pessoal qualificado e, de preferência, independente à atividade que auditam. São estes que planificam a auditoria e elaboram o relatório da mesma [22].

O laboratório a ser auditado deve garantir que todos as exigências da NP EN ISO/IEC 17025:2005 e todas as áreas técnicas de ensaios/calibrações incluídas, ou a serem compreendidas pela acreditação, são auditadas de forma anual, cumprindo os pontos presentes no capítulo 4 e 5 dessa mesma norma e as indicações do Guia OGC001 (IPAC).

As auditorias técnicas encontram-se incluídas no grupo das auditorias de primeira parte, uma vez que estas são realizadas por vontade da organização. Estas aplicam-se a métodos, e tendem a garantir que o analista encarregue da técnica cumpre o procedimento definido [22].

Este tipo de auditoria permite que os métodos acreditados sejam auditados uma vez a cada ciclo de acreditação, e os não acreditados sejam auditados uma vez a cada cinco anos.

Por fim, a equipa auditora deve delinear um relatório onde se descrevem as constatações identificadas, que podem ser tanto não conformidades como oportunidades de melhoria. Estes relatórios devem possuir:

- Data de realização da auditoria e elaboração do relatório;
- Identificação da equipa auditora;
- Identificação e registo dos analistas auditados;
- Documentos, ensaios e equipamento auditados [22].

6.5.1.1. Resultados das auditorias realizadas

Quando se realiza uma auditoria a um método, é essencial conhecer-se o protocolo associado, os pontos críticos, e os procedimentos de controlo de qualidade do mesmo.

No final da realização de uma auditoria, e no caso de existirem constatações que coloquem em causa a eficiência, o rigor ou mesmo a validade dos resultados obtidos pelo método, o laboratório deve implementar uma ação corretiva, e, caso seja necessário, informar os seus clientes [22].

Quando se realiza uma auditoria vertical completa, deve-se repetir todo o processo, desde o momento em que a amostra é preparada, até à emissão do boletim analítico. Este tipo de auditoria tem como objetivo evidenciar a robustez do Sistema de Gestão e do sistema de rastreabilidade dos dados obtidos.

No período entre junho e julho de 2017 foram realizadas 32 auditorias a métodos do laboratório de Química, de Microbiologia, bem como da recolha de amostras de água de diferentes matrizes.

No laboratório de Química foram auditados os seguintes métodos [23]:

- Determinação de Cor – Absorção Molecular (NP 627:1972).
- Determinação de Nitritos – Absorção Molecular (NP EN 26777:1996).
- Determinação de Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO5) – Método Manométrico (SMEWW 5210D).
- Tipo de Ensaio: Determinação de metais por Espectrometria de Emissão por Plasma (ICP-AES); (Digestão/solubilização das amostras por via húmida) (Acreditação Flexível Tipo AB).
- Tipo de Ensaio: Determinação de Aniões por Cromatografia Iónica (Acreditação Flexível do Tipo AB).
- Perda a 550 °C – Método Termogravimétrico.
- Tipo de Produto: Solos, Resíduos, Lamas e Sedimentos. Tipo de Ensaio: Determinação de metais por Espectrometria de Emissão por Plasma (ICP-AES); (Digestão/solubilização das amostras por via húmida e/ou micro-ondas).
- Águas de consumo humano, águas naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) – Determinação de oxigénio dissolvido (ASTM D888-12-Método C).
- Águas naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) e residuais (lixiviados, efluentes tratados e não tratados) – Determinação de CBO5 método sonda luminescente – PT117 (2016/07/09) – SMEWW 5210B.
- Águas naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) e residuais (lixiviados, efluentes tratados e não tratados) – Determinação de CBO5 método manométrico – PT107 (2016/10/10).

No que diz respeito à recolha de amostras de água de diferentes matrizes foram auditados os seguintes métodos [23]:

- Ar ambiente, ar ambiente interior e laboral – Determinação da Temperatura do ar – PT118 (2016/04/04).
- Águas de Consumo. Colheita de amostras para análise de parâmetros microbiológicos: Germes a 22 °C, Germes a 36 °C, Bactérias Coliformes, Escherichia coli, Clostridium perfringens, Esterococos – PT79 (2013/12/09) – ISO 19458:2006.
- Águas naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) – Determinação da medição do caudal – PT72 (2016/04/04).
- Águas naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) – Determinação do nível piezométrico – PT72 (2016/04/04).
- Águas naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) – Determinação do potencial redox – PT72 (2016/04/04).
- Águas naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) – Determinação de turvação – PT72 (2016/04/04).
- Águas naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) – Colheita de amostras para análise das propriedades físicas – PT92 (2016/09/09).
- Águas naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) – Colheita de amostras para análise de constituintes inorgânicos – PT92 (2016/09/09).
- Águas naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) – Colheita de amostras para análise CQO, CBO5 e Detergentes – PT92 (2016/09/09).
- Águas naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) – Colheita de amostras para análise de Oxigénio dissolvido, Cloro residual total e Cloro residual livre – PT92 (2016/09/09).
- Águas naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) – Colheita de amostras para análise de metais – PT92 (2016/09/09).
- Águas naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) – Colheita de amostras para análise de Mercúrio – PT92 (2016/09/09).
- Águas naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) – Colheita de amostras para análise de Óleos e Gorduras e Hidrocarbonetos Totais – PT92 (2016/09/09).
- Águas naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) – Colheita de amostras para análise de Fenóis – PT92 (2016/09/09).
- Águas naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) – Determinação de Oxigénio dissolvido – PT72 (2016/04/04).

- Águas de consumo humano, naturais doces (superficiais, subterrâneas e pluviais) – Colheita para determinação de trítio, a-total, b-total, dose indicativa e radão – PT73 (2017/01/26).

Por fim, no laboratório de Microbiologia foram acreditados os seguintes métodos [22]:

- Água Consumo – Contagem de microorganismos a 22 °C – ISO 6222:1999.
- Água Consumo – Contagem de microorganismos a 36 °C – ISO 6222:1999.
- Água Consumo – Contagem de Escherichia coli – ISO 9308:2014/Amd.1:2016.
- Água Consumo – Contagem de Coliformes – ISO 9308:2014/Amd.1:2016.
- Água Consumo – Contagem de Enterococos intestinais – ISO 7899-2:2000.
- Água Consumo – Contagem de Clostridium perfringens – ISO 14189:2013.

A todas as variações aos procedimentos verificadas durante as auditorias, no que diz respeito ao ensaio e ao seu controlo de qualidade, foram associadas notas de não conformidade, às quais foram apresentadas ações corretivas. Quando estas são estipuladas, define-se igualmente um período para a verificação do seu efeito. Por fim, todas as não conformidades e ações corretivas são analisadas e aplicadas pelo Sistema de Gestão do laboratório auditado [22].

Capítulo 7 – Resultados e discussão

No presente capítulo são apresentados os resultados obtidos nas diferentes técnicas realizadas em contexto laboratorial, durante a realização do meu estágio, tais como a carência química de oxigénio (CQO), a carência bioquímica de oxigénio (CBO₅), os sólidos suspensos totais (SST) e os sólidos dissolvidos totais (SDT), nos diferentes tipos de águas. Todas estas análises são realizadas com o intuito de verificar se estes parâmetros apresentam, ou não, valores não superiores ao valor máximo admissível.

Os resultados apresentados em seguida, os gráficos, tabelas e as cartas de controlo, foram essenciais na validação dos métodos em questão, uma vez que as auditorias realizadas foram tanto práticas como documentadas, bem como na acreditação do novo método de determinação da carência bioquímica de oxigénio (método por sonda de luminescência).

De modo a avaliar a evolução dos resultados, foram utilizados dados obtidos anteriormente à minha chegada. É também de realçar que os dados apresentados em cada tipo de água analisada estão associados a um cliente diferente, e que, as amostras foram recolhidas sob condições idênticas pré-definidas, como o ponto e a hora de recolha, o transporte e preservação das amostras, a temperatura inicial e final de recolha, entre outras.

Existem três conceitos importantes que devem ser realçados antes de se proceder à análise dos resultados. Um deles é o valor limite de emissão (VLE), que corresponde à massa, concentração ou nível de emissão que uma dada substância não deve ultrapassar durante um determinado período de tempo numa descarga no meio aquático e no solo; outro é o valor máximo admissível (VMA), que corresponde ao valor que não deve ser transportado; e o último é o valor máximo recomendável (VMR), que corresponde ao valor que de preferência deve ser respeitado.

7.1. Revalidação de métodos aplicados em diferentes tipos de águas

7.1.1 Águas residuais

Tendo em conta a legislação associada às águas residuais, o DL nº 152/97 descreve os procedimentos a adotar, no que diz respeito à recolha, tratamento e descarga de águas residuais urbanas no meio aquático.

Toda a descarga de águas residuais urbanas só pode ser licenciada após o seu tratamento adequado. O tipo de tratamento a aplicar depende da população bem como da classificação atribuída à zona. No caso de ser uma zona sensível, deve ser aplicado o tratamento secundário (tratamento biológico com decantação secundária ou outro método que permita o respeito pelos valores apresentados no quadro nº 1, do anexo I, do mesmo DL). Se, por outro lado, e se a descarga for realizada numa água costeira classificada como zona menos sensível, o tratamento deverá ser primário.

As lamas provenientes das estações de tratamento de águas residuais urbanas estão sujeitas a licenciamento e a sua descarga é proibida em águas de superfície. As estações de tratamento de águas residuais devem ser concebidas ou mesmo modificadas de modo a que seja possível a obtenção de amostras representativas das águas residuais à chegada e dos efluentes tratados antes da descarga nas águas recetoras.

A entidade licenciadora deve especificar os procedimentos de autocontrolo para cada descarga, devendo constar na respetiva autorização a periodicidade com que estes lhe deverão ser remetidos pela entidade que os aplica. A entidade deve ainda proceder ao controlo de qualidade do meio aquático, nos casos em que haja receio de que este esteja a ser deteriorado por descargas das águas residuais, excluindo-se as águas costeiras, em que a esta competência será exercida pelo Instituto da Água.

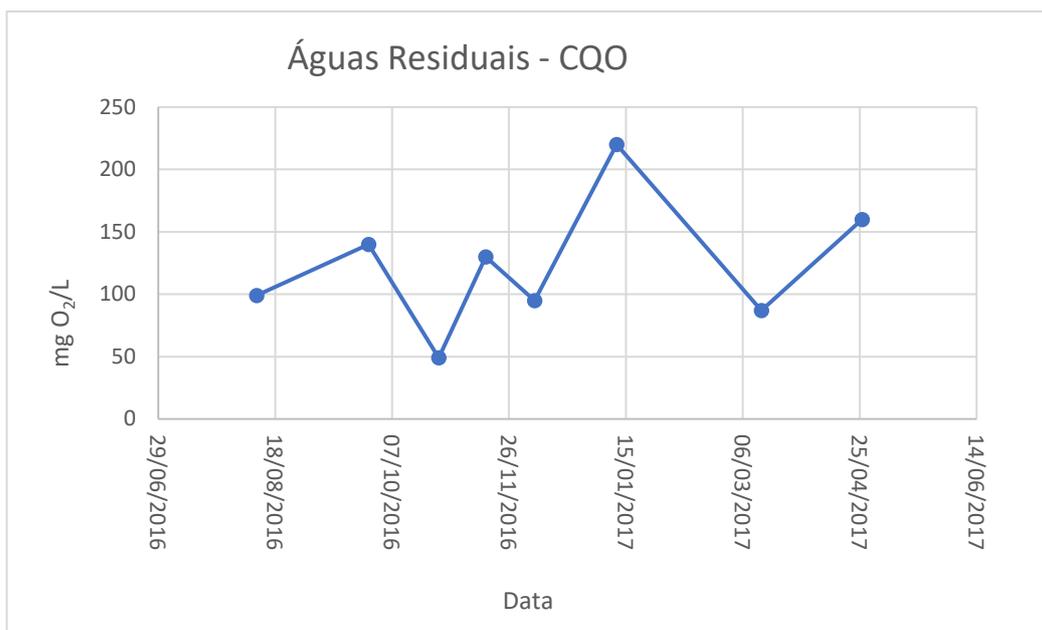


Gráfico 7.1.1.1 – Resultados de CQO numa amostra de água residual.

Tabela 7.1.1.1 – Resultados de CQO numa amostra de água residual.

<i>Data</i>	<i>mg O₂/L</i>
10/08/2016	99
27/09/2016	140
27/10/2016	49
16/11/2016	130
07/12/2016	95
11/01/2017	220
14/03/2017	87
26/04/2017	160

É importante relembrar que a determinação de CQO corresponde à quantificação do agente oxidante, o dicromato de potássio, que reage com uma toma de amostra, sob condições pré-definidas. É essencial a presença de catalisador para auxiliar na oxidação de certas classes de compostos orgânicos que podem interferir com a técnica.

De acordo com o DL nº 236/98, a técnica de CQO apresenta um valor limite de emissão de 150 mg O₂/L e é realizado pelo método volumétrico (ou método do dicromato de potássio). Deve igualmente apresentar um limite de deteção de 25 %, precisão de 25 % e exatidão de 10 %.

É importante ter em consideração que este método é realizado numa gama de trabalho de 30 a 10000 mg O₂/L.

Como se pode verificar pelo gráfico 7.1.1.1 e pela tabela 7.1.1.1, as amostras analisadas do mesmo cliente apresentam, no dia 11/01/2017 e no dia 26/04/2017, valores

superiores aos definidos pelo DL. Tal como se encontra descrito no artigo nº 65, ponto 9 do mesmo DL, compete à Direção Regional do Ambiente definir as condições aceitáveis associadas à emissão ou descarga de águas residuais e verificar o cumprimento das mesmas.

Nos casos em que os valores de CQO e dos restantes parâmetros se sobrepõem ao VLE, o cliente é notificado da transgressão e é-lhe estabelecida uma data limite para a correção dos valores. Caso tal correção não seja realizada o cliente passa a estar proibido de efetuar descargas e a ter a sua licença anulada.

O Anexo Técnico de Acreditação Nº L0128-1 mostra-nos que a AGQ Labs se encontra acreditada para a realização de ensaios químicos de determinação de CQO através do método volumétrico, descrito na Norma Portuguesa nº 4329:1996.

De acordo com o DL nº 58/2005, cada região hidrográfica deve definir um programa de monitorização do estado das águas de superfície e subterrâneas que é realizada através do controlo de variáveis biológicas, hidrológicas e climatologias, físico-químicas, de sedimentos e da qualidade química e ecológica da água.

No caso das águas superficiais deve ser determinado o volume e nível da água ou do caudal, para que seja possível a definição do estado ecológico e químico, bem como do potencial ecológico.

No caso das águas subterrâneas deve avaliar-se o estado químico e quantitativo das massas ou grupos de massas de águas.

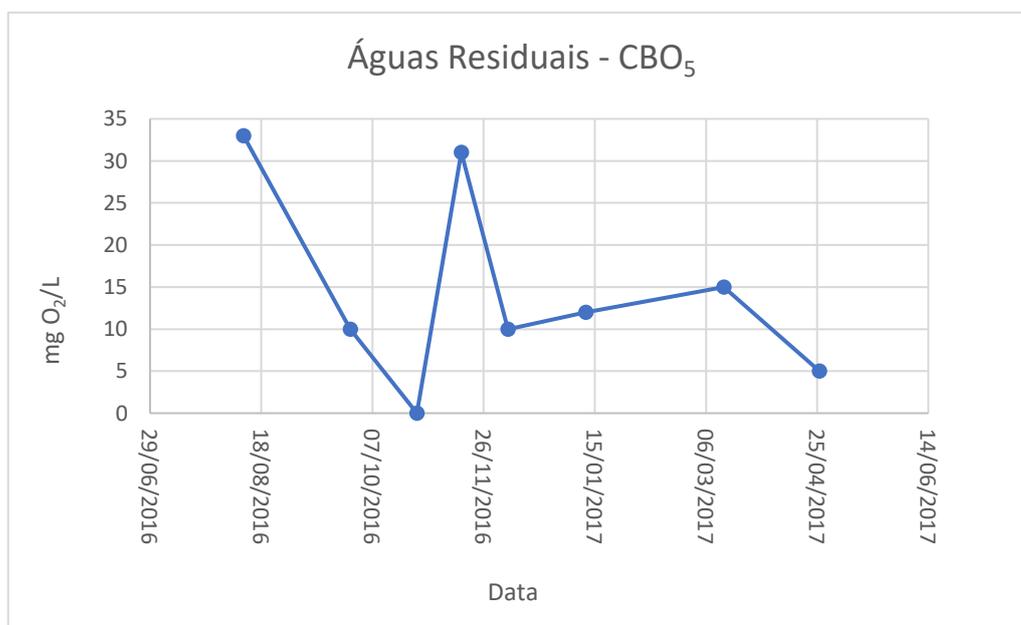


Gráfico 7.1.1.2 – Resultados de CBO₅ numa amostra de água residual.

Tabela 7.1.1.2 – Resultados de CBO₅ numa amostra de água residual.

<i>Data</i>	<i>mg O₂/L</i>
10/08/2016	33
27/09/2016	10
27/10/2016	<5
16/11/2016	31
07/12/2016	10
11/01/2017	12
14/03/2017	15
26/04/2017	5

É importante relembrar o método de determinação da carência bioquímica de oxigénio, que consiste na medição do oxigénio dissolvido usado por microorganismos na oxidação bioquímica da matéria orgânica.

Este tipo de método encontra-se dependente tanto da temperatura, como do pH além da existência de matéria tóxica inibidora da oxidação da matéria orgânica [24].

No entanto, este tipo de métodos tem as suas limitações, tais como o facto de apenas ser possível a quantificação da matéria orgânica biodegradável, de demorar cinco dias para a obtenção de resultados, entre outras.

Em laboratório temos duas técnicas diferentes que podem ser utilizadas para a determinação desta carência. O método respirométrico e o método de Winkler, consoante o tipo de amostra que temos para analisar.

O método de Winkler é aplicado em amostras de matriz superficial, onde a gama de trabalho vai desde 2 a 4000 mg O₂/L, enquanto o método respirométrico é realizado para amostras de matriz residual e subterrâneo, onde a gama de trabalho vai desde 5 a 4000 mg O₂/L.

As águas residuais, de acordo com o anexo XVIII do DL nº 236/98, possuem um valor máximo admissível de 40 mg O₂/L. Assim sendo, ao observarmos o gráfico 7.1.1.2 e a tabela 7.1.1.2 podemos verificar que nenhuma das amostras ultrapassa o valor estipulado pelo DL.

No entanto, podemos verificar que, no dia 10 de agosto de 2016, o valor associado à carência bioquímica de oxigénio é 33 mg O₂/L, que, embora não corresponda a nenhum incumprimento, está muito próximo do VMA estipulado por lei. Tal pode dever-se a um tratamento incompleto das águas residuais, associado à sua sobrecarga orgânica; a baixa concentração de oxigénio; ao crescimento excessivo de algas ou bactérias; a alta concentração de amónia no efluente e ocorrência de nitrificação no ensaio de CBO realizado em frasco, que leva a um aumento do consumo de oxigénio durante o ensaio [25].

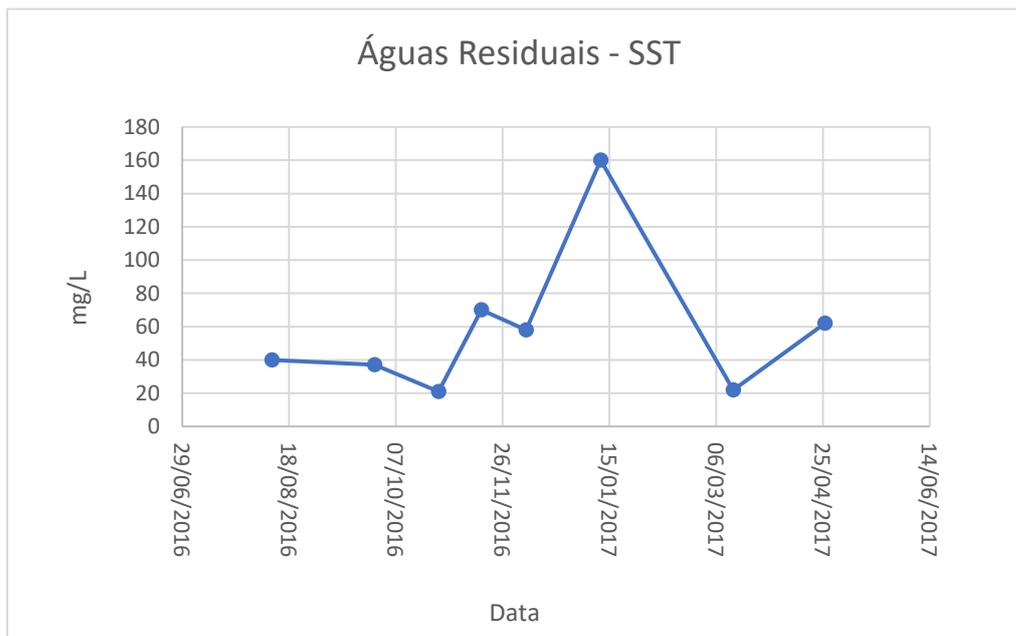


Gráfico 7.1.1.3 – Resultados de SST numa amostra de água residual.

Tabela 7.1.1.3 – Resultados de SST numa amostra de água residual.

<i>Data</i>	<i>mg/L</i>
10/08/2016	40
27/09/2016	37
27/10/2016	21
16/11/2016	70
07/12/2016	58
11/01/2017	160
14/03/2017	22
26/04/2017	65

Podemos separar a matéria sólida em sólidos dissolvidos totais e sólidos suspensos totais. Quando existe uma elevada presença de sólidos numa amostra, tal traduz-se numa menor potabilidade da mesma, tornando-a imprópria para utilização industrial. No caso de um meio aquático possuir um elevado teor de sólidos, tal traduz-se na diminuição da

transparência da água, fazendo com que haja menor incidência de luz, que, por sua vez, limita o desenvolvimento de vida aquática, pois existe menor concentração de oxigênio dissolvido [24].

O valor obtido nos sólidos totais pode ser usado em estudos de viabilidade da produção de água desmineralizada, o que pode não ser muito benéfico, caso possua muitos sais dissociados.

Tendo ainda em consideração o DL nº 236/98, este diz que temos dois tipos de métodos analíticos de referência que podem ser aplicados. No caso da empresa em que realizei o meu estágio, o método efetuado corresponde à filtração através de membrana filtrante de 0,45 µm, secagem a 105 °C e pesagem. Este parâmetro deve apresentar uma precisão de 10%, uma exatidão de igualmente 10 % e um limite de detecção de 10 % (valores paramétricos). Este tipo de método é realizado dentro uma gama de trabalho que vai desde 2 a 2000 mg/L.

De acordo com o DL nº 236/98, o valor limite de emissão corresponde a 60 mg/L de sólidos suspensos totais em descargas de águas residuais. Como podemos verificar com recurso ao gráfico 7.1.1.3 e à tabela 7.1.1.3, no dia 16 de novembro de 2016, no dia 11 de janeiro de 2017 e no dia 26 de abril de 2017, as análises demonstraram que esta amostra possuía um valor de SST superior ao estipulado por lei.

Esta amostra apresenta um elevado valor de SST, o que significa que, a sua evolução ao longo do ano não foi consistente, possivelmente devido ao elevado crescimento de algas ou bactérias sulfurosas, ou à sobrecarga orgânica e ao crescimento bacteriano disperso.

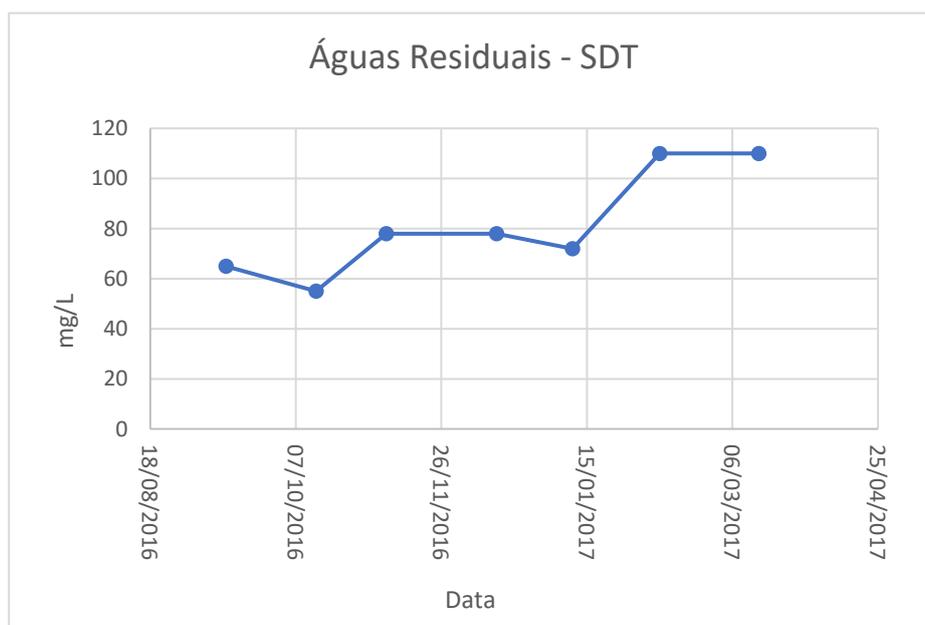


Gráfico 7.1.1.4 – Resultados de SDT numa amostra de água residual.

Tabela 7.1.1.4 – Resultados de SDT numa amostra de água residual.

<i>Data</i>	<i>mg/L</i>
13/09/2016	65
14/10/2016	55
07/11/2016	78
15/12/2016	78
10/01/2017	72
09/02/2017	110
15/03/2017	110

O parâmetro correspondente aos sólidos dissolvidos totais consiste na soma de todos os compostos químicos dissolvidos na água. Mede, assim, a concentração de substâncias iónicas e tem como principal utilização a determinação da qualidade visual da água potável. Serve como indicador da presença de qualquer químico contaminante.

Este tipo de método é realizado dentro de uma gama de trabalho que vai desde as 50 às 2500 mg/L.

É possível encontrar uma maior presença de SDT em águas recetoras de origem agrícola ou residencial, em lixiviados, em contaminações de solo e em fontes pontuais de descargas de águas residuais industriais ou de estações de tratamento de esgoto.

Os sólidos dissolvidos totais podem incluir diferentes iões orgânicos e inorgânicos, como carbonatos, bicarbonatos, sódio, entre outros, que podem ser prejudiciais ao desenvolvimento de vida aquática.

Este tipo de parâmetro, apesar de ser importante para a determinação da qualidade da água, não se encontra incluído no grupo de parâmetros a analisar nas descargas de águas apresentados no DL nº 236/98. Tal pode dever-se ao facto de possuir uma grande correlação com o parâmetro da condutibilidade. A condutibilidade permite determinar se uma dada amostra de água tem a capacidade de conduzir corrente elétrica, que se encontra essencialmente dependente da existência de iões.

Assim sendo, a condutibilidade permite saber qual o grau de mineralização de uma amostra e indica-nos, de forma rápida, as variações das concentrações dos minerais dissolvidos [26].

Podemos converter o valor obtido de condutibilidade em concentração de sólidos dissolvidos totais, através da multiplicação do valor por um fator de conversão, que depende da composição química dos SDT, que pode variar entre 0,54 e 0,96 [26].

Ainda assim podemos analisar o gráfico 7.1.1.4 e a tabela 7.1.1.4, para verificar que o valor obtido para os sólidos dissolvidos totais não é consistente. Verifica-se os maiores aumentos do valor nas datas de 7 de novembro e 15 de dezembro de 2016, em que o valor sobe para 78 mg/L e se mantém igual em ambas as datas. Posteriormente, nas datas de

9 de fevereiro e 15 de março de 2017, volta a sofrer um aumento para 110 mg/L. Como fora antes determinado, as amostras podem apresentar valores elevados devido ao facto de haver uma maior concentração de iões, sendo por isso essencial complementar a informação obtida com a análise dos aniões presentes.

É importante referir que, apesar do valor limite de emissão dos SDT não se encontrar definido no DL nº 236/98, este valor pode ser estipulado pelas entidades gestoras, consoante as características da rede de drenagem, os sistemas de tratamento e o meio de descarga. Por exemplo, tanto os serviços municipalizados de água e saneamento do Município de Castelo Branco como os de Almada, definem como VLE para os SDT o valor de 7500 mg/L [28, 29], enquanto os de Lisboa não possuem nenhum valor definido.

7.1.2. Águas subterrâneas

De acordo com o DL nº 208/2008, que explica como é realizado o controlo de qualidade das águas ditas subterrâneas, quando estas se encontram em bom estado químico, como se podem identificar a existência de tendências e como as reverter. As águas subterrâneas são consideradas um recurso natural valioso, que deve ser protegido de degeneração e poluição química, especialmente devido aos ecossistemas que se encontram dependentes e à utilização destas águas para abastecimento da água destinada ao consumo humano.

As águas subterrâneas constituem fontes essenciais ao abastecimento público de água potável em várias regiões. De modo a garantir a sua qualidade devem adotar-se medidas que avaliem o estado químico para a determinação de tendências significativas e persistentes para o aumento da concentração dos poluentes e a definição de medidas para a inversão destas tendências.

Os limiares podem ser definidos a nível nacional, a nível da região hidrográfica, a nível da parte da região hidrográfica internacional situada em território nacional, ou ao nível da massa ou grupo de massas subterrâneas.

São consideradas em bom estado químico uma massa ou grupo de massas de água subterrânea se o valor da norma de qualidade ou limiar forem excedidos em 1 ou mais pontos, desde que as concentrações dos poluentes que excedam as normas não representem um risco ambiental significativo.

Quando se verifica que uma massa ou grupo de massas de águas subterrâneas está em bom estado químico, devem ser aplicadas medidas que protejam os ecossistemas aquáticos, terrestres e as utilizações humanas da água subterrânea, em função da zona

da massa de água representada pelo(s) ponto(s) que excede(m) o valor da norma de qualidade ou limiar.

Os limiares são definidos de modo a que, se forem excedidos pelos resultados da monitorização num ponto representativo, tal indique o risco de que uma ou mais condições do bom estado químico da água subterrânea não estejam a ser preenchidas.

No que diz respeito às águas subterrâneas, temos em seguida demonstrados os resultados obtidos durante a análise do CBO₅:

Tabela 7.1.2.1 – Resultados de CBO₅ numa amostra de água subterrânea.

<i>Data</i>	<i>mg O₂/L</i>
29/11/2016	<2
29/12/2016	<2
27/01/2017	<2
23/02/2017	<2
29/03/2017	<2
31/05/2017	<2
29/06/2017	<2
30/08/2017	<2

No caso das águas subterrâneas, como referido anteriormente, os valores limite de cada parâmetro, assim como os parâmetros a ser avaliados para o controlo de qualidade de águas subterrâneas, devem ser definidos por cada região hidrográfica.

Tendo em conta que as águas subterrâneas são águas limpas, ou seja, apresentam, a maioria das vezes, baixo teor de oxigénio e de substâncias ou iões, segundo o Anexo I do DL 236/98, podemos ter em consideração que o valor máximo recomendado para a carência bioquímica de oxigénio, não deve ultrapassar o limite de quantificação, isto é, os 3 mg O₂/L.

Ao observarmos a tabela 7.1.2.1, podemos verificar que, no caso desta amostra, esta tem a tendência de apresentar valores sempre inferiores ao LQ, o que significa que pode possuir a designação de água em bom estado químico, mas só após a verificação do cumprimento dos restantes parâmetros estipulados pelas normas de qualidade associadas às águas subterrâneas.

Neste caso específico, a técnica aplicada corresponde à determinação da carência bioquímica de oxigénio por um método respirométrico. No entanto, no caso de o cliente pedir a comparação de valores obtidos com a legislação já deverá ser aplicado o método volumétrico (Winkler).

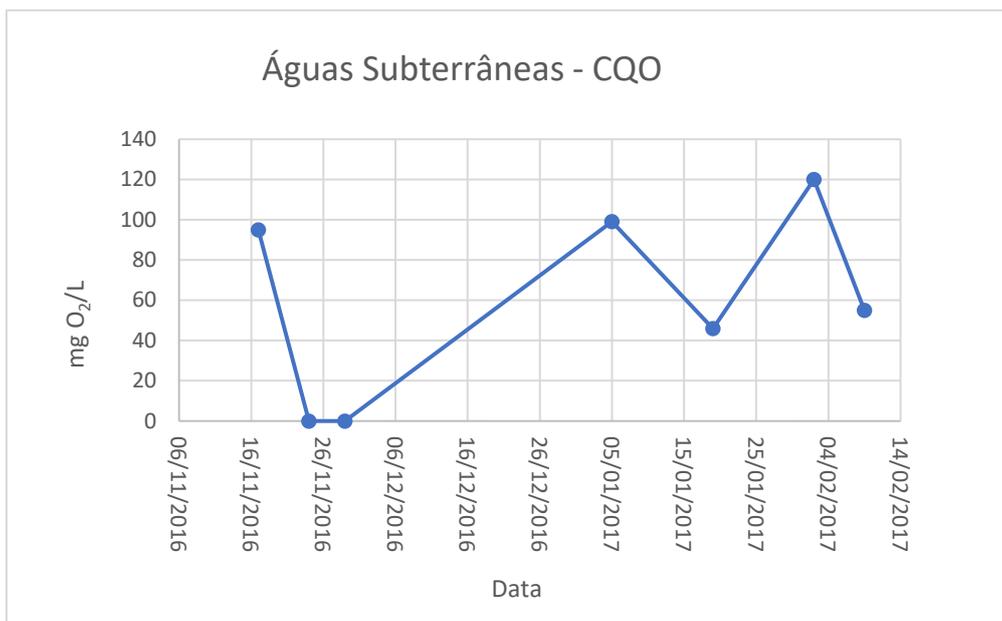


Gráfico 7.1.2.1 – Resultados de CQO numa amostra de água subterrânea.

Tabela 7.1.2.2 – Resultados de CQO numa amostra de água subterrânea.

<i>Data</i>	<i>mg O₂/L</i>
17/11/2016	95
24/11/2016	<30
29/11/2016	<30
05/01/2017	99
19/01/2017	46
02/02/2017	120
09/02/2017	55

No caso das águas subterrâneas, não se encontra presente em legislação um valor limite de emissão de carência química de oxigénio, no entanto, é utilizada uma gama de trabalho de 30 aos 10000 mg/L, através do método volumétrico.

O Anexo Técnico de Acreditação Nº L0128-1 mostra-nos que a AGQ Labs se encontra acreditada para a realização de ensaios químicos de determinação de CQO através do método volumétrico, descrito na Norma Portuguesa nº 4329:1996.

Apesar de esta técnica não apresentar valor máximo recomendado, tem-se em consideração o valor limite estabelecido para as águas de matriz superficial, ou seja, os 30 mg/L. Sendo assim, podemos verificar o gráfico 7.1.2.1, bem como a tabela 7.1.2.2, e afirmar que apenas nos dias 24 e 29 de novembro de 2016 se registou que a amostra cumpria os valores limite estipulados por lei.

Os elevados valores apresentados anteriormente podem dever-se ao facto de ter ocorrido contaminação dos lençóis freáticos. Logo, é importante a identificação dos pontos

críticos e da extensão da contaminação, de modo a estabelecer a melhor forma de controlar a mesma [30].

Os contaminantes podem ser oriundos de descargas industriais ou esgoto doméstico, que, após atingirem o solo e as águas superficiais, dependendo da vulnerabilidade do aquífero, podem chegar às águas subterrâneas.

Devido ao facto de a sua filtração ser realizada através do solo e do longo tempo de permanência no subsolo, as águas subterrâneas possuem uma menor quantidade de matéria orgânica natural e de microorganismos, que podem causar doenças, em relação às águas superficiais [30].

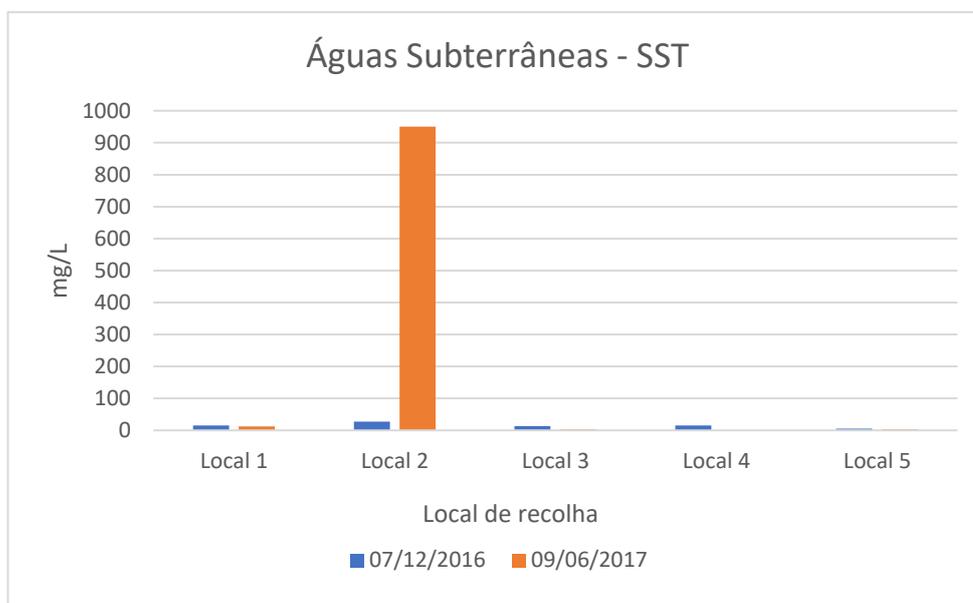


Gráfico 7.1.2.2 – Resultados de SST numa amostra de água subterrânea.

Tabela 7.1.2.3 – Resultados de SST numa amostra de água subterrânea.

	07/12/2016	09/06/2017
<i>Local 1</i>	15 mg/L	12 mg/L
<i>Local 2</i>	27 mg/L	950 mg/L
<i>Local 3</i>	13 mg/L	3 mg/L
<i>Local 4</i>	15 mg/L	0 mg/L
<i>Local 5</i>	5.3 mg/L	3.6 mg/L

As amostras recolhidas para esta matriz de água são realizadas por campanhas, o que significa que só se recolhem amostras de um determinado ponto de forma periódica. As amostras recolhidas são todas provenientes da mesma zona mas de pontos diferentes, como é possível verificar pelo gráfico apresentado.

A ideia de comparar diferentes pontos permite conhecer a evolução do valor correspondente aos sólidos suspensos totais presentes.

Uma vez que não se encontra estabelecido um valor limite de emissão para os sólidos suspensos totais em águas subterrâneas, é aplicado o valor apresentado pelo DL nº 236/98 para o mesmo parâmetro, mas para águas superficiais.

Sendo assim, o valor considerado como valor máximo recomendado para o parâmetro de sólidos suspensos totais corresponde a 25 mg/L. Como se pode verificar pelo gráfico 7.1.2.2, os pontos 1, 3, 4 e 5 cumprem o valor estipulado por lei, enquanto o ponto 2, no dia 9 de junho de 2017 ultrapassa em larga escala o valor recomendado por lei.

No caso de a água ter como finalidade sistemas de rega, o limite de emissão corresponde a 60 mg/L, sendo que ainda assim, os pontos 1, 3, 4 e 5 cumprem o valor estipulado por lei, contrariamente ao que acontece com o ponto 2.

Em certas situações, as águas subterrâneas possuem ótimas qualidades químicas e físicas, pelo que nem sempre é necessário a realização de um tratamento prévio à sua distribuição. A água é dita contaminada quando sofre alguma alteração que possa colocar a saúde pública em risco, o que pode ter diversas origens como doméstica, isto é, oriunda de esgotos domésticos, despejos inadequados de lixo, uso de produtos agrotóxicos e pesticidas em zonas de agricultura [31].

No que diz respeito às zonas de cultivo, a utilização de produtos agrotóxicos faz com que ocorra a transferência de iões e substâncias perigosas e tóxicas para o solo. Quando a água entra em contacto com o solo são igualmente transferidas para esta. Uma vez que a água é um ótimo solvente, tais substâncias e iões vão permanecer dissolvidos, mesmo durante a distribuição da água na rede pública [31].

Como foi visto anteriormente, o facto de certos pontos apresentarem valores mais baixos, ou mais altos, de sólidos suspensos totais, pode dever-se à entrada mais ou menos intensiva de sólidos na água, quer seja de forma natural (processos erosivos, organismos e detritos orgânicos) ou de forma antropogénica (lançamento de lixo e esgotos) [31].

Este parâmetro tem elevada importância no que diz respeito ao controlo da poluição de águas naturais, à caracterização de esgotos sanitários e efluentes industriais e no controlo de sistemas de tratamento de esgotos [31].

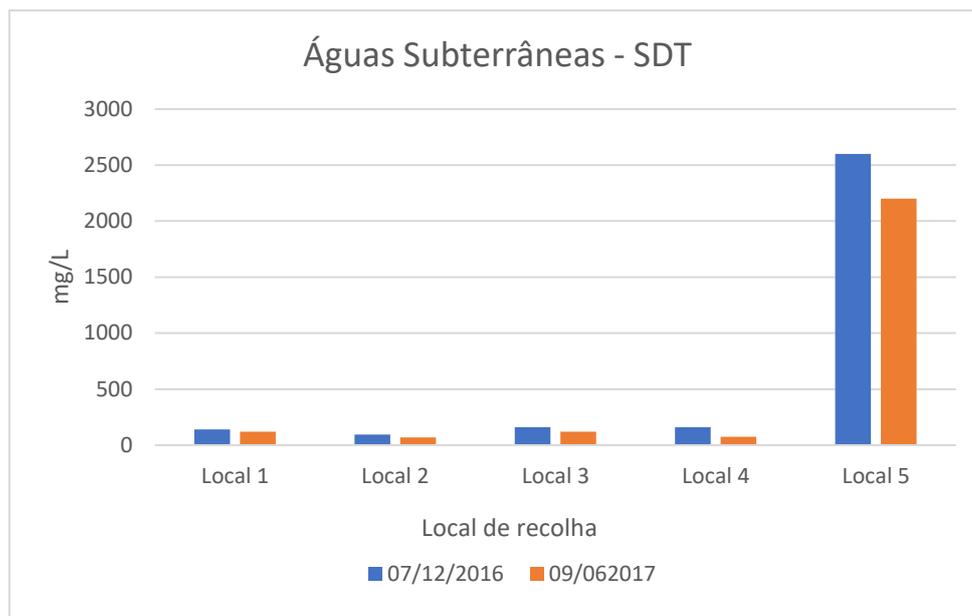


Gráfico 7.1.2.3 – Resultados de SDT numa amostra de água subterrânea.

Tabela 7.1.2.2 – Resultados de SDT numa amostra de água subterrânea.

	07/12/2016	09/06/2017
<i>Local 1</i>	140 mg/L	120 mg/L
<i>Local 2</i>	96 mg/L	70 mg/L
<i>Local 3</i>	160 mg/L	120 mg/L
<i>Local 4</i>	160 mg/L	75 mg/L
<i>Local 5</i>	2600 mg/L	2200 mg/L

Como referido no parâmetro anterior, as amostras recolhidas para esta matriz de água são realizadas por campanhas, o que significa que só se recolhem amostras de um determinado ponto de forma periódica. As amostras recolhidas são todas provenientes da mesma zona, mas de pontos diferentes, como é possível verificar pelo gráfico apresentado.

A ideia de comparar diferentes pontos consiste na observação da evolução do valor correspondente aos sólidos dissolvidos totais presentes.

Uma vez que não se encontra estabelecido um valor limite de emissão para os sólidos dissolvidos totais em águas subterrâneas, é aplicado o valor apresentado pelo DL nº 236/98, para o mesmo parâmetro, mas para águas superficiais.

O parâmetro de sólidos dissolvidos totais é realizado com o objetivo de determinar a concentração total dos iões que se encontram presentes numa dada amostra. No entanto, em legislação apenas existem valores limites definidos para as águas após terem sofrido

tratamento. Sendo assim, de acordo com o DL nº 236/98, as águas tratadas destinadas a serem aplicadas na rega têm como limite de emissão de SDT, o valor de 640 mg/L.

Como se pode verificar pelo gráfico 7.1.2.3, os pontos 1, 2 3 e 4 apresentam valores de sólidos dissolvidos totais dentro do estabelecido por lei, sendo que no entanto, o ponto 5 apresenta valores muito acima do apresentado no decreto-lei.

Como já foi referenciado várias vezes, as águas subterrâneas apresentam elevada qualidade, sendo, por isso, muitas vezes utilizadas para abastecimento da rede pública [32].

O facto de termos presentes sólidos dissolvidos nas águas subterrâneas faz com estas possam ter um aspeto salobro ou salino. Isto porque as águas podem ser afetadas por fatores internos ou externos ao aquífero [32].

Assim sendo, o valor elevado de SDT no ponto 5 pode dever-se à passagem das águas subterrâneas por outros aquíferos, ou ao clima, às características das águas de recarga, ao tempo de contacto com o meio físico, bem como à contaminação por ação do homem [32].

7.1.3. Águas superficiais

As águas superficiais correspondem a 0,14 % de toda a água presente no planeta Terra, e uma das suas principais características é facto de estar constantemente em movimento, passando nos diversos reservatórios superficiais. É desta forma que é realizada a troca de nutrientes que permite o crescimento do ecossistema. Podemos concluir que as águas superficiais têm um papel muito importante no que diz respeito ao estabelecimento do equilíbrio entre a fauna e a flora [33].

Devido à circulação das águas superficiais, estas não possuem o mesmo nível de qualidade que as águas subterrâneas, e como tal, têm de ser previamente tratadas para ser utilizadas no abastecimento público, ou para outros fins [33].

Por essa razão é importante estarem definidos quais os parâmetros a serem avaliados numa água superficial, que permitam determinar o seu estado químico, e deve ainda ser realizada uma constante monitorização das regiões hidrográficas para um melhor controlo da qualidade das águas superficiais. Para este efeito devemos ter em consideração o DL nº 77/2006.

O DL nº 77/2006 tem como objetivo, estabelecer as técnicas e métodos de análise e controlo do estado das massas de água superficiais e subterrâneas.

São avaliados os parâmetros de qualidade que demonstrem o estado de cada elemento, sendo que a nível biológico é determinado o nível taxonómico para que os

elementos de qualidade possam ser classificados com fiabilidade e precisão. Estes são escolhidos de modo a que permitam realizar a avaliação da magnitude da pressão a que se encontram sujeitas as águas superficiais. Sendo assim, são controlados os parâmetros representativos do elemento, ou elementos, de qualidade biológica mais sensível às pressões a que estão sujeitas as massas de águas; todas as substâncias prioritárias e outros poluentes que tenham sido descarregados em quantidades consideráveis; os parâmetros indicativos do elemento de qualidade hidromorfológica que seja mais sensível à pressão anteriormente reconhecida.

O DL nº 236/98 apresenta a listagem de todos os parâmetros, quer sejam de carácter químico ou biológico, que devem ser analisados para garantir um controlo de qualidade eficaz das águas superficiais.

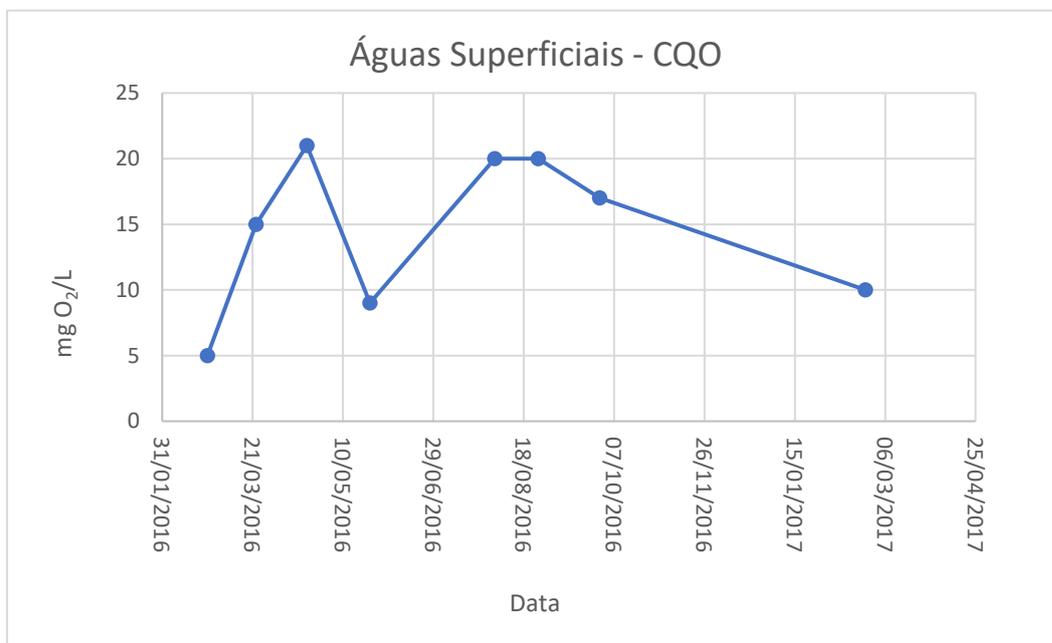


Gráfico 7.1.3.1 – Resultados de CQO numa amostra de água superficial.

Tabela 7.1.3.1 – Resultados de CQO numa amostra de água superficial.

<i>Data</i>	<i>mg O₂/L</i>
25/02/2016	5
23/03/2016	15
20/04/2016	21
25/05/2016	9
02/08/2016	20
26/08/2016	20
29/09/2016	17
23/02/2017	10

De acordo com o DL nº 236/98, a técnica de CQO apresenta um limite de deteção de 15, precisão de 20 % e exatidão de 20 %. No caso desta matriz de águas, a análise é subcontratada a outro laboratório, e é realizada através de absorção molecular (seguindo um procedimento técnico implementado pelo mesmo laboratório), e tem uma gama de trabalho dos 5 aos 5000 mg/L.

Para as águas superficiais, a carência química de oxigénio apresenta como valor máximo recomendado o valor de 30 mg O₂/L. Como é possível verificar através da observação do gráfico 7.1.3.1 e da tabela 7.1.3.1, em nenhum dos dias as amostras apresentaram um valor de carência química de oxigénio superior a 30 mg O₂/L.

Um das principais vantagens que o CQO apresenta em relação ao CBO consiste no facto de originar resultados de forma mais rápida além de permitir obter resultados relativos, não apenas ao oxigénio consumido biologicamente, mas de toda a matéria oxidável [34].

Os valores de CQO não se apresentam muito altos, possivelmente por não existirem indústrias nos arredores do ponto de recolha, caso contrário, os efluentes provenientes dessas indústrias provocariam uma diminuição na quantidade de oxigénio existente na massa de água, devido à presença de substâncias redutoras como sulfitos, sais ferrosos, etc. A obtenção de valores de CQO mais baixos pode também dever-se à ocorrência de chuvas, visto que estas diminuem a influência deste parâmetro na qualidade das massas de águas superficiais [34].

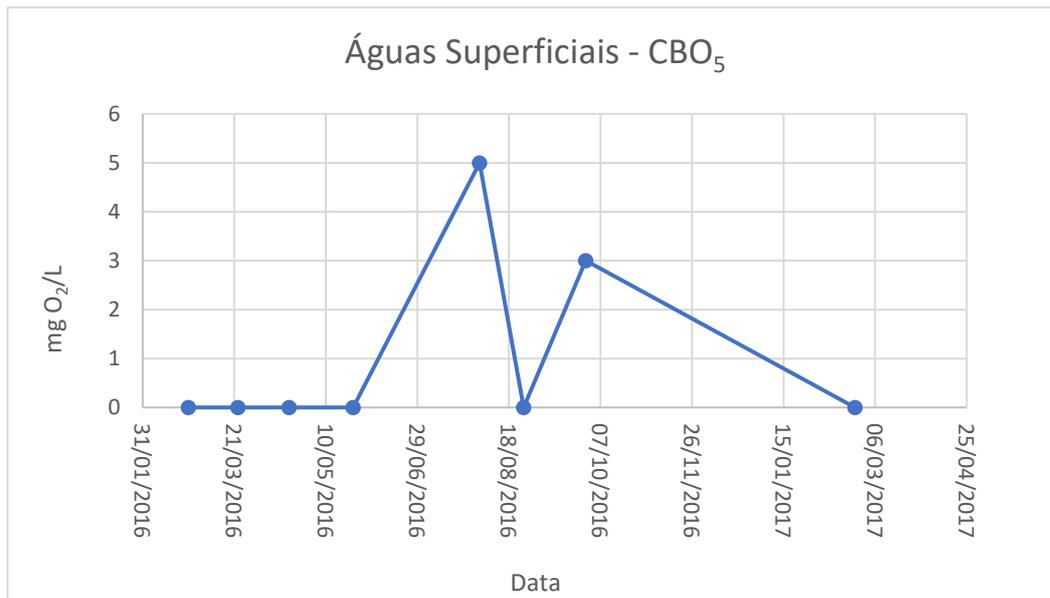


Gráfico 7.1.3.2 – Resultados de CBO₅ numa amostra de água superficial.

Tabela 7.1.3.2 – Resultados de CBO₅ numa amostra de água superficial.

<i>Data</i>	<i>mg O₂/L</i>
25/02/2016	<2
23/03/2016	<2
20/04/2016	<2
25/05/2016	<2
02/08/2016	5
26/08/2016	<2
29/09/2016	3
23/02/2017	<2

O parâmetro de carência bioquímica de oxigênio, ou seja, CBO, tem grande importância no que toca à distinção das águas de origem naturais. Este tipo de análises é realizado com o intuito de verificar a qualidade das águas superficiais passíveis de ser utilizadas para a produção de água para consumo humano. Devido à sua localização é espectável que não apresentem valores de CBO₅ muito elevados.

No que diz respeito às águas superficiais, estas não apresentam o mesmo nível de qualidade que as águas subterrâneas, uma vez que se encontram mais expostas a contaminações. Ainda assim, de acordo com o DL n^o 236/98, o parâmetro que determina a carência bioquímica de oxigênio presente em águas superficiais tem um valor máximo recomendado de 3 mg O₂/L.

Como podemos verificar pelo gráfico 7.1.3.2 e pela tabela 7.1.3.2, na maioria das datas apresentadas, o resultado obtido encontra-se abaixo de 2 mg O₂/L, sendo que apenas nos dias 2 de agosto e 29 de setembro de 2016 se verificou uma ligeira subida do resultado.

No que diz respeito à interface ar/água, esta corresponde ao meio mais diligente para a ocorrência da dissolução de gases na massa de água superficial. Isto porque, a massa de água, com uma grande área, entra em equilíbrio com a atmosfera através da dissolução de gases. Para a determinação deste parâmetro, existem diversos fatores que podem afetar o seu resultado, tais como a temperatura da amostra, a turbidez, o pH, etc [34].

Tem vindo a verificar-se que o parâmetro de CBO é muito importante para a determinação da qualidade de uma massa de água, porquanto o seu valor varia dependendo da quantidade de nutrientes e matéria orgânica que está presente na água. Quanto maior for, maior será a atividade biológica, e conseqüentemente, mais oxigénio será consumido [34]. Podemos então concluir que a massa de água analisada possui uma baixa quantidade de matéria orgânica, que se traduz nos baixos valores de carência bioquímica de oxigénio.

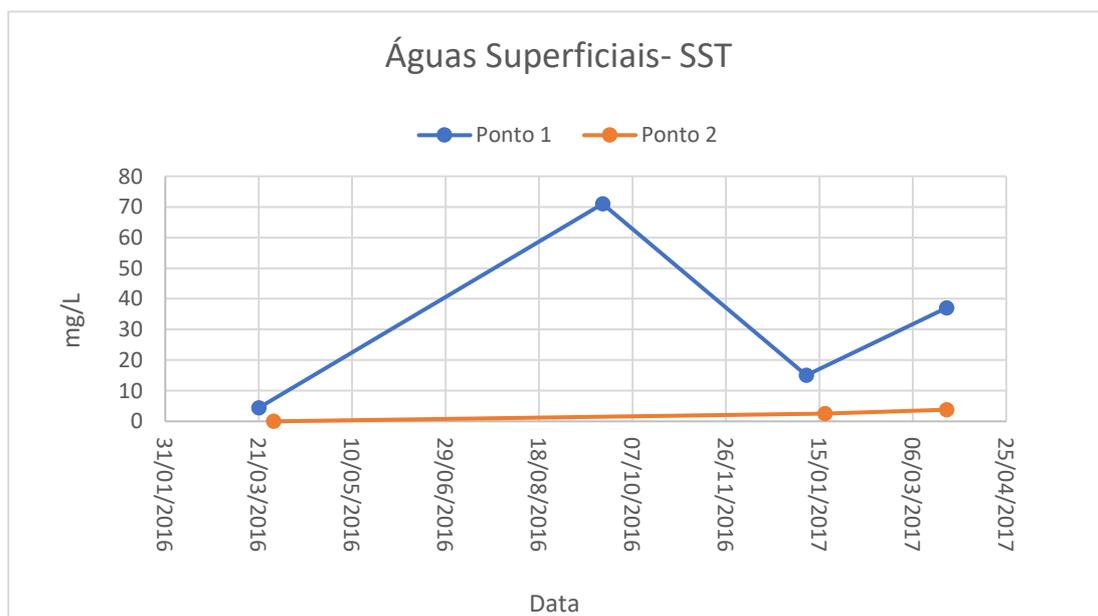


Gráfico 7.1.3.3 – Resultados de SST numa amostra de água superficial.

Tabela 7.1.3.3 – Resultados de SST para o ponto 1.

<i>Ponto 1</i> <i>Data</i>	<i>mg/L</i>
21/03/2016	4,4
21/09/2016	71
08/01/2017	15
24/03/2017	37

Tabela 7.1.3.4 – Resultados de SST para o ponto 2.

<i>Ponto 2</i> <i>Data</i>	<i>mg/L</i>
29/03/2016	<2
18/01/2017	2,5
24/03/2017	3,8

As águas superficiais carregam naturalmente diversos materiais em suspensão, quer sejam minerais ou orgânicos, provenientes da erosão do solo, de esgotos urbanos, etc. Consoante a densidade destes materiais e as particularidades apresentadas pela massa de água superficial, estes podem sedimentar ao longo do curso da água, em distâncias variáveis, dependendo do escoamento desta, com maior ou menor impacto ambiental [34].

De acordo com o DL nº 236/98, o valor máximo recomendado para os sólidos suspensos totais corresponde a 25 mg/L para as águas superficiais.

No gráfico 7.1.3.3 e nas tabelas 7.1.3.3 e 7.1.3.4 são apresentados os valores obtidos em diferentes datas, em dois pontos que se encontram próximos um do outro, de modo a comparar a evolução dos resultados obtidos para este parâmetro. Analisando em primeiro lugar o ponto 1, podemos verificar que, nos dias 21 de setembro de 2016 e no dia 24 de março de 2017, o valor obtido para o parâmetro de sólidos suspensos totais foi muito superior ao definido por lei. Os elevados valores obtidos neste parâmetro podem dever-se à presença de algas, detritos orgânicos, zinco, ferro, entre outras substâncias, que podem surgir devido a processos de erosão ou descargas domésticas e industriais [34].

Já no caso do ponto 2, podemos verificar que os valores obtidos para este parâmetro são muito baixos, semelhantes ao obtido no ponto 1 no dia 21 de março de 2016. Os baixos valores verificados podem dever-se à ocorrência de chuvas, uma vez que estas provocam uma maior diluição dos sólidos suspensos totais que se encontram presentes nas massas de água.

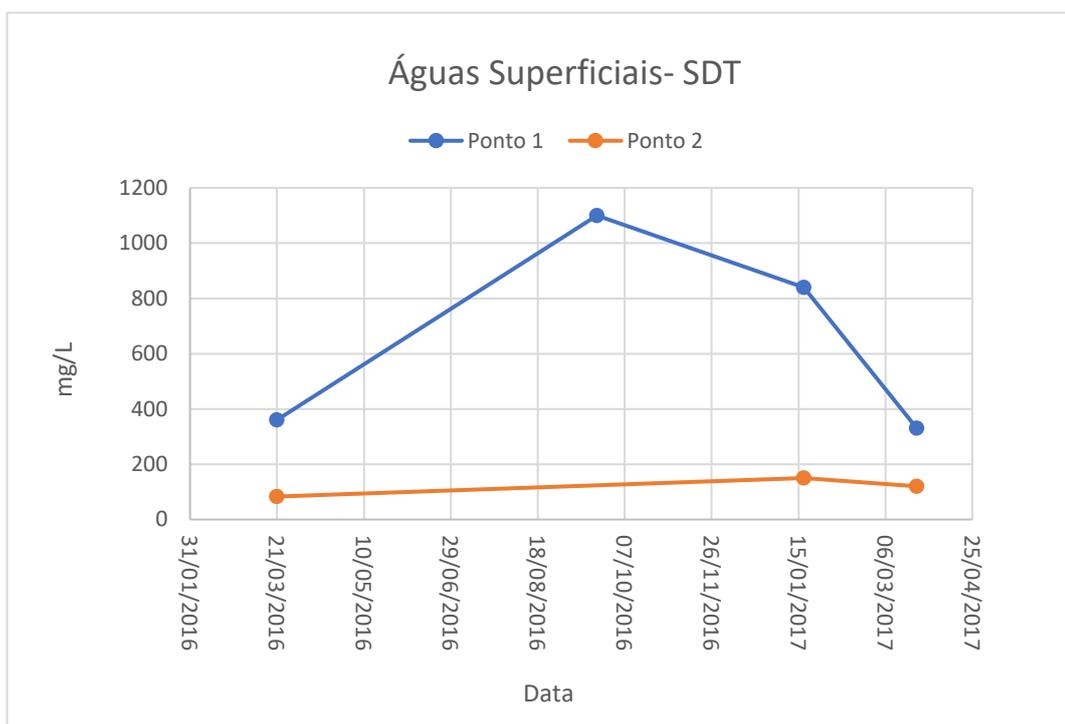


Gráfico 7.1.3.4 – Resultados de SDT numa amostra de água superficial.

Tabela 7.1.3.5 – Resultados de SDT para o ponto 1.

<i>Ponto 1</i>	<i>mg/L</i>
<i>Data</i>	
21/03/2016	360
21/09/2016	1100
18/01/2017	840
24/03/2017	330

Tabela 7.1.3.6 – Resultados de SDT para o ponto 2.

<i>Ponto 2</i>	<i>mg/L</i>
<i>Data</i>	
21/03/2016	83
18/01/2017	150
24/03/2017	120

Como já foi referido anteriormente os SDT, ou os sólidos dissolvidos totais, correspondem a todos os iões e minerais que se encontram presentes nas águas superficiais.

No DL nº 236/98 não se encontra definido um valor máximo recomendado para as emissões de sólidos dissolvidos totais em águas propícias a abastecimento público, isto porque a análise dos SDT é acompanhada pela análise aos iões que nesta se encontram, de modo a confirmar o estado da água. Ainda assim, temos definido como valor máximo recomendado o valor de 640 mg/L para garantir a qualidade das águas utilizadas em rega.

Analisando o gráfico 7.1.3.4 e as tabelas 7.1.3.5 e 7.1.3.6, no que diz respeito ao ponto 1, podemos verificar que tanto no dia 21 de setembro de 2016, como no dia 18 de janeiro de 2017, os resultados se encontram acima do valor estipulado por lei. Estes valores elevados de SDT podem dever-se a processos naturais (como a erosão do solo) ou a ação humana.

No caso do ponto 2, podemos observar que em nenhum dos dias o valor obtido ultrapassa o valor designado por lei. Tal como no caso dos sólidos suspensos totais, os baixos valores obtidos podem dever-se à ocorrência de chuvas, que acabam por diluir a concentração em que estes iões se apresentam.

7.2. Implementação e validação do método de determinação da carência bioquímica de oxigénio por sonda de luminescência.

Durante a realização deste estágio foi possível auxiliar na acreditação de um novo método de análise para a determinação da carência bioquímica de oxigénio, o método por sonda de luminescência que é apenas aplicado a amostras de águas superficiais, como acontece com o método de Winkler.

Esta acreditação foi realizada por verificação de registos do método de Winkler (que efetuámos desde fevereiro de 2017 a outubro de 2017) e de registos de comparação de amostras efetuadas pelo método que se pretendia acreditar.

A acreditação do método por sonda de luminescência tem como objetivo auxiliar o laboratório na realização das análises, uma vez que é um método muito mais prático e rápido, permitindo assim uma maior produtividade.

Assim como no método de Winkler, os ensaios são realizados na obscuridade, o que faz com que haja uma redução do efeito do crescimento de algas que possam interferir com o ensaio.

Uma das maiores interferências associadas aos métodos de determinação da carência bioquímica de oxigénio corresponde à oxidação das formas reduzidas de azoto. Em situações em que não se adiciona um inibidor, o resultado final corresponde à soma do oxigénio envolvido na oxidação da matéria orgânica com o consumo de oxigénio na oxidação das formas reduzidas de azoto.

Assim como no método de Winkler, também aqui o limite de quantificação depende do oxigénio dissolvido inicial, da diminuição do volume da solução e do oxigénio residual, pois este pode variar de amostra para amostra. O limite de deteção superior é definido tendo em conta o valor máximo de oxigénio dissolvido inicial (7-9 mg/L) e o oxigénio dissolvido residual mínimo de 1 mg/L. O limite de deteção inferior é de 2 mg/L, correspondendo ao valor mínimo a consumir.

7.2.1. Manipulação e preservação de amostras

Tendo em consideração que as amostras utilizadas nas análises de CBO₅ se degradam muito facilmente, desde o momento de recolha da amostra até à sua análise, estas devem ser analisadas de imediato, ou, se não for possível, devem ser armazenadas a uma temperatura entre 1 a 5 °C, e devem ser analisadas dentro de 6 a 24 horas. Por fim,

devem ser recolhidos 100 mL de amostra, para um frasco de plástico, sem a presença de ar.

7.2.2. Interferências

Os resultados finais podem ser influenciados pela presença de certas partículas, ou seja, substâncias tóxicas para os microorganismos, como bactericidas, metais pesados ou cloro livre, que podem impedir a oxidação bioquímica. A presença de algas e/ou microorganismos nitrificantes podem levar à obtenção de resultados elevados.

7.2.3. Cálculos

São apenas considerados como resultados válidos os frascos em que se verifica uma diferença de 2,0 mg/L entre o oxigénio inicial e final e em que o valor de oxigénio dissolvido final é de 1 mg/L. Só com esta diferença é possível quantificar, uma vez que, se for inferior a 1 mg/L, pode não ser suficiente para oxidar a matéria orgânica presente.

Podemos calcular a carência bioquímica de oxigénio através das expressões CBO_5 (mg O₂/L) = (D₁ - D₂) e CBO_5 (mg O₂/L) = $\left[(D_1 - D_2) - \frac{V_s}{V_d} (B_1 - B_2) \right] \times \frac{1000}{1000 - V_s}$, sem e com sementeira, respetivamente, representando D₁ e D₂, a quantidade de oxigénio dissolvido inicial e final, B₁ e B₂, a quantidade de oxigénio dissolvido do controlo da sementeira antes e após a sua incubação. Por fim, V_s representa o volume de sementeira por litro de amostra e V_d representa o volume de sementeira por litro de amostra de branco.

7.2.4. Resultados

O método de determinação da carência bioquímica de oxigénio por sonda de luminescência consiste num método muito semelhante ao método de Winkler, mas tem como principal vantagem o facto de ser mais rápido e permite a análise de um maior número de amostras que o método de Winkler.

Para que fosse possível a acreditação deste novo método, foram analisados os registos correspondentes ao método de Winkler, de modo a garantir que não existiam erros, e se os valores obtidos nas amostras utilizadas para efetuar a comparação entre métodos eram aceites.

Uma vez que esta comparação foi realizada esporadicamente e ainda não foi possível iniciar a aplicação do novo método, não existem ainda muitos valores em registo.

Assim sendo, junta-se a tabela correspondente aos valores obtidos para uma amostra de águas superficiais:

Tabela 7.2.4.1 – Resultados de CBO₅ para uma amostra de água superficial.

<i>Data</i>	<i>mg O₂/L</i>
20/04/2016	<2
02/08/2016	3
29/09/2016	4
23/02/2017	<2

Como referido anteriormente, a carência bioquímica de oxigénio tem muita importância no que diz respeito à qualidade das águas de origem natural. Com a análise deste parâmetro pretende-se garantir a qualidade destas águas, que posteriormente irão ser utilizadas na produção de água para o consumo humano.

De acordo com o DL nº 236/98, o valor máximo recomendado para este parâmetro é de 3 mg O₂/L.

Como podemos verificar pela tabela 7.2.4.1, os valores obtidos pelo método por sonda de luminescência são muito idênticos aos obtidos pelo método de Winkler, havendo apenas uma ligeira alteração de resultados no dia 2 de agosto de 2016, passando de 5 para 3 mg O₂/L, e no dia 29 de setembro de 2016, onde passamos de 3 para 4 mg O₂/L.

Podemos assim garantir que estamos perante um método preciso e exato, que pode ser utilizado com regularidade em laboratório, substituindo o método de Winkler.

No que diz respeito às cartas de controlo para os padrões das amostras realizadas pelo novo método, estas ainda não existem, uma vez que até ao momento o método ainda não se encontra em uso.

7.3. *Controlo de qualidade*

Nos laboratórios de Química são realizados diversos métodos de ensaio e como tal, a execução de um dado método deve ser conferida de forma regular, para garantir o seu bom funcionamento [35, 36].

Este tipo de controlo de qualidade deve ser realizado com o intuito de determinar a veracidade tanto dos testes como das calibrações efetuadas no dia-a-dia do laboratório. Devem ser sempre registados e controlados os resultados obtidos após o controlo de qualidade, de modo a verificar a existência de tendências, e se possível, corrigi-las.

Em cada análise realizada em laboratório, devem ser sempre analisadas amostras de controlo. Estas amostras, usadas para o controlo de qualidade de um método, devem ser materiais de referência certificados, que contenham o analito de interesse, duplicados e amostras fortificadas [35]. Todos os protocolos de controlo de qualidade aplicados devem estar bem descritos e devem apresentar tanto a periodicidade de realização das análises, como os valores esperados [35].

7.3.1. *Cartas de controlo*

A construção de uma carta de controlo está dependente do método de ensaio, da existência ou não de padrões, de materiais de referência certificados ou não, e da finalidade que se lhe pretende dar [36].

As cartas de controlo têm como objetivo supervisionar a variação de um sistema, sob a forma de um gráfico, de fácil interpretação [35].

Nas cartas de controlo temos linhas que correspondem aos limites de aceitação, sendo estes determinados a partir de resultados do controlo de qualidade. Por outro lado, temos ainda as cartas de aceitação, sendo que nestas os limites são resultantes de exigências legais, das condições do método, ou da imposição por parte do laboratório [37].

As cartas de aceitação são mais usadas em casos em que não existam dados suficientes para definir as linhas de aviso e de controlo, ou quando não é possível garantir uma distribuição normal dos resultados, o que normalmente ocorre no que diz respeito ao ensaio do branco [36].

Existem vários tipos de cartas de controlo, como as cartas de controlo de Shewhart, as cartas de controlo de amplitude e de desvio padrão, e as cartas de controlo de somas cumulativas.

As cartas de controlo não são as únicas ferramentas de controlo de qualidade que podem ser aplicadas. No entanto, as cartas de controlo são muito usadas em condições de rotina dos métodos e sempre que é possível a realização da repetição da determinação

de padrões de controlo ou amostras, de concentração conhecida, em cada ciclo de trabalho e em cada lote de amostra [36].

No laboratório em que foi realizado o estágio, são utilizadas as cartas de controlo de Shewhart, ou seja, as cartas de controlo de indivíduos ou de médias. Estas cartas têm como objetivo representar, durante um longo período de tempo, um dado parâmetro ou uma média, em função do teor [36].

Antes de analisarmos as cartas de controlo obtidas para os diferentes parâmetros anteriormente apresentados, é importante clarificar alguns conceitos.

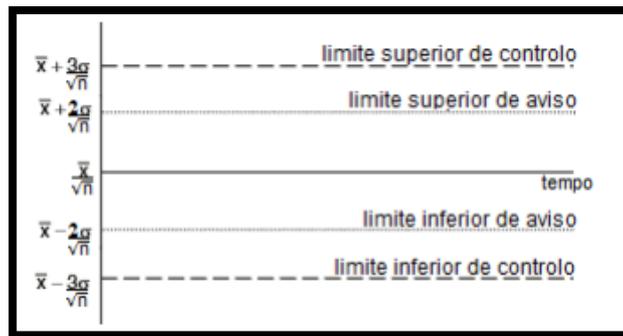


Figura 7.3.1 - Limites de uma carta de controlo de Shewhart [49].

Como podemos observar pela carta de controlo apresentada, temos definidos vários limites. A linha central visível na carta de controlo representa a média das leituras realizadas ou a média dos desvios verificados [36].

Em seguida temos os limites mais afastados da linha central, que correspondem ao limite superior de controlo e ao limite inferior de controlo.

A linha superior de controlo consiste numa linha central acrescida de $3s$, onde s corresponde ao desvio padrão da grandeza que se pretende controlar. O valor desta adição depende do rigor que se pretende.

A linha inferior de controlo consiste numa linha central subtraída de $3s$, onde s corresponde ao desvio padrão das leituras. Tal como acontece na linha superior de controlo, o valor da subtração depende do rigor pretendido.

Finalmente, temos os limites superior e inferior de aviso. Estes têm como objetivo avisar o analista que se encontra numa zona de perigo. O limite superior é definido a partir da linha central acrescida de $2s$, no caso deste ter sido definido nos $3s$, sendo que s corresponde ao desvio padrão das leituras ou desvios.

Relativamente ao limite inferior, este é estipulado a partir da linha central subtraída de $2s$, no caso do limite inferior de controlo ter sido definido nos $3s$, sendo que s corresponde ao desvio padrão das leituras [36].

Tendo em consideração a RELACRE – Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, - quando se verificar que um dado ponto se encontra fora dos limites de controlo, a análise deve ser realizada novamente. Após a repetição, se o novo ponto se encontrar dentro dos limites, este deve ser aceite, mas, no caso de este se encontrar novamente fora dos limites, a análise deve ser interrompida até o problema ser resolvido [35, 36].

Caso se verifique que 2 ou 3 pontos sucessivos se encontram acima dos limites de aviso, deve ser realizada uma análise a um novo ponto, e, se este se encontrar dentro dos limites, deve ser aceite e deve-se continuar com as análises. No caso de se verificar que este novo ponto se encontra fora dos limites de aviso, a análise deve ser interrompida até o problema estar corrigido [35, 36].

Finalmente, quando se verifica que 6 pontos consecutivos se encontram todos acima (ou abaixo) da linha central, dever-se-á ter atenção à localização do ponto seguinte. Os resultados são aceites se este se encontrar no lado contrário da linha central, em relação aos 6 pontos. No caso do ponto seguinte se encontrar no mesmo lado da linha central que os 6 pontos, a análise deve ser interrompida e o problema corrigido [35, 36].

Uma das maiores desvantagens associadas às cartas de controlo de Shewhart consiste no facto de estas poderem detetar alterações do sistema várias dezenas de amostras após a alteração ter ocorrido [35].

7.3.2. *Cartas de controlo de Shewhart*

- Período inicial

Estas cartas de controlo baseiam-se no facto de os seus resultados se distribuírem segundo a distribuição normal, em torno da média, onde dentro do intervalo “média $\pm 2s$ ” se encontram cerca de 95,4 % dos resultados, e dentro do intervalo “média $\pm 3s$ ” se encontram cerca de 99,7 % dos resultados [37].

Para realizar o cálculo da média e do desvio padrão, devem ser tidos em consideração cerca de 30 resultados de controlo analítico, de modo a que se possa garantir todas as condições necessárias para a aplicação da distribuição normal.

No que diz respeito aos dados do período inicial, é necessário realizar testes de eliminação de outliers, antes de se poder calcular a média e o desvio padrão. Podem também ser aplicados testes de avaliação dos desvios à normalidade (teste de assimetria,

de curtose, etc), especialmente em amostras que apresentem teores baixos, onde é mais complicado manter as requisições da distribuição normal [37].

Para se construir uma imagem mais real da precisão intermédia estes testes devem ser realizados durante o tempo necessário de modo a explorar as diferentes situações do laboratório. Salienta-se que, para a determinação da exatidão dos resultados do período inicial, devem ser usados métodos de controlo de origem externa.

- Cartas de controlo de indivíduos ou de médias

Os valores que são colocados nas cartas de controlo podem ser um único resultado analítico, cartas de indivíduos, ou a média de n resultados analíticos, ou seja, carta de médias. Nas cartas de médias, o desvio padrão a usar deve ser o desvio de amostragem s/\sqrt{n} . O número de réplicas a utilizar na carta de controlo deve ser sempre constante.

Estas cartas apresentam como vantagem o facto de resultarem da aplicação do teorema do limite central, tendo em conta a distribuição das médias que tendem para uma distribuição normal, mesmo no caso da distribuição de indivíduos não a seguir [37].

Através destas cartas de controlo é possível controlar não só os valores individuais e as médias, como também as taxas de recuperação, os desvios padrão e amplitudes, no que diz respeito a padrões de controlo, brancos, amostras naturais ou materiais de referência certificados. Por fim, podemos igualmente vigiar a variação de parâmetros como a pressão, a condutibilidade, ou o declive da reta.

Sendo assim, nas cartas de controlo de qualidade de Shewhart podemos ver que:

- Nas abcissas estão representados os valores correspondentes aos às entradas de resultados;
- Nas ordenadas temos os resultados observados;
- A linha média é determinada no período inicial;
- As linhas de controlo apresentam-se como sendo “média $\pm 3s$ ”.

Após o período inicial, o controlo de qualidade deve ser feito tendo em conta a fundamentação estatística da qual resultou a carta que foi construída, e, em simultâneo, deve-se ainda avaliar a permanência dentro dos limites definidos [37].

A verificação de todos os pontos deve ser realizada em tempo real, de modo a que seja possível atuar aquando da verificação de pontos fora dos limites estipulados, para que não sejam necessárias novas repetições posteriores.

7.3.3. Cartas de controlo de qualidade dos parâmetros

As cartas de controlo apresentadas são constituídas pelos valores resultantes do controlo de qualidade dos padrões desde a implementação dos parâmetros (outubro de 2006) até à última introdução de valores (setembro de 2017). Os valores apresentados, nas cartas de controlo, a partir de fevereiro de 2017 até setembro de 2017 foram obtidos no âmbito do presente projeto e, como se pode verificar, em nenhuma das cartas existem *outliers* (valores fora dos limites estabelecidos pela carta).

- CBO₅ Respirométrico

No caso do parâmetro de CBO₅, durante a realização da análise são preparados 3 padrões e 3 brancos, para o controlo de qualidade. No caso dos brancos, não são construídas cartas de controlo.

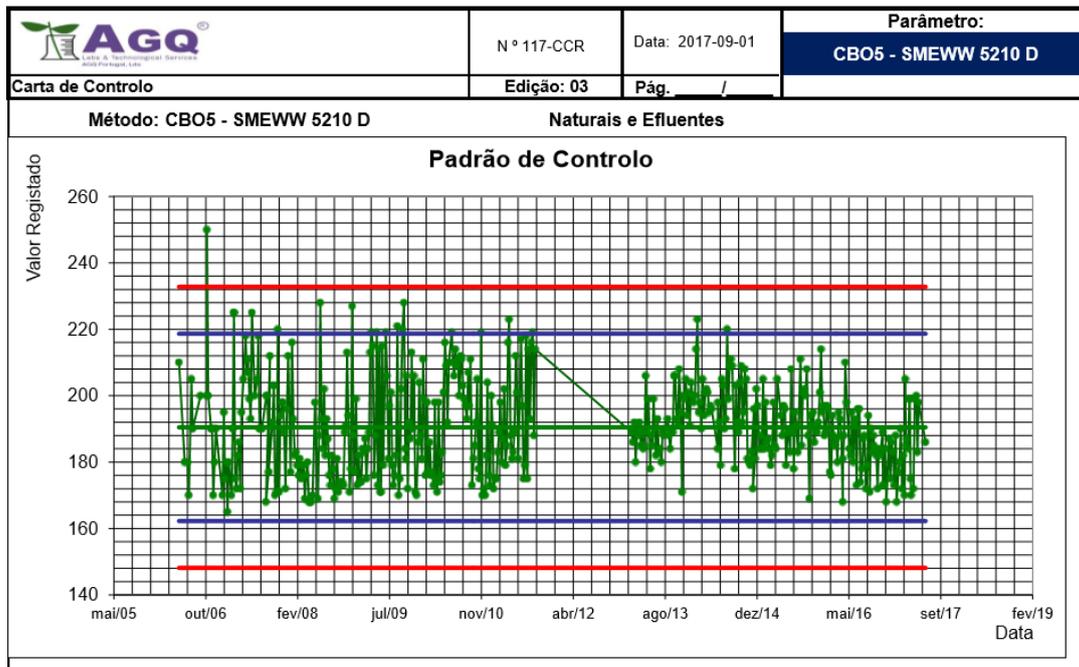


Gráfico 7.3.3.1 - Carta de controlo dos padrões para o método de CBO₅ respirométrico ⁽⁹⁾.

Observando o gráfico 7.3.3.1 podemos verificar que nas abcissas temos os dados correspondentes às datas de realização do controlo de qualidade, enquanto nas ordenadas temos o valor obtido para os padrões.

⁹ Todas as cartas de controlo foram providenciadas pela empresa onde foi realizado o estágio.

Como se encontra descrito no procedimento aplicado na determinação da carência bioquímica de oxigénio por método respirométrico, os padrões obtidos para a verificação do controlo de qualidade do CBO devem ser de 198 ± 30 mg O₂/L.

Tabela 7.3.3.1 - Dados para a construção da carta de controlo dos padrões de CBO₅ (10).

Carta de Controlo							
CBO5 - SMEWW 5210 D				Naturais e Efluentes			
Padrão de Controlo de:				198			
Média da Concentração Obs.				190,5			
Desvio Padrão da Conc. Observada				14,1			
CV (%)				7,4%			
Linha de Controlo Inferior				148,1			
Linha de Aviso Inferior				162,2			
Linha de Aviso Superior				218,7			
Linha de Controlo Superior				232,8			

nº de ensaios		470	
Data Inicial		17/mai/2006	
Data Final		1/jul/2017	

457	13/03/2017	205	148	162	190	219	233
458	16/03/2017	185	148	162	190	219	233
459	20/03/2017	187	148	162	190	219	233
460	28/03/2017	184	148	162	190	219	233
461	05/04/2017	199	148	162	190	219	233
462	06/04/2017	199	148	162	190	219	233
463	11/04/2017	175	148	162	190	219	233
464	13/04/2017	170	148	162	190	219	233
465	26/04/2017	172	148	162	190	219	233
466	03/05/2017	199	148	162	190	219	233
467	12/05/2017	200	148	162	190	219	233
468	18/05/2017	183	148	162	190	219	233
469	24/05/2017	198	148	162	190	219	233
470	01/07/2017	186	148	162	190	219	233

Analisando a tabela 7.3.3.1, podemos verificar que o valor do padrão de controlo é 198 mg O₂/L, e a linha central, ou seja, a que se obtém a partir da média dos resultados colocados na carta de controlo, é 190,5 mg O₂/L. O valor de coeficiente de variação, ou CV (%), corresponde à divisão do valor obtido para o desvio padrão, pelo valor obtido para a média.

O objetivo do cálculo do coeficiente de dispersão é verificar a estabilidade da carta de controlo, no que diz respeito aos resultados colocados em relação à média. Como podemos verificar, temos um valor baixo de CV, isto é, a carta de controlo apresenta uma baixa dispersão, logo, é estável.

Na carta de controlo podemos ainda constatar que, no mês de outubro de 2006, um ponto se encontrava acima do limite superior de controlo. Como refere o Guia nº 9 da RELACRE, como o novo ponto seguinte já se encontra dentro dos limites estipulados, o resultado anterior é igualmente aceite e prossegue-se com as análises.

Relativamente às linhas de aviso, tanto em outubro 2006 como em julho de 2009, verificou-se que 2 pontos sucessivos se encontravam acima do limite superior de aviso.

¹⁰ Todas as tabelas de dados foram providenciadas pela empresa onde foi realizado o estágio.

Em seguida, o novo ponto já se encontra dentro dos limites, logo os valores anteriores foram aceites e continuou-se com as análises.

Para verificar se a carta de controlo cumpre o critério associado à linha central, vamos considerar os valores apresentados na tabela 7.4.3.1. Como podemos ver, nunca temos a situação de existirem 6 pontos seguidos todos acima ou todos abaixo da linha central.

- CBO₅ Winkler

Tal como acontece com a determinação do CBO₅ por método respirométrico, no CBO₅ de Winkler, são preparados 3 padrões e 3 brancos, para o controlo de qualidade.

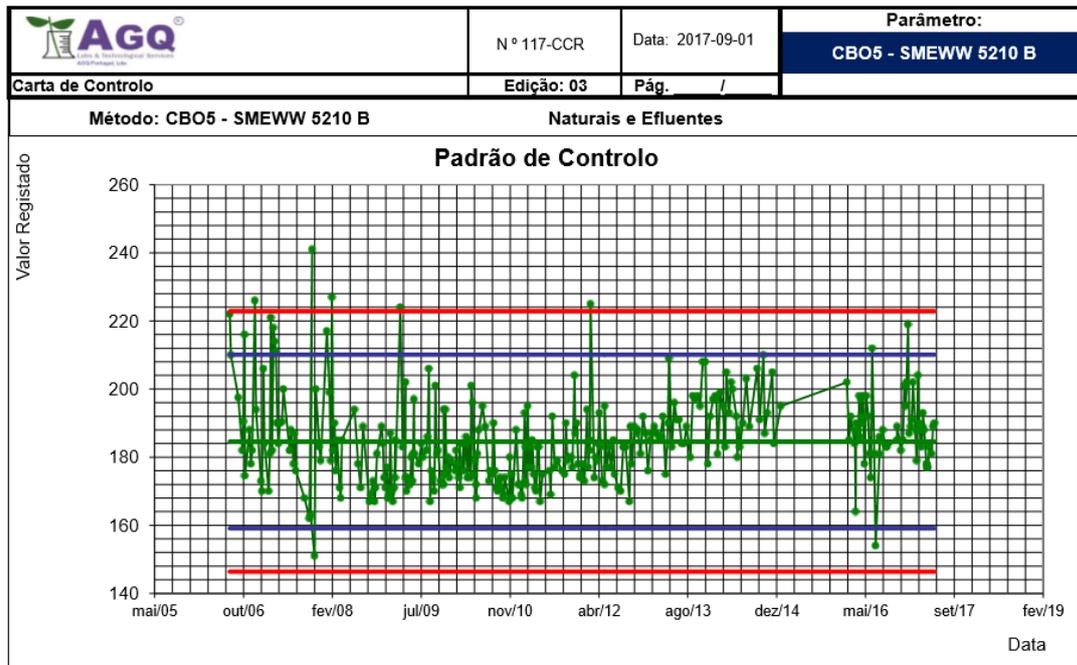


Gráfico 7.3.3.2 - Carta de controlo dos padrões para o método de CBO₅ de Winkler.

Tabela 7.3.3.2 - Dados para a construção da carta de controlo dos padrões de CBO₅.

Carta de Controlo	
CBO₅ - SMEWW 5210 B	Naturais e Efluentes
Padrão de Controlo de:	198
Média da Concentração Obs.	184,7
Desvio Padrão da Conc. Observada	13,1
CV (%)	7,1%
Linha de Controlo Inferior	145,4
Linha de Aviso Inferior	158,5
Linha de Aviso Superior	210,8
Linha de Controlo Superior	223,9

nº de ensaios	339
Data Inicial	24/jul/2006
Data Final	2/jun/2017

Resumo dos dados

Sequência	Data	Valor	Linh. Controlo Inf.	Linh. Aviso Inf.	Média	Linh. Aviso Sup.	Linh. Controlo Sup.
329	28/03/2017	189	145	159	185	211	224
330	29/03/2017	193	145	159	185	211	224
331	05/04/2017	188	145	159	185	211	224
332	18/04/2017	177	145	159	185	211	224
333	19/04/2017	178	145	159	185	211	224
334	21/04/2017	178	145	159	185	211	224
335	27/04/2017	177	145	159	185	211	224
336	04/05/2017	183	145	159	185	211	224
337	17/05/2017	181	145	159	185	211	224
338	25/05/2017	189	145	159	185	211	224
339	02/06/2017	190	145	159	185	211	224

No caso da carta de controlo do CBO₅ de Winkler, gráfico 7.3.3.2, podemos verificar que o padrão de controlo de qualidade é de 198 mg O₂/L e a linha central tem um valor de 184,7 mg O₂/L.

Nesta carta, tabela 7.3.3.2, o coeficiente de variação é baixo, apenas 7,1 %, o que significa que na carta de controlo temos uma baixa dispersão e elevada estabilidade.

Através da análise da carta de controlo podemos observar que em outubro de 2006, fevereiro de 2008, julho de 2009 e abril de 2012 foram obtidos valores para os padrões de controlo de qualidade que se encontram acima do limite superior de controlo. Em todos os casos pode-se igualmente constatar que o novo ponto obtido já se encontra dentro dos limites estipulados, e como tal, o valor anterior é tido como aceite e a análise continua.

No que diz respeito aos limites de aviso, podemos verificar que por volta do mês de outubro de 2006, existem 3 pontos consecutivos que se encontram acima do limite superior de aviso. Neste caso, o novo ponto obtido já se encontra em cima do limite de aviso, sendo que, por isso, foram considerados os valores anteriores e prosseguiu-se com as análises.

Para se verificar o cumprimento do requisito associado à linha central da carta de controlo, vamos então considerar os resultados apresentados na tabela 7.3.3.2. Podemos observar que os dados apresentados para as posições 332, 333, 334, 335, 336 e 337, se encontram todos abaixo da linha central, no entanto, o dado seguinte já se encontra dentro dos limites estabelecidos.

Podemos então concluir que todos os requisitos para as cartas de controlo de Shewhart foram cumpridos.

Tabela 7.3.3.3 - Dados para a construção da carta de controlo do padrão 30 mg O₂/L para o CQO.

Carta de Controlo	
CQO - NP 4329	Naturais e Effluentes
Padrão de Controlo de:	30
Média da Concentração Obs.	30,0
Desvio Padrão da Conc. Observada	1,8
CV (%)	6,0%
Linha de Controlo Inferior	24,6
Linha de Aviso Inferior	26,4
Linha de Aviso Superior	33,6
Linha de Controlo Superior	35,4

nº de ensaios	879
Data Inicial	14/jul/2006
Data Final	2/jun/2017

Resumo dos dados

Sequência	Data:	Valor	Linh. Controlo Inf.	Linh. Aviso Inf.	Média	Linh. Aviso Sup.	Linh. Controlo Sup.	LSup	Linf
870	20/mar/17	29,0	24,6	26,4	30,0	33,6	35,4	33,00	27,0
871	27/mar/17	27,0	24,6	26,4	30,0	33,6	35,4	33,00	27,0
872	10/abr/17	32,0	24,6	26,4	30,0	33,6	35,4	33,00	27,0
873	21/abr/17	31,0	24,6	26,4	30,0	33,6	35,4	33,00	27,0
874	24/abr/17	30,0	24,6	26,4	30,0	33,6	35,4	33,00	27,0
875	02/mai/17	31,0	24,6	26,4	30,0	33,6	35,4	33,00	27,0
876	10/mai/17	29,0	24,6	26,4	30,0	33,6	35,4	33,00	27,0
877	22/mai/17	29,0	24,6	26,4	30,0	33,6	35,4	33,00	27,0
878	30/mai/17	32,0	24,6	26,4	30,0	33,6	35,4	33,00	27,0
879	02/jun/17	31,0	24,6	26,4	30,0	33,6	35,4	33,00	27,0

No método de determinação da carência química de oxigénio, para o padrão de 30 mg O₂/L podemos verificar que a linha central tem um valor de 30 mg O₂/L, devido ao facto de este ser também o limite de quantificação usado no método.

O seu coeficiente de variação é de 6 %, logo, temos uma carta de controlo de baixa dispersão e estável.

Como podemos verificar pela carta de controlo, no gráfico 7.3.3.3 e na tabela 7.3.3.3, foram poucos os pontos que ultrapassaram os limites de aviso, superior e inferior, bem como os limites de controlo. Observando a tabela, podemos confirmar que em nenhum momento houve 6 pontos consecutivos no mesmo lado da linha central, logo, todos os critérios foram cumpridos.

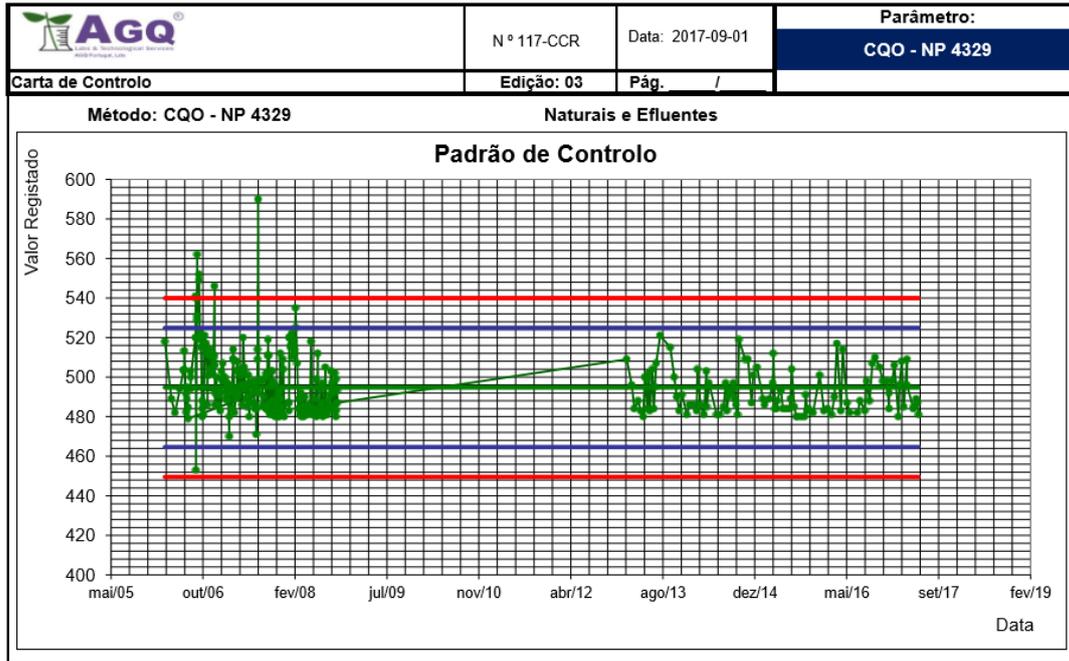


Gráfico 7.3.3.4 - Carta de controle do padrão de 500 mg O₂/L para o CQO.

Tabela 7.3.3.4 - Dados para a construção da carta de controle do padrão 500 mg O₂/L para o CQO.

Carta de Controle							
CQO - NP 4329	Naturais e Efluentes						
Padrão de Controle de:	500						
Média da Concentração Obs.	494,8						
Desvio Padrão da Conc. Observada	15,1						
CV (%)	3,05%						
Linha de Controle Inferior	449,6						
Linha de Aviso Inferior	464,6						
Linha de Aviso Superior	524,9						
Linha de Controle Superior	540,0						
		nº de ensaios	358				
		Data Inicial	16/mar/2006				
		Data Final	5/jun/2017				
Resumo dos dados							
Seqüência	Data:	Valor	Linh. Controle Inf.	Linh. Aviso Inf.	Média	Linh. Aviso Sup.	Linh. Controle Sup
346	13/01/2017	498	450	465	495	525	540
347	24/01/2017	506	450	465	495	525	540
348	15/02/2017	480	450	465	495	525	540
349	21/02/2017	496	450	465	495	525	540
350	06/03/2017	508	450	465	495	525	540
351	16/03/2017	485	450	465	495	525	540
352	03/04/2017	509	450	465	495	525	540
353	02/04/2017	496	450	465	495	525	540
354	08/05/2017	484	450	465	495	525	540
355	10/05/2017	485	450	465	495	525	540
356	23/05/2017	489	450	465	495	525	540

Tabela 7.3.3.5 - Dados para a construção da carta de controlo do padrão 1000 mg O₂/L para o CQO.

Carta de Controlo	
CQO - NP 4329	Naturais e Efluentes
Padrão de Controlo de:	10000
Média da Concentração Obs.	10030,4
Desvio Padrão da Conc. Observada	227,8
CV (%)	2,27%
Linha de Controlo Inferior	9347,0
Linha de Aviso Inferior	9574,8
Linha de Aviso Superior	10486,1
Linha de Controlo Superior	10713,9

nº de ensaios	226
Data Inicial	15/abr/2009
Data Final	7/jun/2017

Resumo dos dados

Sequência	Data:	Valor	Linh. Controlo Inf.	Linh. Aviso Inf.	Média	Linh. Aviso Sup.	Linh. Controlo Sup
213	19/dez/16	9667,0	9347	9575	10030	10486	10714
214	02/jan/17	10017,0	9347	9575	10030	10486	10714
215	10/jan/17	10031,0	9347	9575	10030	10486	10714
216	02/fev/17	10019,0	9347	9575	10030	10486	10714
217	16/fev/17	10095,0	9347	9575	10030	10486	10714
218	27/fev/17	9631,0	9347	9575	10030	10486	10714
219	08/mar/17	10315,0	9347	9575	10030	10486	10714
220	23/mar/17	9837,0	9347	9575	10030	10486	10714
221	05/abr/17	9625,0	9347	9575	10030	10486	10714
222	18/abr/17	10446,0	9347	9575	10030	10486	10714
223	17/mai/17	9622,0	9347	9575	10030	10486	10714

Tal como acontece com o padrão de 500 mg O₂/L, no padrão de 1000 mg O₂/L o valor correspondente à linha central está muito próximo do valor considerado padrão de controlo de qualidade. O coeficiente de variação é muito baixo daí a baixa dispersão dos resultados relativamente à linha central da carta de controlo.

Ao observarmos a carta de controlo, gráfico 7.3.3.5 e tabela 7.3.3.5, e comparando-a com as cartas dos restantes padrões usados na determinação da carência química de oxigénio, constata-se que este padrão é aquele que apresenta menor número situações preocupantes. Isto deve-se ao facto de os limites de controlo e de aviso, tanto superiores como inferiores, nunca serem ultrapassados, logo, as condições associadas a estes limites são cumpridas.

Relativamente à linha central, e tendo em consideração os dados anteriormente apresentados, verifica-se que o critério também é cumprido, uma vez que não existem 6 pontos consecutivos do mesmo lado da linha central.

- SDT

No que diz respeito ao parâmetro de determinação dos sólidos dissolvidos totais, são sempre preparados 3 padrões de diferentes concentrações e 1 branco. As cartas de controlo apresentadas em seguida dizem respeito apenas aos padrões, visto que não é construída uma para o branco.

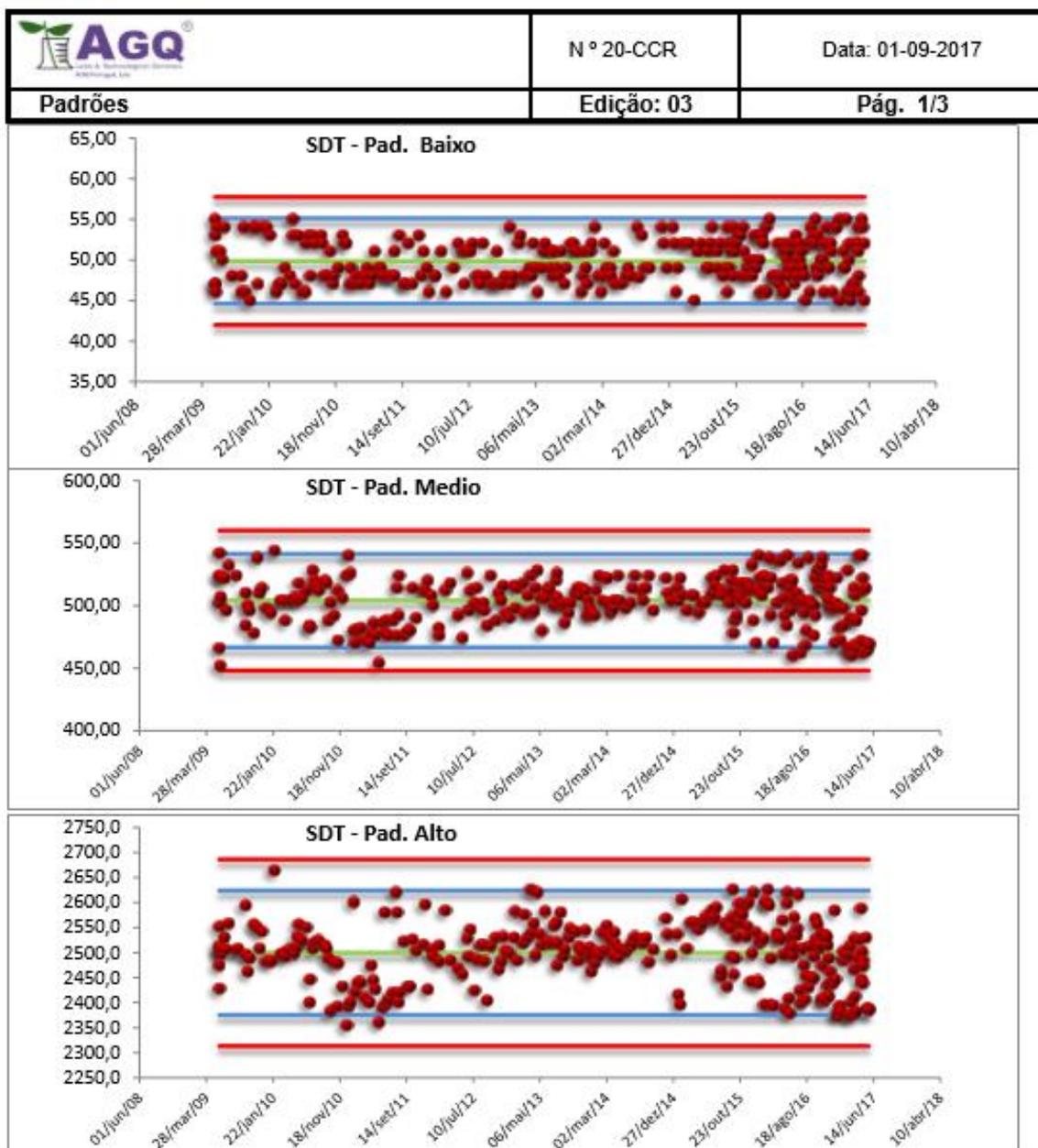


Gráfico 7.3.3.6 - Cartas de controlo dos padrões para os SDT.

Tabela 7.3.3.6 - Dados para a construção das cartas de controlo dos padrões dos SDT.

				Nº 20-CCR	Data: 01-09-2017		
SDT - Padrões				Edição: 03	Pág. 1 / 3		
	SDT			5,3%			
nº de pontos	293	293	294	X	0	0	0
Média	49,86	504,05	2499,61				
DP	2,627	18,691	62,183				
RSD %	5,3%	3,7%	2,5%	X	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!
Desvio p/ alvo	-0,3%	0,8%	0,0%		#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!
Lim. Controlo Inf.	41,98	447,98	2313,07	X			
Lim. Aviso Inf.	44,60	466,67	2375,25				
Lim. Aviso Superior	55,11	541,44	2623,98				
Lim. Cont. Sup.	57,74	560,13	2686,16				
Concentração	50,00	500,00	2500,00				
Seq.	Data:	P. Baixo	P. Intermedio	P. Alto	Data:		
286	20/abr/17	52,0	472,0	2588,0			
287	24/abr/17	51,0	540,0	2502,0			
288	27/abr/17	54,0	512,0	2438,0			
289	28/abr/17	48,0	522,0	2484,0			
290	28/abr/17	46,0	462,0	2472,0			
291	11/mai/17	55,0	514,0	2530,0			

Como podemos certificar pelas cartas de controlo, gráfico 7.3.3.6 e tabela 7.3.3.6, os 3 padrões têm diferentes concentrações. O padrão baixo é preparado usando 1 mL da solução padrão de 5 mg/L e é diluído num balão volumétrico de 100 mL.

O padrão médio ou intermédio é preparado usando 5 mL da solução padrão e é diluído num balão volumétrico de 50 mL. O padrão alto é preparado usando 25 mL da solução padrão, posteriormente diluídos num balão volumétrico de 50 mL.

Como se pode ver pela tabela que apresenta os dados obtidos durante o controlo de qualidade, os valores calculados para a linha central (média) não diferem muito das concentrações dos padrões. Todas possuem coeficientes de variação muito baixos ou mesmo nulos (no caso do padrão de concentração alta), logo a carta de controlo não apresenta uma dispersão elevada dos resultados relativamente à linha central.

Em todas as cartas podemos verificar o cumprimento do critério associado aos limites de controlo, superiores e inferiores, uma vez que em nenhuma delas existem pontos que os ultrapassem. No que diz respeito aos limites de aviso, na carta de controlo do padrão baixo, podemos constatar que nenhum ponto ultrapassa os limites; na carta de controlo do padrão médio, já existem 2 pontos que ultrapassam os limites, no entanto o ponto seguinte

já se encontra dentro dos limites, logo o valor anterior é considerado como aceite. Por fim, na carta de controlo do padrão alto, podemos observar que existem 3 pontos que se encontram acima do limite de aviso, no entanto, não são consecutivos, logo, o critério associado aos limites de aviso é cumprido.

Finalmente, no que diz respeito à linha central, podemos analisar a tabela anteriormente apresentada e constatar que o requisito associado à linha central das cartas de controlo de qualidade é cumprido, uma vez que em nenhuma das cartas de controlo se detetam 6 pontos consecutivos de um dos lados da linha central.

- SST

Para a determinação dos sólidos suspensos totais são utilizados 3 padrões para a realização do controlo de qualidade do método. Para a análise dos padrões temos o padrão baixo de concentração de 50 mg/L, o médio de 500 mg/L e o alto de 2000 mg/L.

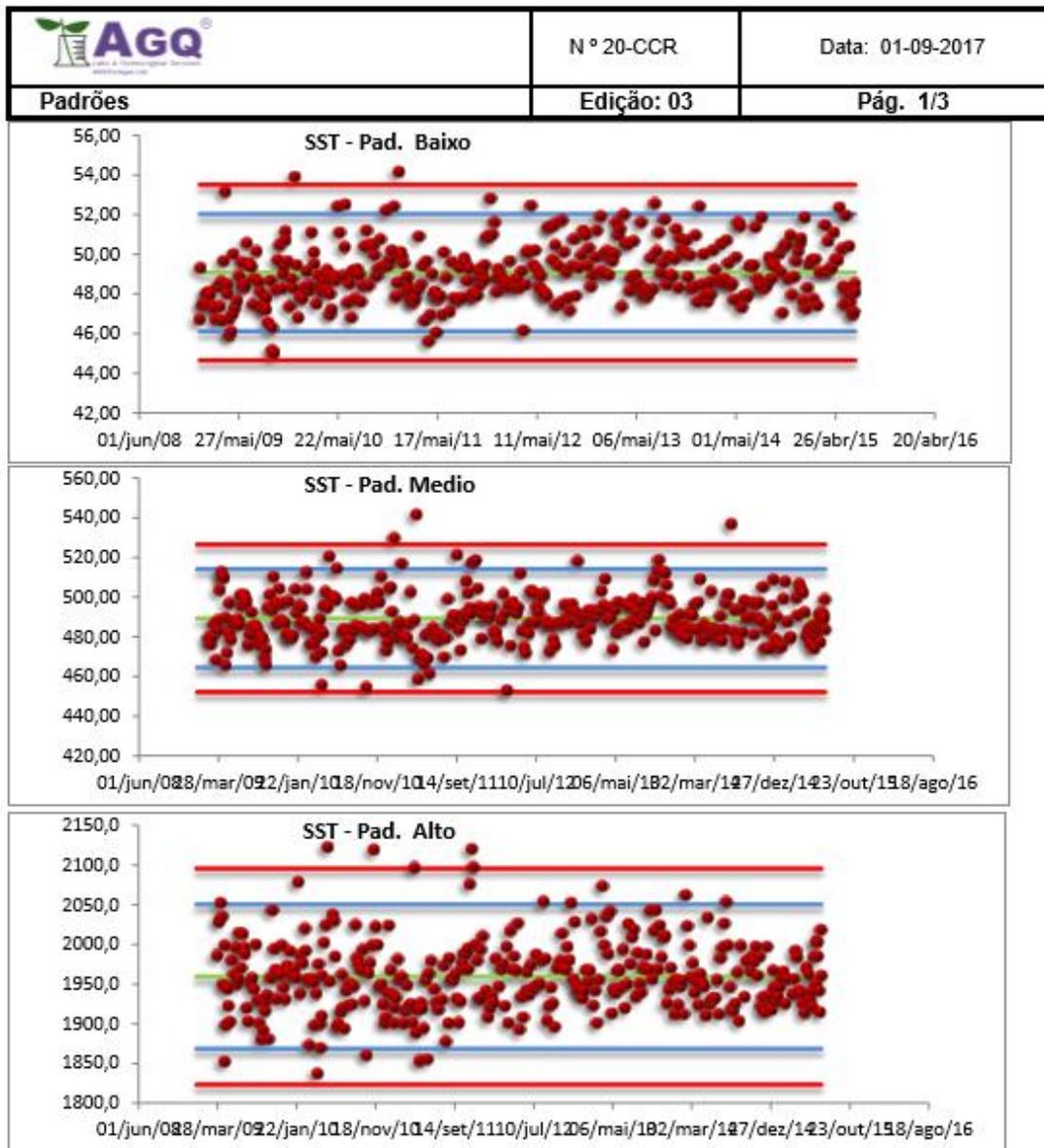


Gráfico 7.3.3.7 - Cartas de controlo dos padrões para os SST.

Tabela 7.3.3.7 - Dados para a construção das cartas de controlo dos padrões dos SST.

				Nº 20-CCR	Data: 01-09-2017		
SST - Padrões				Edição: 03	Pág. 1 / 3		
		SST					
nº de pontos	361	351	345	X	0	0	0
Média	49,1	489	1960				
DP	1,5	12	45				
RSD %	3,0%	2,5%	2,3%	X	#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!
Desvio p/ alvo	-1,8%	-2,1%	-2,0%		#VALOR!	#VALOR!	#VALOR!
Lim. Controlo Inf.	44,65	452,12	1823,30	X			
Lim. Aviso Inf.	46,13	464,53	1868,70				
Lim. Aviso Superior	52,03	514,17	2050,31				
432	28/abr/17	47,9	480,0	1924,0			
433	28/abr/17	50,3	492,4	1932,0			
433	05/mai/17	47,9	479,7	1930,4			
434	11/mai/17	47,3	481,8	1921,6			
434	16/mai/17	49,6	484,1	1940,4			
435	18/mai/17	48,4	474,3	1987,2			
435	22/mai/17	47,5	509,5	1941,2			
436	23/mai/17	52,2	480,7	1972,0			
436	24/mai/17	51,2	481,4	1904,4			

Tendo em consideração as concentrações dos 3 padrões, podemos verificar, no gráfico 7.3.3.7 e na tabela 7.3.3.7, que a média dos resultados inseridos (valor que corresponde à linha central) não difere muito da concentração dos padrões, uma vez que todos apresentam baixos coeficientes de variação.

Como podemos verificar pelas 3 cartas de controlo de qualidade, os limites de controlo inferiores nunca são ultrapassados. Por outro lado, os limites superiores são transpostos em várias ocasiões. No entanto, podemos constatar que, para os padrões baixo e médio, apesar de haver pontos acima dos limites estabelecidos, o novo ponto analisado já se encontra dentro dos limites. No caso da carta de controlo para o padrão alto, podemos verificar que, no mês de setembro de 2011, existem 3 pontos muito próximos, sendo que um deles se encontra em cima do limite superior. Por essa razão o resultado foi aceite e a análise continuou. Ainda assim, o terceiro ponto situou-se novamente acima dos limites estipulados, mas mais uma vez o problema foi resolvido e o novo ponto já se encontra dentro dos limites.

Relativamente à linha central, ao analisarmos a tabela anteriormente apresentada podemos confirmar que, no caso dos padrões baixo e médio, os valores cumprem o critério associado à linha central. No caso do padrão alto, o critério é igualmente cumprido, no entanto, se se verificasse um sexto ponto no mesmo lado da linha central, o método teria de ser interrompido até que o problema fosse corrigido.

Capítulo 8 - Conclusão

A presente tese descreve os diferentes passos na validação de métodos analíticos usados na determinação de alguns parâmetros físico-químicos em águas superficiais, residuais e subterrâneas, e a implementação e validação de um método inovador, no contexto das atividades do Laboratório AGQ Labs Portugal.

As águas superficiais, residuais e subterrâneas são suscetíveis de sofrer alterações na sequência de reações químicas e biológicas, que podem ocorrer desde o período de amostragem até ao início das análises. Estas alterações podem acontecer de forma muito rápida, pelo que, as concentrações determinadas em ambiente laboratorial podem ser diferentes das existentes no momento de recolha, se não forem tomadas precauções durante a amostragem, transporte e armazenamento.

Todas as etapas realizadas antes do momento da análise são essenciais para a obtenção de resultados com uma precisão, exatidão e linearidade adequadas. Por exemplo, uma colheita mal efetuada para o parâmetro de CBOB₅, que se encontra dependente do oxigénio dissolvido inicial, pode traduzir-se em variações do seu valor real.

Em cada um dos parâmetros analisados, é sempre necessária a realização do controlo de qualidade, sendo que este consiste na elaboração de padrões e brancos. As cartas de controlo são obtidas através da introdução dos valores conseguidos durante a análise dos padrões de controlo de qualidade.

Durante o processo de acreditação e validação de um método, a entidade que realiza a acreditação tem sempre que verificar a estabilidade associada à carta de controlo do método em avaliação. As cartas de controlo informam se estamos perante um método confiável, ou seja, um método que consegue desempenhar a sua função, de forma adequada, sob condições pré-definidas. No âmbito deste trabalho, as cartas de controlo aqui apresentadas revelaram que os métodos revalidados e o método implementado são estáveis e confiáveis.

Através dos resultados obtidos, foi possível verificar diferenças entre os vários tipos de águas. No que diz respeito às águas residuais, estas apresentam, em todos os parâmetros físico-químicos analisados, valores muito superiores aos exibidos pelas amostras de águas superficiais e subterrâneas, isto porque se encontram em maior contacto com contaminantes. Este tipo de águas possui um critério de aceitação muito superior, definido pelo DL nº 236/98. As águas superficiais e subterrâneas apresentam resultados muito mais baixos nos diferentes parâmetros analisados (CBO₅, CQO, SST e SDT) e idênticos entre si, sendo que por isso possuem os mesmos valores máximos recomendados.

Por fim, foi possível acreditar e validar um novo método de determinação da carência bioquímica de oxigênio, por sonda de luminescência, após a verificação de toda a documentação associada, como o protocolo, as cartas de controle obtidas e as comparações entre métodos previamente validados. O laboratório da empresa ficou assim com um novo método pronto a auxiliar no grande volume de amostras para analisar o parâmetro de CBO_5 , garantindo uma maior rapidez e produtividade por parte dos seus funcionários.

“A ciência será sempre uma busca e jamais uma descoberta. É uma viagem, nunca uma chegada” (Karl Popper).

Referências bibliográficas

- [1] AGQ Labs Portugal. [Online] 15 de janeiro de 2017. <http://agqlabs.pt/>.
- [2] Pedro Miguel da Silva Magalhães. Política de Gestão. Alcochete : s.n., 2017.
- [3] *Guia de Validação e Controle de Qualidade Analítica*. Brasília : Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2011.
- [4] Brito, Natilene Mesquita, et al. *Validação de Métodos Analíticos: Estratégico e Discussão*. Curitiba : s.n., 2003.
- [5] Guia para a Acreditação de Laboratórios Químicos. *Guia para a Acreditação de Laboratórios Químicos*. Caparica : Instituto Português de Acreditação, 2011.
- [6] Marques, Aida, et al. Guia Relacre 13 - Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química. *Guia de Validação de Métodos Internos*. fevereiro de 2000, pp. 1-51.
- [7] Huber, Ludwig. *Validation of analytical methods*. Germany : Agilent Technologies, 2010.
- [8] *Guia para a Validação dos Métodos Analíticos para a determinação de resíduos em matrizes biológicas de origem animal*. World Organisation for Animal Health. [Online] abril de 2011. [Citação: 5 de janeiro de 2017.] <http://www.rr-america.oie.int/index.php?id=315>.
- [9] Mendes, Alexandra Sofia. *Implementação e Validação de Métodos Analíticos*. Funchal : Laborat, 2004.
- [10] *Linearity study on detection and quantification limits for the determination of avermectins using linear regression*. Ismail, Rafidah, et al. 2014, Journal of food and drug analysis, Vol. 22, pp. 407-412.
- [11] *Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantitation*. Armbruster, David A e Pry, Terry. 2008, The Clinical Biochemist Reviews, pp. 49-52.
- [12] *Bioanalytical method validation: An updated review*. Tiwari, Gauray e Tiwari, Ruchi. 2010, Journal of young pharmacists, pp. 25-38.
- [13] *Diagnostic methods I: sensitivity, specificity, and other measures of accuracy*. Stralen, Karlijn J. van, et al. 2009, Kidney International, Vol. 75, pp. 1257-1263.
- [14] *Certified reference materials for the quality control of measurements in environmental monitoring*. Maier, E. A. 1991, Trends in analytical chemistry, Vol. 10, pp. 340-347.
- [15] The NIST reference on constants, units and uncertainty. [Online] [Citação: 30 de janeiro de 2017.] <http://physics.nist.gov/cuu/Uncertainty/glossary.html>.
- [16] EPA. Measurement uncertainty. *MARLAP Manual and Supporting Documents*. s.l. : Marlap, 2004, pp. 1-111.
- [17] *Evaluation of the uncertainty of measurement in calibration*. EA Laboratory Committee. 2013. European Accreditation.

- [18] The NIST reference on constants, units and uncertainty. [Online] [Citação: 30 de janeiro de 2017.] <http://physics.nist.gov/cuu/Uncertainty/coverage.html>.
- [19] NDT Resource Center. NDT Resource Center. [Online] 17 de agosto de 2011. [Citação: 1 de fevereiro de 2017.] <https://www.nde-ed.org/GeneralResources/Uncertainty/Combined.htm>.
- [20] NIST- National Institute of Standards and Technology. [Online] 26 de setembro de 2016. [Citação: 7 de fevereiro de 2017.] <https://www.nist.gov/pml/nist-tn-1297-5-combined-standard-uncertainty>.
- [21] IPAC. IPAC. [Online] [Citação: 5 de setembro de 2017.] <http://www.ipac.pt/>.
- [22] Costa, Andreia Isabel. *Controlo da Qualidade: Auditorias a métodos de ensaio*. Porto : s.n., 2015.
- [23] IPAC. *Relatório de Avaliação - L0128*. Alcochete : s.n., 2017.
- [24] Polido, Cláudia Raquel Branco e Lopes, Fabiana Filipa Carvalho. *Avaliação do impacto da descarga de águas residuais na qualidade da linha de água*. Guarda : Instituto Politécnico da Guarda, 2011.
- [25] Ecobacterias. [Online] [Citação: 20 de outubro de 2017.] www.ecobacterias.com.
- [26] Fernandes, Alexandra. fcloud. *Determinação da condutividade elétrica, resíduo seco ou mineralização total, cloro residual livre total e cloretos em amostras de Águas/Águas Residuais*. [Online] 1 de dezembro de 2016. [Citação: 22 de outubro de 2017.] www.cloud.fcencias.com/detrminacao-da-conutividade-eletrica-residuo-seco-ou-mineralizacao-toral-cloro-residual-livre-total-e-cloretos-em-amostras-de-aguasaguas-residuais/.
- [27] Parron, Lucilia Maria, Muniz, Daphne Heloisa de Freitas e Pereira, Claudia Mara. *Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água*. Colombo : s.n., 2011.
- [28] Critérios de Admissão. [Online] [Citação: 22 de outubro de 2017.] www.sm-castelobranco.pt/online/criterios-de-admissao.aspx.
- [29] SMAS Município de Almada. [Online] 2012. [Citação: 25 de outubro de 2017.] www.smaalmada.pt.
- [30] *Caracterização de águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos como etapa inicial para a sua remediação*. Schneider, Joice Brochier, et al. Brasil: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011.
- [31] Vitó, Camila Vieira Goudinho, et al. *Avaliação da qualidade da água: determinação dos possíveis contaminantes da água de poços artesianos na região noroeste fluminense*. ACTA Biomedica Brasiliensia. 2, 2016, Vol. 7.
- [32] Morais, Reurysson Chagas de Sousa e de Araújo, Inessa Racine Gomes. *Análise espacial da concentração de sólidos totais dissolvidos (STD) em águas subterrâneas da região norte do Pauí*. Revista Equador. 4, 2015, Vol. 4.
- [33] Cabedo e Simas, Luís Filipe da Costa. *Água para Consumo Humano - Perspectivas Gerais sobre as suas Características e o seu Tratamento*. Química. 67, 1997.

- [34] Naime, Roberto e Fagundes, Rosângela Schuch. *Controle da qualidade da Água do Arroio Portão*. Pesquisas em Geociências. 2005, Vol. 32.
- [35] Rodrigues, Maria Eduarda Guimarães. *Validação e controlo de qualidade de métodos para a determinação dos iões nitrato, nitrito e amónio em águas naturais*. Porto : Universidade do Porto, 2014.
- [36] Franco, Nuno Soares, et al. *Guia RELACRE 9 - Alguns Exemplos de Cartas de Controlo em Laboratórios de Análise Química*. s.l. : RELACRE, 1998.
- [37] Labs, AGQ. PO-39. *Validação de Métodos e Controlo de Qualidade - Acreditação Flexível*. Alcochete : s.n., 2015.