



Estudo para a Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica

PEDRO MIGUEL RIBEIRO DA SILVA

novembro de 2022

Estudo para a Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica

Pedro Miguel Ribeiro da Silva

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, área de especialização de Tecnologias de Proteção Ambiental

Departamento de Engenharia Química

Mestrado em Engenharia Química — Tecnologias de Proteção Ambiental

Orientadora na empresa: Eng.^a Ana Oliveira

Orientadora no ISEP: Eng.^a Salomé Teixeira



Outubro 2022

Agradecimentos

Queria começar esta secção de agradecimentos por agradecer à Águas de Valongo, S.A. por me ter aceitado neste estágio onde certamente cresci e aprendi muito, ganhando uma nova noção do que consiste trabalhar num laboratório e em ambiente empresarial. Um especial agradecimento à Eng^a Ana Oliveira por me ter orientado e à Helena Sousa por me ter acompanhado e me acolhido durante todo o estágio.

Quero agradecer à Eng^a Salomé Teixeira pela importante orientação que me forneceu encontrando-se sempre disponível para me ajudar, transmitindo-me conhecimentos importantes que foram facilitando a realização deste relatório com a utilidade das suas correções e recomendações. A todos os docentes que me transmitiram, ao longo do mestrado, todo o seu conhecimento preparando-me para enfrentar o mundo do trabalho com a melhor preparação possível.

À minha família pelo esforço, dedicação e paciência nestes cinco anos. Sem eles não seria possível concluir esta etapa de grande importância pessoal.

Aos meus amigos: Xavier Gomes, Ana Cidade, Maria Emília, Marta Vieira, Beatriz Alves e Magda Campos. Obrigado por me ajudarem nos momentos mais difíceis e por me terem transmitido a coragem de acabar esta dissertação. Foi difícil, mas vocês tornaram sem dúvida o processo mais fácil. Eternamente grato pela vossa companhia e carinho.

Resumo

Para que um laboratório de análise físico-químicas produza resultados fiáveis, os seus métodos de ensaio têm de ser constantemente avaliados, de modo a garantir não só a sua adequabilidade e qualidade, mas também a comparabilidade dos resultados analíticos. A avaliação e validação dos métodos de ensaio cresceu em sintonia com o conceito de qualidade, apresentando ambos uma elevada importância no seio industrial. Nos laboratórios de análise responsáveis pela emissão de resultados, que muitas das vezes influenciam etapas de processos e/ou avaliam a sua eficiência, a fiabilidade dos resultados é crucial, estando frequentemente sujeitos a regulamentação, como é o caso dos laboratórios acreditados para efetuarem a monitorização química do estado da água.

A Águas de Valongo, S.A. é responsável pela exploração de diversas ETAR, estando obrigada a apresentar à Agência Portuguesa do Ambiente, os boletins analíticos que comprovam a eficiência e cumprimento dos limites de emissão de acordo com a legislação em vigor.

No laboratório da empresa são realizadas diariamente análises de controlo às ETAR de Campo-Valongo, Ermesinde, Alfena (Nossa Senhora do Amparo) e à mini-ETAR da Palmilheira. As análises de controlo focam-se nos parâmetros com valores limite de emissão estabelecidos no Decreto-Lei n.º 152/2017 e em parâmetros de interesse que ajudam a controlar eventuais alterações ao processo de tratamento.

A carência química de oxigénio, carência bioquímica de oxigénio ao final de 5 dias, sólidos suspensos totais, sólidos suspensos fixos, sólidos suspensos voláteis, nitrogénio total e fósforo total, foram os parâmetros avaliados e para os quais se estabeleceu um plano de controlo de qualidade analítica interno. A implementação do sistema de controlo de qualidade implicará o consumo recursos, nomeadamente reagentes, tendo sido realizada uma estimativa de custos para a sua operacionalização.

O controlo de qualidade da amostragem foi também, no âmbito do trabalho realizado, considerada, pois sem assegurar a colheita adequada das amostras, o seu transporte e conservação (preservação) não será possível gerar resultados de qualidade e que respondam corretamente às exigências estabelecidas.

Palavras-Chave: Águas Residuais; Amostragem; Controlo de Qualidade Analítica; Controlo de Qualidade Interno; Validação de Métodos de Ensaio.

Abstract

For a physical-chemical analysis laboratory to produce reliable results, test methods must be constantly evaluated to guarantee not only their suitability and quality but also the comparability of analytical results. The evaluation and validation of test methods grew in line with the concept of quality, which are highly important in the industrial sector. In the analysis laboratories responsible for issuing results, which often influence process steps or evaluate their efficiency, the reliability of the results is crucial, and they are often subject to regulation, as is the case of laboratories accredited to monitoring water state chemistry.

Águas de Valongo, S.A. is responsible for the operation of several WWTP, being obliged to present to the Portuguese Environment Agency the analytical bulletins that prove the efficiency and compliance with the emission limits following the legislation in force.

The company's laboratory, daily control analyses are carried out at the WWTPs in Campo-Valongo, Ermesinde, Alfena (Nossa Senhora do Amparo), and at the mini-WWTP in Palmilheira. Control analyses focus on parameters with emission limit values established in Decree-Law no. 236/98 of the Portuguese constitution and on parameters of interest that help to control eventual changes to the treatment process.

Chemical oxygen demand, biochemical oxygen demand after 5 days, total suspended solids, fixed suspended solids, volatile suspended solids, total nitrogen, and total phosphorus were the parameters evaluated and for which a quality control plan was established internal analytics. The implementation of the quality control system will involve the consumption of resources, namely reagents, and a cost estimate has been carried out for its operation.

The quality of the sampling was also considered, within the scope of the work carried out because without ensuring the proper collection of the samples, their transport, and conservation (preservation) it will not be possible to generate quality results that correctly meet the established requirements.

Key words: Analytical Quality Control; Internal Quality Control; Sampling; Validation of Test Methods; Wastewaters.

Índice

Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas	xiii
Siglas e Abreviaturas	xv
Capítulo 1. Introdução	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Apresentação da Empresa.....	1
1.3. Tema e Objetivos.....	2
1.4. Organização do Relatório	3
Capítulo 2. Enquadramento Teórico	5
2.1. Legislação da Água	5
2.2. Legislação Aplicada Para as Águas Residuais	6
Capítulo 3. Qualidade	9
3.1. As 4 Eras da Qualidade	9
3.1.1. Era da Inspeção	9
3.1.2. Era do Controlo Estatístico do Processo	11
3.1.3. Era da Garantia da Qualidade	12
3.1.4. Era da Gestão Estratégica da Qualidade	13
3.2. As Ferramentas da Qualidade.....	14
3.3. Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica	15
3.3.1. Norma EN ISO/IEC-17025	17
3.3.2. Controlo de qualidade interno.....	19
3.3.2.1. Replicados.....	20
3.3.2.2. Materiais de referência internos	20
3.3.2.3. Amostras cegas.....	21
3.3.2.4. Adição padrão	21
3.3.2.5. Cartas de Controlo.....	22

3.3.3. Controlo da qualidade externo	24
3.4. Validação interna de métodos de ensaio.....	26
3.4.1. Avaliação indireta	28
3.4.1.1. Seletividade/especificidade	28
3.4.1.2. Quantificação	28
3.4.1.3. Precisão	29
3.4.1.4. Robustez.....	30
3.4.2. Avaliação direta	30
3.4.2.1. Materiais de referência certificados	30
3.4.2.2. Ensaio interlaboratoriais	31
3.4.2.3. Testes comparativos	31
Capítulo 4. Descrição experimental.....	33
4.1. Amostragem de águas residuais	39
4.1.1. Controlo de qualidade na amostragem.....	40
4.1.1.1. Recolha de brancos na amostragem.....	42
4.1.1.2. Replicados na amostragem	44
4.1.1.3. Amostras fortificadas na amostragem.....	44
4.2. Carência Química de Oxigénio.....	44
4.2.2. Controlo de qualidade analítica da CQO	46
4.3. Carência Bioquímica de Oxigénio, ao fim de 5 dias	48
4.3.2. Controlo de qualidade analítica da CBO ₅	51
4.4. Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis.....	52
4.4.1. Controlo de qualidade analítica de SST, SSV e SSF	54
4.5. Fósforo Total	54
4.5.1. Controlo de qualidade analítica de PT	56
4.6. Nitrogénio Total.....	57
4.6.1. Controlo de qualidade analítica de NT.....	58

Estudo para a Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica

4.7. Variáveis na implementação do controlo de qualidade	58
Capítulo 5. Sistema de controlo de qualidade analítica	61
Capítulo 6. Conclusões e Sugestões Para Trabalho Futuro	67
Bibliografia	69
Anexo A. Certificados de qualidade da <i>Hach</i>	A-1
Anexo B. Custos associados ao Sistema de Controlo.....	B-1

Índice de Figuras

Figura 3.1- Primeiro modelo de carro produzido em massa, Ford T.....	10
Figura 3.2- Exemplo de gráfico de controlo que se pode encontrar numa carta de controlo.	22
Figura 3.3- Exemplo da distribuição que pode ocorrer numa carta de controlo.....	24
Figura 4.1- Recolha de amostras do efluente tratado, com recurso a um amostrador automático.	34
Figura 4.2- Recolha de amostras num tanque de arejamento de uma ETAR.	42
Figura 4.3- Esquematização da aplicação da técnica de brancos.....	43
Figura 4.4- <i>Kits</i> utilizados para a determinação de CQO.	46
Figura 4.5- OxiTop, da VWR, utilizados para a determinação de CBO5.	49
Figura 4.6- <i>Kit</i> da Hach utilizado para a determinação de fósforo total.	55
Figura 4.7- Espectrofotómetro e termorreator da <i>Hach Lange</i> utilizados.....	59

Índice de Tabelas

Tabela 2. 1- VLE requisitos para os parâmetros CBO ₅ , CQO, SST, NT e PT presentes no Decreto-Lei 152/97.	8
Tabela 4.1- Plano semanal de recolha de amostras para controlo analítico.	36
Tabela 4.2- Recipientes, volume mínimo, técnica de preservação e tempo máximo de armazenamento para cada parâmetro analisado.	40
Tabela 4.3- Volumes adequados de amostra, consoante a gama de medição de CBO ₅	50
Tabela 5.1- Periodicidade, frequência mínima e custo das técnicas de controlo por mês e por parâmetro.	63

Siglas e Abreviaturas

AEA	Agência Europeia do Ambiente
AGV	Ácidos Gordos Voláteis
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
CBO ₅	Carência Bioquímica de Oxigénio ao final de 5 dias
CQO	Carência Química de Oxigénio
CQT	Controlo da Qualidade Total
e.p.	Equivalente Populacional
EPA	<i>Environment Protection Authority</i>
ERSAR	Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
ETEI	Estação de Tratamento de Efluentes Industriais
IVL	Índice Volumétrico de Lamas
LIC	Limite de Controlo Inferior
LSC	Limite de Controlo Superior
NT	Nitrogénio Total
PT	Fósforo Total
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
VLE	Valor Limite de Emissão

Capítulo 1. Introdução

1.1. Enquadramento

A presente dissertação foi elaborada no âmbito da unidade curricular de Dissertação/Estágio, no ano letivo de 2021/2022, do Mestrado em Engenharia Química – Tecnologias de Proteção Ambiental do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP).

O trabalho desenvolvido foi realizado em ambiente empresarial na empresa Águas de Valongo, S.A. pertencente ao grupo Be Water, S.A., mais concretamente no laboratório da Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) de Campo/Valongo, sediada em Campo, Valongo, Porto.

Numa fase inicial, de 04/10/2021 a 24/01/2022, o estágio realizou-se presencialmente um dia por semana. Do dia 28/02/2022 a 31/07/2022, o estágio realizou-se na mesma modalidade, desta vez cumprindo o horário semelhante a um colaborador da empresa, de segunda-feira a sexta-feira entre as 8h30 e as 17h30.

1.2. Apresentação da Empresa

A Compagnie Générale des Eaux (Portugal), S.A., hoje designada como Be Water, S.A., atua em Portugal desde 1991, ano em que houve a alteração à lei de delimitação de setores, permitindo aos municípios confiarem a gestão dos seus sistemas de abastecimento e tratamento de águas a empresas privadas. No caso específico do município de Valongo, o contrato de concessão foi atribuída à empresa Águas de Valongo, S.A. (Be Water, 2013).

A Be Water, S.A. é uma empresa privada que atua no serviço de distribuição de água a mais de 230 mil habitantes em território nacional, através de duas subsidiárias na região norte, a Águas de Valongo, S.A e a Águas de Paredes, S.A., e também uma subsidiária na região centro, Águas de Ourém. Para além disso, é responsável pela exploração e/ou manutenção de diversas ETAR de norte a sul (Be Water, 2013).

A Águas de Valongo, S.A. é responsável pela exploração de três grandes ETAR:

- **ETAR de Ermesinde e Alfena:** Apresenta um caudal médio de descarga de 8040 m³/dia com um nível de tratamento secundário. É estimado que sirva 50000 habitantes;
- **ETAR de Alfena:** Apresenta um caudal máximo de descarga de 30 m³/h com um nível de tratamento secundário. É estimado que sirva 1500 habitantes;

- **ETAR de Valongo/Campo/Sobrado:** Apresenta um caudal médio de descarga de 26553 m³/dia com um nível de tratamento secundário. É estimado que sirva 84587 habitantes.

A empresa assume como objetivos:

- Gerir e operar os sistemas de abastecimento de água e de saneamento;
- Garantir um serviço de qualidade sustentado em novas tecnologias e na sustentabilidade económica e financeira;
- Assegurar a gestão e operação de recursos humanos devidamente formados e empenhados;
- Promover o desenvolvimento sustentável da gestão dos recursos hídricos, num contexto de economia circular (Be Water, 2013).

1.3. Tema e Objetivos

O tema proposto para a presente dissertação, estudo para a implementação de um sistema de controlo de qualidade analítica, surge na necessidade de cumprir os requisitos presentes no Decreto-Lei n.º 83/2011 (Decreto-Lei n.º 83/2011 de 20 de junho do Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, 2011), de 20 de junho do Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, que transpõe para direito interno a Diretiva Europeia 2009/90/CE (Diretiva 2009/90/CE da Comissão Europeia de 31 de julho, 2009). Segundo este Decreto-Lei e da Diretiva Europeia, as entidades responsáveis pela gestão e exploração das ETAR têm de apresentar à entidade responsável pela gestão ambiental do país, no caso de Portugal a Agência Portuguesa do Ambiente (APA), os boletins analíticos que comprovam a eficiência e cumprimento dos limites de emissão. Para que sejam considerados válidos, os mesmos têm de ser emitidos por laboratórios externos e certificados. A necessidade de implementação de um sistema de controlo de qualidade analítica surge para que os laboratórios, como o caso do laboratório onde se realizou o estágio, possam obter a informação necessária para monitorizar as etapas de tratamento e, adicionalmente, fornecer dados relevantes à APA sobre o controlo diário realizado.

No laboratório onde se realizou a dissertação são realizadas análises de controlo às ETAR de Campo-Valongo, Ermesinde, Alfena (Nossa Senhora do Amparo) e à mini-ETAR da Palmilheira. As análises de controlo focam-se nos parâmetros com valores limite de emissão (VLE) estabelecidos no Decreto-Lei n.º 152/2017 (Decreto-Lei 152/2017 de 19 de junho do

Ministério do Ambiente, 2017) e em parâmetros de interesse que ajudem a controlar eventuais alterações ao processo de tratamento, tais como carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio ao final de 5 dias (CBO₅), pH, sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV), nitrogénio total (NT) e fósforo total (PT) para a fase líquida. Quanto à fase sólida, constituída pelas lamas responsáveis pelo tratamento dos efluentes, são controlados o pH, a percentagem de matéria seca, os SST, os SSF, os SSV, o índice volumétrico de lamas (IVL), ao fim de 30 minutos, os ácidos gordos voláteis (AGV) e a alcalinidade.

O objetivo da presente dissertação é realizar um estudo para a implementação de um sistema de controlo de qualidade analítica, de modo a garantir a qualidade dos resultados obtidos. A implementação deste sistema acarreta custos acrescidos à entidade responsável pela manutenção do laboratório, que se encontram estimados no presente documento.

1.4. Organização do Relatório

A presente dissertação é composta por 4 capítulos.

Após este primeiro capítulo introdutório, segue-se o capítulo 2 que contém os fundamentos teóricos e uma breve revisão bibliográfica da legislação, atualmente em vigor, no âmbito da água, valores limite de emissão e periodicidade da amostragem.

O capítulo 3 é focado na qualidade, abordando a evolução da mesma até ao conceito que conhecemos nos dias de hoje, as ferramentas utilizadas na gestão da qualidade, com foco nas cartas de controlo e os requisitos necessários para a implementação de um sistema de controlo de qualidade analítica, mais especificamente uma breve referência à Norma ISO/IEC 17025. Nesta norma internacionalmente reconhecida são abordados vários parâmetros de elevado interesse para que se possam assegurar a qualidade dos resultados obtidos em ensaios e calibrações, incluindo a amostragem, de modo que os mesmos possam ser reconhecidos. Neste capítulo são ainda especificadas as técnicas de controlo, tanto realizáveis a nível interno como externo, para monitorizar e validar os resultados obtidos e as avaliações indiretas e diretas necessárias para validar os métodos de ensaio utilizados.

O capítulo 4 baseia-se nos fundamentos e técnicas apresentadas no capítulo 2 e 3, aplicando os mesmos aos parâmetros e métodos específicos utilizados no laboratório em que se realizou a presente dissertação. Assim, é apresentada uma pequena introdução sobre o parâmetro a analisar, o método utilizado para a determinação e o controlo de qualidade analítica

aplicável, com base na bibliografia consultada, a cada método. Neste capítulo são abordados a amostragem, a CQO, a CBO₅, os SSV, os SSF, os SST, o PT e o NT.

No capítulo 5, é apresentado o plano de controlo de qualidade analítica elaborado com base na informação reunida no capítulo 4. Neste capítulo incluiu-se ainda uma estimativa dos encargos atuais para as análises de rotina e os encargos extra necessários para a implementação do plano de controlo de qualidade analítica proposto.

No capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões que se podem retirar da presente dissertação e dos materiais de apoio utilizados para a elaboração da mesma, sendo apresentadas sugestões para projetos futuros.

Para terminar, é apresentada a bibliografia com todos os materiais de apoio utilizados e que permitiram a elaboração do documento.

Capítulo 2. Enquadramento Teórico

Desde a revolução industrial que o nosso planeta tem enfrentado, de um modo mais impactante, um uso indevido de recursos naturais e uma crescente poluição ao nível da atmosfera, dos solos e dos meios hídricos. A poluição da água é um grande problema que a população quotidiana tem de solucionar, considerando que a mesma é um bem de primeira necessidade e de extrema importância para os ecossistemas. De toda a água presente no nosso planeta, apenas uma pequeníssima quantidade é potável. Mesmo assim, a pouca que existe sofre diariamente contaminações.

Apesar do importante papel que a água tem na garantia da existência de seres vivos, biodiversidade e equilíbrio dos ecossistemas, existe uma enorme pressão como poluição e uso excessivo da mesma. A atividade humana é responsável por grandes alterações no meio ambiente. A descarga de águas residuais, domésticas ou industriais, a utilização de fertilizantes e pesticidas e as atividades industriais, como a exploração de minas, produção de energia, entre outras, são um forte exemplo de como a atividade humana é capaz de causar grandes alterações às massas de água existentes. De modo a garantir a disponibilidade, qualidade e quantidade que viabilizem a existência do ser humano e suas gerações futuras, a União Europeia (EU) e o governo português, têm unido esforços para publicar legislação que permita controlar a utilização e proteger, a longo prazo, os recursos hídricos.

Os últimos 30 anos têm se mostrado fulcrais no que toca à gestão de recursos hídricos em toda a Europa. Com o aumento da população e aglomeração da mesma em centros de cidades, as condições climáticas, a sobre-exploração por parte de indústrias e a poluição têm provocado uma enorme pressão nos rios e, conseqüentemente, nos oceanos. Segundo a Agência Europeia do Ambiente (AEA), no verão de 2015 houve uma redução de 20 pontos percentuais, em relação ao verão de 2014, de recursos hídricos renováveis, como águas subterrâneas, lagos, rios ou albufeiras (European Environment Agency 2019).

2.1. Legislação da Água

No ano 2000, o Parlamento Europeu e do Conselho promulgou a Diretiva 2000/60/CE (Diretiva 2000/60/CE Do Parlamento Europeu e Do Conselho de 23 de outubro 2000) que estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água. Esta diretiva foi transposta para ordem jurídica interna pela Lei da água, Lei n.º 58/2005 (Lei n.º 58/2005 da Assembleia da República de 29 de dezembro, 2005).

Estes dois documentos legislativos têm como objetivo promover o uso adequado e sustentável de águas subterrâneas, superficiais e costeiras, evitar a degradação das mesmas para assegurar a proteção e uma melhoria do ambiente aquático, de modo a reduzir gradualmente a poluição dos cursos de água, mitigar os efeitos de cheias e das secas e assegurar o cumprimento dos objetivos dos acordos internacionais (Lei n.º 58/2005 da Assembleia da República de 29 de dezembro, 2005).

A Lei n.º 58/2005 (Lei n.º 58/2005 da Assembleia da República de 29 de dezembro, 2005) vem proibir as descargas de poluentes nas águas, de modo a prevenir e controlar a poluição causada por fontes tóxicas ou difusas, sendo necessário atribuir licenças para que as mesmas possam ser descarregadas.

2.2. Legislação Aplicada Para as Águas Residuais

Em 1991 saiu a primeira diretiva europeia ligada à adoção de meios para tratamento de águas residuais urbanas. Esta diretiva, Diretiva do Conselho n.º 91/271/CEE (Diretiva 91/271/CEE do Conselho de 21 de maio de 1991, 1991) transposta para direito interno pelo Decreto-Lei n.º 152/97 (Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de junho do Ministério do Ambiente, 1997), demonstrou-se muito eficaz e importante para a melhoria da qualidade de cursos de água e oceanos. Apenas 4 anos após a saída da Diretiva, em 1995 a percentagem de população europeia que se encontrava ligada a coletores municipais era superior a 80 %, sendo que mais de 70 % das ETAR europeias nesse ano já tinham tratamento terciário. Os países do centro da Europa apresentam, atualmente, 97 % da população conectada a coletores municipais e 75 % das ETAR apresentam tratamento terciário. Os países do sul, sudeste e leste da Europa apresentam percentagens inferiores aos países centrais, mas têm vindo a aumentar nos últimos 10 anos e em 2017 já 70 % da população se encontrava ligada a coletores (European Environment Agency 2019).

Segundo dados da Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR), em 2020 Portugal apresentava 4376 instalações de tratamento, das quais 2829, cerca de 65 %, correspondem a ETAR e 154, cerca de 3,5 %, corresponde a fossas sépticas coletivas. Estas instalações de tratamento garantem o serviço de aproximadamente 86 % das casas existentes em Portugal continental, o que equivale a 8,7 milhões de portugueses servidos com tratamento das suas águas residuais. Quanto ao fornecimento de água potável, estima-se que 96 % das habitações, o que equivale a 9,7 milhões de habitantes, estejam servidos. De realçar que as habitações da zona interior do país são as mais carenciadas (ERSAR 2022).

Com medidas mais restritas quanto às emissões de efluentes, houve uma grande melhoria na qualidade de águas balneares. Segundo dados de 2017, 95 % das águas balneares em toda a Europa foram consideradas de qualidade excelente ou boa. Apesar de a diretiva para o tratamento de águas residuais urbanas ainda não estar completamente implementada em todos os países europeus, as melhorias do estado das águas por toda a Europa têm demonstrado que esta diretiva é eficaz. Nos locais onde é implementado um sistema de tratamento de águas residuais verifica-se no meio recetor uma diminuição de concentração de nutrientes, como nitrogénio e fósforo, o que diminui o risco de eutrofização do meio recetor, menos substâncias perigosas e menor poluição microbiológica (European Environment Agency 2019).

Para que tais objetivos fossem cumpridos a Diretiva do Conselho n.º 91/271/CEE (Diretiva 91/271/CEE do Conselho de 21 de maio de 1991, 1991), transposta para direito interno pelo Decreto-Lei n.º 152/97 (Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de junho do Ministério do Ambiente, 1997), veio impor medidas concretas inicialmente quanto aos coletores de águas residuais. Ficou assim estabelecido na Diretiva que até ao dia 31 de dezembro de 2000 todas as aglomerações com um equivalente de população (e.p.) superior a 15000 deviam dispor de sistemas coletores de águas residuais e as águas residuais deviam ser tratadas com recurso a um tratamento secundário ou equivalente. No caso de um e.p. entre 2000 e 15000, estabeleceu-se as mesmas medidas até à data-limite de 31 de dezembro de 2005.

A diretiva veio também impor algumas medidas quanto à periodicidade da amostragem, avaliação de zonas sensíveis e aos Valores Limite de Emissão (VLE). Para as ETAR com mais de 50000 e.p. são necessárias realizar 24 análises e para ETAR entre 2000 e 49999 e.p. são necessárias 12 análises, colhidas com intervalos de tempo regulares durante o ano. As amostras têm de ser compostas, representativas das últimas 24 horas, proporcionais ao caudal num ponto bem definido e serem analisadas por laboratórios certificados, cujos relatórios são participados à entidade licenciadora, a APA. Para isso, é necessário um plano de autocontrolo e de amostragem bem definidos (European Environment Agency, 2019; ERSAR, 2022).

Existem zonas em que as massas de água estão mais suscetíveis à eutrofização. A eutrofização ocorre devido ao fornecimento ao meio aquático de nutrientes, sobretudo compostos por nitrogénio e fósforo, que provoquem o crescimento acelerado de algas, afetando prejudicialmente o equilíbrio biológico. Nestes casos o VLE do NT e PT passa a fazer parte dos requisitos da ETAR, ou em alternativa desde que não afete o meio recetor, o processo de tratamento tem de garantir a remoção de, pelo menos, 75 %. A entidade responsável pelo licenciamento, em Portugal é a APA, é que define nas licenças de descarga a necessidade de cumprir estes parâmetros. Segundo a Diretiva do Conselho n.º 91/271/CEE (Diretiva

Estudo para a Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica

91/271/CEE do Conselho de 21 de maio de 1991, 1991), os Estados-membros são responsáveis por garantir que a revisão das zonas sensíveis seja realizada em intervalos não superiores a quatro anos.

Os VLE encontram-se representados na Tabela 2.1. A percentagem mínima de redução é relativa ao afluente bruto (Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de junho do Ministério do Ambiente, 1997).

Tabela 2. 1- VLE requisitos para os parâmetros CBO₅, CQO, SST, NT e PT presentes no Decreto-Lei 152/97.

Parâmetros	VLE	Percentagem de redução mínima
CBO₅	25 mg(O ₂)/L	70-90
CQO	125 mg(O ₂)/L	75
SST	35 mg/L	70 (2000-10000 e.p.) 90 (mais de 10000 e.p.)
NT	15 mg/L (10000-100000 e.p.) 10 mg/L (mais de 100000 e.p.)	80
PT	2 mg/L (10000-100000 e.p.) 1 mg/L (mais de 100000 e.p.)	70-80

Capítulo 3. Qualidade

A evolução do ser humano baseou-se na busca incessante pela melhoria da ciência e do conhecimento, para que se traduza numa melhor qualidade de vida. Por esse motivo, mesmo antes de ter sido atribuído o significado abstrato, que hoje conhecemos, à palavra *qualidade*, a evolução do modo de construção das habitações, a produção de alimentos e a comunicação, são exemplos de atividades que evoluíram com base no avanço da ciência e do conhecimento.

A definição de qualidade pode ser ambígua e depende do ponto de vista de cada parte envolvida. O produtor procura sempre satisfazer as necessidades do seu cliente, mantendo o custo de produção baixo, o consumidor, de um modo geral, opta por produtos com alta resistência a fatores mecânicos, custo baixo e úteis no dia-a-dia.

Para se perceber o valor que a qualidade tem para as organizações e clientes, deve-se entender a história por detrás que levou este conceito à sua evolução, os impactos que tem nas partes envolvidas e os seus atributos (Seleme, Robson and Stadler, 2010).

3.1. As 4 Eras da Qualidade

A visão e o conceito das empresas quanto à Gestão da Qualidade, foi alterando e evoluindo ao longo dos anos até chegar ao conceito que conhecemos. O avanço deste conceito foi marcado por 4 importantes eras: a era da inspeção, a era do controlo estatístico do processo, a era da garantia da qualidade e a era da gestão estratégica da qualidade. Foi através da evolução das mesmas, que a palavra *qualidade* ganhou importância e reconhecimento no interior de uma organização, até ao ponto em que é quase imperativo haver um departamento de qualidade em ambiente empresarial para garantir o bom funcionamento e eficácia da empresa (Seleme, Robson and Stadler, 2010).

3.1.1. Era da Inspeção

O caso da grande marca produtora de automóveis *Ford*, levou a uma mudança importante na atividade de inspeção. Até ao início do século XX, os carros comercializados eram excessivamente caros e fora do alcance para a maioria da população, uma vez que eram produzidos individualmente. Ou seja, cada carro era diferente dos produzidos anteriormente e ajustados consoante as necessidades dos clientes. Isto resultava num longo período de produção devido à necessidade de ajustar peças, daí cada carro ser único e, consequentemente, caro. Com

a revolução industrial, a produção em massa veio revolucionar o ramo automóvel. Henry Ford, encontrou o equilíbrio entre a qualidade do material, o custo e duração da produção (Paladini et al., 2012). Era produzido apenas um modelo, o Ford T que se encontra representado na figura 3.1 (Super-hobby, 2015).



Figura 3.1- Primeiro modelo de carro produzido em massa, Ford T.

Para conseguir alcançar o equilíbrio, foi necessário abdicar de alguns aspetos importantes da gestão da qualidade moderna, entre eles o conhecimento das necessidades dos clientes e a participação dos colaboradores durante a produção. Os carros produzidos eram todos estritamente iguais, desde a cor, a todos os seus componentes mecânicos, deixando de parte as necessidades individuais dos clientes, como por exemplo o desejo de uma cor diferente, uma vez que só eram produzidos em preto, ou a personalização do interior ao gosto do cliente. A produção em massa era realizada em linhas de produção e cada colaborador era responsável por montar um número muito pequeno de peças, o que resultava numa ínfima colaboração dos mesmos na produção (Junior et al., 2010).

Como existia pouca versatilidade e margem para erros, foi dado um passo importante no conceito de qualidade, com a emergência de conceitos como tolerância, conformidade e especificação das peças. Surgiu a necessidade de investir em novas áreas e novos equipamentos de produção para que as peças fossem as mais idênticas possíveis em tamanho para que não houvesse a necessidade de alterar as restantes e todas se encaixassem com um puzzle (Junior et al., 2010).

Este novo conceito de produção, a produção em massa, sucedeu à produção artesanal e foi necessário alterar os conceitos que existiam até então. A inspeção, desde os materiais utilizados até ao produto final, era realizada pelos próprios colaboradores, artesões, segundo as

suas próprias especificações. Isto só era possível devido ao grande envolvimento dos trabalhadores em todo o processo de produção. Com o surgimento da produção em massa, a escassa colaboração dos trabalhadores em grande parte do processo e a necessidade de criar peças com mais rigor, levou a uma separação da atividade de inspeção do processo de fabricação, denominada inspeção formal. Frederick W. Taylor, ficou conhecido por ser o criador da administração científica e atribuiu uma maior legitimidade à atividade, que passou a ser realizada por profissionais especializados na mesma e separada do processo de fabrico. A inspeção consiste na verificação da conformidade e uniformidade de todos os materiais utilizados e do produto final (Paladini et al. 2012).

A atribuição de profissionais especializados à atividade de inspeção foi associada ao controlo de qualidade, sendo assim vista pela primeira vez como um departamento independente com a publicação do livro *The control of quality in manufacturing* (Radford, 1922). Este livro abordou aspetos muito importantes como a necessidade de integrar os *designers* na atividade de inspeção, melhorias da qualidade, com maior produção e menores custos, mas o seu principal foco é a inspeção.

O controlo de qualidade, naquela altura, limitava-se à inspeção, classificação, contagem, avaliação e reparação, deixando de parte a resolução dos problemas encontrados. Durante muitos anos, o departamento de qualidade limitava-se a separar os produtos defeituosos, evitando que os mesmos chegassem ao consumidor, não procurando a resposta ao porquê de aqueles produtos terem defeito. A mudança deste paradigma e a tentativa de aumentar levou a uma alteração da era, levando-nos à era do Controlo estatístico do Processo (Paladini et al. 2012).

3.1.2. Era do Controlo Estatístico do Processo

Em 1924, inicia-se uma nova era do controlo da qualidade com o aparecimento de Walter A. Shewart e a sua criação das cartas de controlo e o ciclo *Plan-Do-Check-Act* (PDCA). Shewart trabalhava numa empresa de fabrico de telefones, *Bell Telephone Laboratories*, e fundiu os conceitos de estatística com a realidade produtiva num gráfico, atualmente conhecido como cartas de controlo. O lançamento do livro *Economic control of quality of manufactured product*, expôs as suas criações e conferiu um carácter científico à procura na melhoria da qualidade. Neste livro também se encontram os fundamentos, procedimentos e técnicas que tornam a qualidade mais eficaz (Junior et al., 2010).

As cartas de controlo avaliam o desempenho de um determinado parâmetro em função do tempo, dando informações sobre a normal variação do processo, ou evidenciam a presença de uma anomalia. A aplicação de cartas de controlo implicaram um controlo mais acentuado do processo. Para isso, é necessário estruturar todas as etapas do processo para a realização do trabalho ou tarefa, definir os fluxos até à obtenção do produto final. A análise de pontos críticos através de cartas de controlo permite assim determinar e avaliar as variações normais, intrínsecas do processo, ou anormais causadas por anomalias, submetendo o processo a mudanças de modo a assegurar os padrões de qualidade. O ciclo PDCA é uma ferramenta iterativa utilizada para controlo e planeamento estratégico de um produto, serviço ou etapa, com foco na melhoria contínua (Junior et al., 2010).

Esta nova era também trouxe alterações ao processo de amostragem. É impraticável, quer a nível económico quer a nível técnico, realizar inspeção a todos os produtos produzidos uma vez que provoca um atraso na produção e a necessidade de contactar mais colaboradores para realizar a inspeção. Na era da inspeção já existia o conceito de amostragem, mas a mesma era ineficaz, uma vez que não se encontravam suficientemente desenvolvidos os métodos estatísticos e os procedimentos associados. A aplicação da técnica de amostragem, promoveu a redução de custos de produção e menor retenção de material em armazém, o que proporcionou um grande avanço nos processos de qualidade. Esta técnica consiste em analisar uma parte representativa de um todo, evitando ter de inspecionar todos os produtos produzidos (Junior et al., 2010).

Em relação à era da inspeção em que o principal interesse era a verificação, esta era representou uma melhoria em que o principal interesse era o controlo. As cartas de controlo procuravam soluções a problemas que poderiam ocorrer durante o processo, atribuindo assim um novo papel aos profissionais da qualidade que para além de inspecionarem, tentavam solucionar (Paladini et al., 2012).

3.1.3. Era da Garantia da Qualidade

Os avanços no ramo da qualidade fizeram com que a popularidade do mesmo aumentasse, sendo que no final da 2.^a Guerra Mundial já se encontrava bem difundida nas organizações a nível mundial. As técnicas desenvolvidas até ao momento e os resultados eficazes, contribuíram para que a qualidade passasse a ser um departamento quase obrigatório, especialmente em indústrias de alta produção (Paladini et al., 2012).

Os danos evidentes causados durante a 2.^a Guerra Mundial no Japão, obrigaram o país a investir na reconstrução, conquistar mercados para repor a economia e melhorar a reputação nos seus produtos. Foi com a participação de W. Edwards Deming, que executava palestras para os líderes de grandes empresas, e de Joseph M. Juran, que isso se tornou possível (Paladini et al., 2012).

Juran, foi o principal promotor desta nova era, uma vez que se preocupou em tornar a qualidade mais global a nível organizacional, e não só a nível tecnológico como foi visto até agora. Assim, o plano de Juran era tornar a qualidade algo que envolvia toda a organização e não só a área produtiva (Junior et al., 2010).

O *Total Quality control*, Controlo da Qualidade Total (CQT), veio tornar o conceito de qualidade mais amplo, aproximando-o cada vez mais do conceito de qualidade atual. O CQT sugere que a qualidade seja levada a cabo por todos os funcionários da organização, dos chefes aos operários, de modo que todos participem na atividade de melhoria da qualidade. Para isso, é abordado neste plano a importância da qualidade desde o início do desenvolvimento do produto, até ao produto final, onde deve ser incluído os aspetos funcionais e de desempenho do produto (Paladini et al., 2012).

Esta alteração da era da qualidade e a implementação do CQT, surgiu efeitos nos produtos japoneses, primeiro país a implementá-lo, tornando-os mais competitivos no mercado internacional, superando na área automóvel e dos televisores os norte americanos.

O CQT expandiu os instrumentos utilizados até à data, passando a ter em conta os custos da qualidade, o controlo total da qualidade, engenharia da confiabilidade e o zero defeito, para além da estatística que já estava implementada na era anterior (Junior et al., 2010).

3.1.4. Era da Gestão Estratégica da Qualidade

A partir dos anos 80, a qualidade assumiu um papel de excelência dentro das organizações, sendo as mesmas prejudicadas quando não continham os processos de controlo de qualidade atualizados e usavam apenas os processos técnicos. A evolução fez com que a qualidade fosse vista como uma vantagem estratégica das organizações, passasse a ser discutida na agenda e valorizava as empresas que a possuíam (Junior et al., 2010).

Com o surgir das normas internacionais da *International Organization for Standardization* (ISO), como a família da ISO 9000, e as legislações de defesa do consumidor, fortaleceram a qualidade em vários setores de produção ou prestação de serviços. Assim, a qualidade do ponto de vista dos consumidores mudou drasticamente. Voltando à era da inspeção

e à produção em massa do Ford T, as necessidades dos consumidores não eram tidas em conta, sendo produzidos carros iguais uns aos outros sem a possibilidade de alterar partes, interiores ou exteriores, que agradassem mais quem o comprava. Nesta nova era, a voz do consumidor ganhou outra importância, sendo que a última palavra quanto à adequabilidade e satisfação das expectativas é do consumidor e não do produtor, o prestador de serviços (Junior et al., 2010).

Com o aumento da concorrência existe atualmente uma maior oferta para o mesmo tipo de produtos, sendo que a satisfação do cliente vai refletir da comparação do produto oferecido com o produto concorrente e do desempenho do produto durante a sua vida útil (Junior et al., 2010).

O interesse principal desta era é o impacto estratégico que a qualidade tem nas organizações, sendo vista como uma oportunidade de diferenciar as mesmas da concorrência. As necessidades do mercado e do cliente proporcionam um método diferente de planeamento estratégico de objetivos e a mobilização da organização para se diferenciar dos demais. O papel dos profissionais da qualidade passa por estabelecer metas e objetivos, educar, treinar e aconselhar os outros departamentos e desenvolver programas para que a qualidade se destaque perante os consumidores e a concorrência (Paladini et al., 2012).

3.2. As Ferramentas da Qualidade

Como já foi possível observar, o desenvolvimento da qualidade promoveu uma melhoria e alteração dos métodos e técnicas utilizados para a garantia e controlo da qualidade. As ferramentas da qualidade foram as que mais sofreram melhorias e otimização. As ferramentas podem ser gráficos numéricos ou analíticos, esquemas de produção, formulações, mecanismos, entre outras, que visam a implementação de melhorias no processo produtivo. A implementação de ferramentas de controlo de qualidade, ajudam a monitorizar e registar os dados e resultados do processo, facilitando a perceção de erros ou avarias em determinadas etapas. Assim, é possível evitar ou detetar atempadamente, em alguns casos, avarias ou falhas do processo ou de equipamentos que o compõe, de modo que haja menor impacto possível na laboração e, consequentemente, no produto final (Paladini et al., 2012).

Tal como na evolução das eras, a evolução das ferramentas utilizadas não significa que as mesmas entraram em desuso, mas que apareceu uma outra mais completa para determinada função ou que responde melhor a um determinado objetivo. Por isso, as ferramentas estão agrupadas em três classes:

- Ferramentas tradicionais: ferramentas desenvolvidas há mais tempo, ou importadas de outros ramos científicos, como por exemplo, as cartas de controlo;
- Ferramentas derivadas das estruturas de sistemas produtivos: desta classe fazem parte os gráficos para representação de dados estatísticos que tem grande foco no controlo da qualidade em processos e produtos, como por exemplo, histogramas, diagramas de causa-efeito, *check-lists*, gráficos de Pareto, fluxogramas, entre outros;
- Ferramentas direcionadas para o atendimento ao consumidor: estas ferramentas modernas resultam, na sua maioria, da melhoria das ferramentas tradicionais. As ferramentas tradicionais focam-se no conhecimento, melhoria e organização do processo de produção de modo a garantir a qualidade de uma forma contínua e organizada. Já as ferramentas direcionadas ao consumidor são mais sofisticadas e procuram obter o *feedback* dos mesmos, de modo a implementar as melhorias no processo necessárias para obter a satisfação total do cliente. Desta classe fazem parte o modelo *just-in-time*, perda zero, técnica do *kanban*, diagrama Árvore, diagrama Seta, entre outros (Junior et al., 2010; Paladini et al., 2012).

3.3. Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica

Num laboratório de análises físico-químicas obtêm-se resultados que se não respeitarem as regras/boas práticas aceites internacionalmente, como o caso das ISO, ou documentos semelhantes atualmente em vigor, correm um maior risco de obtenção de resultados não conformes. De modo a reduzir os erros e a corrigi-los, o laboratório deverá adotar um sistema de controlo de qualidade analítica que verifica a precisão, exatidão e incerteza dos métodos de ensaio utilizados.

Segundo a ISO 3534 (RELACRE, 1996; ISSO, 2006) deverá entender-se por:

- **Exatidão:** Um resultado exato significa que o valor obtido se encontra muito próximo do valor aceite convencionalmente como real;
- **Precisão:** Um resultado preciso é um resultado concordante com todas as repetições realizadas, com recurso a materiais e condições de operação semelhantes, mas que pode não ser o resultado tido convencionalmente como real;
- **Incerteza:** exprime a possibilidade de erro do resultado, que caracteriza a dispersão de valores que se pode atribuir ao resultado obtido (RELACRE, 1996; ISO, 2006).

A análise constante destes parâmetros permite a validação dos métodos analíticos, garantindo que os mesmos estão a fornecer resultados fiáveis. É possível também verificar o mais atempadamente possível, eventuais erros, humanos ou de equipamentos, que possam ocorrer e assim resolvê-los antes que os mesmos afetem os resultados que advêm.

Para a implementação de um sistema de controlo de qualidade analítica é necessário compreender a técnica e os equipamentos que são utilizados, conhecer os conceitos suprarreferidos para a validação dos métodos de ensaio, verificar/calibrar os equipamentos, elaborar um sistema de controlo de fácil e intuitiva perceção que garanta que as condições de validade se mantêm e dispor de recursos humanos treinados e capacitados para a realização destas atividades (RELACRE, 1996).

Segundo o Decreto-Lei nº 83/2011 (Decreto-Lei n.º 83/2011 de 20 de junho do Ministério do Ambiente e do Ornamento do Território, 2011), de 20 de junho do Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, que transpõe para direito interno a Diretiva Europeia 2009/90/CE (Diretiva 2009/90/CE da Comissão Europeia de 31 de julho, 2009), as entidades responsáveis pela exploração das ETAR devem implementar e manter um sistema de controlo de qualidade analítica, devidamente documentado e atualizado. Este sistema de controlo de qualidade interno em conjunto com as análises realizadas por laboratórios externos acreditados, ajudam a garantir e controlar o bom funcionamento das ETAR, evitando a degradação do meio recetor.

Nos dois documentos legais acima referidos é realçado ainda que para além de existir o plano de controlo de qualidade analítica, é também necessário que o laboratório responsável pela monitorização da qualidade físico-química da água, segundo os termos do artigo n.º 8 da Diretiva Europeia 2009/90/CE (*Diretiva 2009/90/CE Da Comissão Europeia de 31 de Julho, 2009*), garanta a qualidade e comparabilidade dos resultados analíticos por autoridades competentes dos Estados-Membros e de acordo com as normas atualmente em vigor, como o caso na norma EN ISO/IEC-17025. Esta norma inclui todos os requisitos que os laboratórios de ensaio e calibração têm de satisfazer quando pretendem demonstrar que gerem um sistema de gestão, garantindo que são tecnicamente competentes e capazes de produzir os resultados válidos. Assim, o laboratório no qual se pretende estabelecer a implementação do sistema de controlo de qualidade analítica deve seguir e estabelecer os parâmetros desta norma, não havendo a necessidade de realizar a acreditação.

De acordo com a ISO 8402, um sistema de controlo de qualidade é: “um conjunto de técnicas e atividades de carácter operacional utilizadas com vista a responder às exigências da qualidade”. É possível de se atribuir duas denominações ao controlo da qualidade: controlo da

qualidade interno, que depende dos meios existentes no laboratório com o objetivo principal de avaliar a precisão analítica; controlo da qualidade externo, para avaliação, geralmente, da exatidão dos resultados.

3.3.1. Norma EN ISO/IEC-17025

A norma EN ISO/IEC-17025 especifica os requisitos gerais para realizar ensaios e calibrações, incluindo a amostragem, para que os resultados produzidos pelo laboratório possam ser reconhecidos pelas entidades competentes.

Para que se garanta o cumprimento de toda a norma existem alguns pontos fulcrais. Primeiramente, é necessário manter e atualizar, sempre que se justifique, os procedimentos laboratoriais, regulamentos, normas, métodos de ensaio/calibração, instruções, manuais e o plano de controlo de qualidade. Todos estes documentos têm de estar disponíveis para consulta por parte dos colaboradores e conter um número, que os distinga quer de outros documentos quer da sua edição, tal como a sua data de verificação ou atualização. Estas medidas são necessárias para que não ocorra o uso indevido de documentos obsoletos que foram indevidamente eliminados (IPQ, 2005).

Quanto aos documentos em que constam os métodos e procedimentos de ensaio, calibração ou validação dos métodos, devem conter a amostragem, manuseamento, transporte, armazenamento e preparação das amostras a analisar ou calibrar. Devem ser realizados ensaios que comprovem a precisão, exatidão e incerteza para cada método de ensaio (IPQ 2005).

Nos documentos que estabelecem os procedimentos utilizados devem conter, pelo menos, a seguinte informação:

- Identificação adequada;
- Âmbito da aplicação do procedimento;
- Descrição da amostra a analisar ou a calibrar;
- Parâmetros, grandezas e gamas de medição adequadas;
- Padrões e materiais de referência exigidos para a determinação;
- Condições ou períodos de estabilização necessários;
- Descrição do procedimento;
- Critérios ou requisitos para a aceitação do resultado obtido;
- Dados a registar e respetivos métodos de análise;
- Incerteza ou procedimento para estimar a incerteza (IPQ 2005).

A norma também refere como se deve proceder para que haja a validação dos métodos utilizados. A validação consiste na realização de testes que demonstram que o método utilizado cumpre os requisitos específicos para uma dada utilização. A validação dos métodos é realizada quer para métodos normalizados, quer para métodos não normalizados ou desenvolvidos pelo laboratório por avaliação direta e indireta. A mesma é realizada com o intuito de confirmar que os métodos que estão a ser utilizados se encontram adequados à utilização para que foram concebidos. Todo o processo de validação dos métodos deve encontrar-se devidamente documentado, desde a frequência com que deve ser realizada até aos resultados obtidos durante o processo de validação (IPQ, 2005).

Para que haja um funcionamento adequado do laboratório, os materiais e equipamentos do mesmo devem sofrer uma verificação e/ou calibração periódica para garantir o seu bom funcionamento. O laboratório deverá implementar e manter um programa de calibração atualizado e com a informação considerada relevante (identificação do equipamento a calibrar, entidade responsável pela calibração, periodicidade e data prevista de calibração) e proceder a verificações intermédias dos equipamentos de modo a controlar a sua adequação e detetar avarias ou falhas (IPQ, 2005).

Através dos ensaios de calibração é possível determinar a incerteza de um método, seguindo um procedimento documentado. Para uma correta estimativa da incerteza de medição, devem ser submetidos a verificação/calibração todos os componentes (materiais e equipamentos) envolvidos na determinação analítica (IPQ, 2005).

A amostragem, em algumas situações, é realizada pelos laboratórios de análise e a mesma deve seguir procedimentos e as boas práticas aceites internacionalmente para que possa ser considerada adequada, ou realizada adequadamente. Os procedimentos devem estar devidamente documentados, tal como a descrição de todos os equipamentos e reagentes utilizados, o local mais adequado para a recolha e os meios utilizados para o controlo de qualidade da amostragem. Todo o processo de amostragem deve especificar os fatores a controlar, o modo de preservação e conservação das amostras de modo a garantir a validade e fidelidade e dos resultados obtidos nos ensaios. Para assegurar a validade dos resultados analíticos, o laboratório deverá participar em ensaios interlaboratoriais que contemplem a operação de amostragem (IPQ, 2005).

A demonstração de perícia e conhecimento técnico dos recursos humanos são outros aspetos considerados na norma. A capacidade técnica e o conhecimento do pessoal na realização das atividades laboratoriais (ensaios, calibrações e amostragem) deverá ser avaliada periodicamente através da realização de testes práticos e/ou teóricos de desempenho,

comparações intralaboratoriais com pessoal mais experiente/qualificado ou participação em comparações interlaboratoriais (IPQ, 2005).

3.3.2. Controlo de qualidade interno

O foco principal deste tipo de controlo é avaliar a precisão dos resultados obtidos, procurando garantir a máxima fiabilidade dos mesmos. A precisão pode ser avaliada em condições de repetibilidade ou reprodutibilidade.

A repetibilidade refere-se à capacidade de se obter o mesmo resultado para a mesma amostra, com recurso à mesma técnica, o mesmo operador e condições de operação idênticas. Este parâmetro permite avaliar a precisão do operador (RELACRE, 1996; ISO, 2006).

Por sua vez a reprodutibilidade avalia a capacidade de se obter o mesmo resultado utilizando a mesma técnica e uma mesma amostra, mas alterando o operador que a realiza, diferentes materiais/equipamentos, diferentes alturas do ano e laboratórios. A reprodutibilidade analisa a precisão do método de ensaio (RELACRE, 1996; ISO, 2006).

Estas são consideradas medidas extremas de avaliação da dispersão dos resultados analíticos. Normalmente, começa-se por considerar uma situação intermédia para avaliar a precisão, designada de precisão intermédia ou variabilidade intralaboratorial. A precisão intermédia é avaliada sobre uma mesma amostra e usando a mesma metodologia, no mesmo laboratório (ou em laboratórios diferentes) mas fazendo variar uma (ou mais) das seguintes condições: diferentes analistas; diferentes equipamentos; diferentes épocas e com/sem verificação da curva de calibração. A precisão intermédia permite avaliar a variabilidade dos resultados que o método produz. Para isso, é necessário efetuar um determinado número de medições em replicado, a determinar pelo responsável do laboratório sendo que o número mínimo recomendado é de 15, nas condições pré-definidas. Após se retirar do leque de análises os valores mais incoerentes e aberrantes, deve-se recorrer a cartas de controlo de amplitudes para avaliar a precisão intermédia do método de ensaio (RELACRE, 2000).

De modo a aumentar a proximidade entre as medições, várias ações devem ser tomadas durante o normal funcionamento do laboratório, com o objetivo de avaliar e melhorar a precisão. Uma monitorização regular e devidamente estipulada e implementada de equipamentos, métodos de análise e colaboradores é necessária para assegurar a qualidade dos resultados analíticos (RELACRE, 1996).

Assim, o controlo de qualidade interno pode ser observado e avaliado com, por exemplo, recurso a replicados, amostras cegas, amostras em branco, adição de padrão e materiais de referência internos.

3.3.2.1. Replicados

O recurso a réplicas permite reduzir o erro accidental, mas, como já mencionado, não permite a correção de erros sistemáticos. Como o resultado da amostra que foi analisada em replicado resulta da média dos resultados obtidos, isto permite reduzir o impacto dos erros accidentais, que possam ter ocorrido. Os erros accidentais podem surgir de diversos modos como, por exemplo, por utilização de material contaminado ou por descuido do operador, enquanto os erros sistemáticos podem ocorrer, por exemplo, por utilização de reagentes contaminados ou fora de validade, efeitos de matriz e descalibração ou mau funcionamento equipamentos, entre outros. Por esse motivo é que o uso de replicados reduz os erros accidentais, ou seja, que ocorrem esporadicamente e não reduz os erros sistemáticos que, por norma, ocorrem em todas as análises. Simultaneamente, permite monitorizar e controlar a repetibilidade da metodologia analítica. É recomendado a realização de um replicado de 5 a 10 % do total de amostras, ou seja, um replicado entre 5 e 10 amostras por 100 análises, não devendo ser aplicada em amostras que não atingem o limite de quantificação. A realização de replicados também permite reduzir o erro por má ou difícil homogeneização e aumentar o domínio e aprendizagem de novos ensaios ou colaboradores (RELACRE, 1996).

3.3.2.2. Materiais de referência internos

Os materiais de referência internos devem, preferencialmente, apresentar uma elevada estabilidade que permita controlar a precisão dos resultados obtidos. Estes materiais, por norma preparados com recurso a materiais de referência certificados, ou análogos, não permitem controlar a exatidão, mas permitem avaliar a variabilidade dos resultados. No caso de ser exequível a análise de materiais de referência certificados, ou seja, materiais de referência que não foram manipulados e têm a sua concentração certificada por entidades competentes, será possível avaliar, adicionalmente, a exatidão (RELACRE, 1996).

Para uma melhor comparação com as amostras que são analisadas no dia a dia, a matriz dos materiais de referência devem possuir uma matriz semelhante à das amostras. Quando isso não é possível poderá recorrer-se a padrões sintéticos, que devem ser preparados separadamente dos padrões utilizados na calibração, quer no dia, frasco e até mesmo um analista diferente,

sendo considerando padrões de controlo de qualidade. As concentrações destes padrões de controlo devem ter uma concentração próxima das amostras das análises de rotina, ou perto dos limites das curvas de calibração (RELACRE, 1996).

Este controlo de qualidade interno deve constituir uma parcela não inferior a 5 % das análises totais dos ensaios de rotina. No caso de ensaios pouco frequentes, a frequência desta análise deve aumentar (RELACRE, 1996).

3.3.2.3. Amostras cegas

Amostras cegas consistem em amostras para as quais apenas o responsável técnico conhece o seu valor de concentração. Para o analista estas amostras são amostras comuns, isto é, amostras cujos teores são desconhecidos, e que chegam ao laboratório para serem processadas como é habitual. Estas amostras são preparadas com materiais de referência (internos ou certificados) ou um duplicado de uma amostra previamente analisada. O objetivo deste tipo de controlo interno tem como objetivo perceber qual a precisão dos métodos utilizados pelo laboratório, ou até mesmo avaliar o desempenho do analista. Tal como mencionado anteriormente, se forem empregues materiais de referência certificados será possível avaliar a exatidão (RELACRE, 1996).

O uso deste controlo analítico deve ser conjugado com o uso de replicados, ou seja, a amostra cega pode ser o replicado da amostra analisada e assim obter-se uma junção destas duas técnicas (RELACRE, 1996).

3.3.2.4. Adição padrão

Adição padrão consiste na adição de uma quantidade rigorosamente conhecida de padrão a uma amostra, previamente analisada. O resultado que advém da amostra fortificada, permite avaliar a percentagem de recuperação e verificar se existe interferência da matriz da amostra.

A matriz das amostras pode interferir com a análise de determinados parâmetros, especialmente na análise de amostras que possuam matrizes complexas. O uso desta técnica permite a redução do erro sistemático e a melhoria da exatidão do resultado, pois permite avaliar o efeito de matriz. Esta técnica não garante que se obtém o valor dito verdadeiro, uma vez que outros erros e interferências causadas pela matriz podem ocorrer (RELACRE, 1996).

3.3.2.5. Cartas de Controlo

As cartas de controlo são uma ferramenta da qualidade bastante reconhecida. Foram desenvolvidas na década de 20 do século XX por Walter Shewart, que introduziu o uso da estatística como um instrumento de avaliação da qualidade.

Um processo encontra-se em permanente variância, podendo ser aleatória ou controlável. As cartas de controlo exigem um vasto conhecimento técnico e científico do processo e são utilizadas para observar as variações do sistema. Podendo estas ser aleatórias, características do processo, chamadas de causas comuns de variação, ou evidências da falha de algum ponto. As cartas de controlo são uma ferramenta muito útil que ajuda a diferenciar estes dois tipos de variações, permitindo a tomada de decisões sobre possíveis alterações, ou deteção de avarias, de modo que haja a menor interferência possível no produto final, quer a nível de defeitos ou de quantidade produzida (Vieira, 2011).

Em cada carta de controlo utilizada deve constar uma ficha de registo apropriada. A mesma deve conter os equipamentos utilizados, a validade dos reagentes utilizados e o lote, a data em que foi realizada a análise, o operador que a realizou e o resultado obtido, a periodicidade da análise de controlo, qual o procedimento a adotar para adotar uma atualização da carta de controlo e mais informações que tornem o preenchimento da mesma intuitivo e diminua os erros durante o preenchimento da mesma (RELACRE, 1998).

Na Figura 3.2 encontra-se representado um gráfico de controlo utilizado numa carta de controlo (Vieira, 2011).

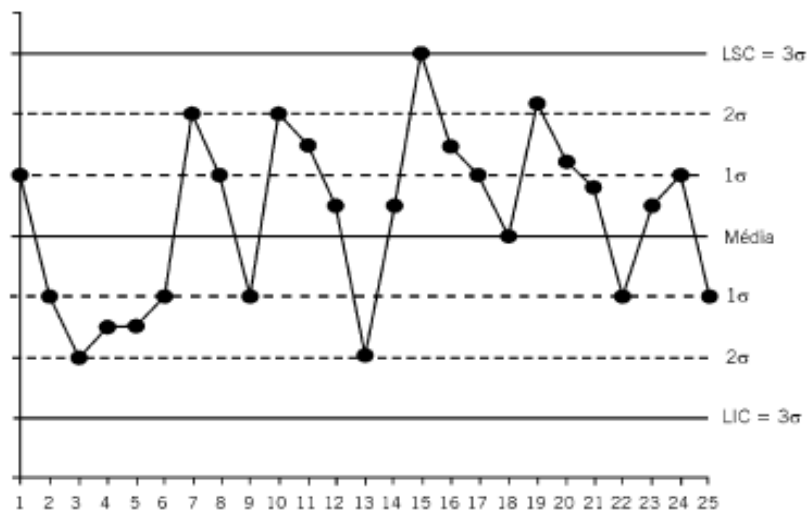


Figura 3.2- Exemplo de gráfico de controlo que se pode encontrar numa carta de controlo.

Tal como se pode observar na figura 3.2, existem dois limites importantes de realçar. O Limite de Controlo Superior (LSC) e o Limite de Controlo Inferior (LIC) indicam qual a

variação usual do processo, estabelecendo o limite máximo que pode tomar, de modo que não haja interferência no processo ou produto final. Por norma estes dois limites são reconhecidos por 3-sigma, ou seja, os seus valores vão ser resultantes da média, representada na linha central, mais três vezes o desvio padrão, no caso do LSC, e menos três vezes o desvio padrão, no caso do LIC (Vieira, 2011).

Para além de ser necessário perceber e conhecer todo o processo para tratar os resultados obtidos nas cartas de controlo, é também importante fazer uma análise estatística das mesmas. O *The Western Electric Handbook* (1956) apresenta um lote de regras para detetar, estatisticamente, padrões não aleatórios. Neste livro, são definidas três regras importantes para se compreender se os resultados obtidos estão fora de controlo (Montgomery, 2009):

- Um ponto fora dos limites inferiores e superiores de controlo;
- Dois de três pontos consecutivos entre o LIC ou LSC e o limite de 2 vezes o desvio padrão;
- Quatro de cinco pontos consecutivos do mesmo lado entre a linha de controlo e o limite de uma vez o desvio-padrão;
- 8 pontos consecutivos do mesmo lado da linha central (Montgomery 2009).

O processo está fora de controlo, a necessitar de uma avaliação, quando as cartas de controlo apresentam valores fora dos limites, ou mais de oito pontos consecutivos de um só lado da linha central ou alternância entre os lados, mas mais predominante de um lado, longe de equiparados. A forma como os pontos variam também podem fazer soar alarmes, tal como a periodicidade, tendência e estratificação. A periodicidade está relacionada com a alteração de operadores ou condições de operação o que pode provocar subidas e descidas em intervalos de tempo regulares; a tendência está relacionada com a direção descendente, ou ascendente, consecutiva e gradual dos valores; a estratificação relaciona o nível de desempenho do processo, promovendo a mudança de lado, em relação à linha central, podendo ser positiva, se acima da média, ou negativa para o processo se for abaixo da média (Vieira, 2011).

Na figura 3.3 encontra-se a representação de uma carta de controlo, que apesar de todos os pontos se encontrarem entre o LIC e o LSC, é necessário ter alguns pontos em consideração (Montgomery, 2009) .

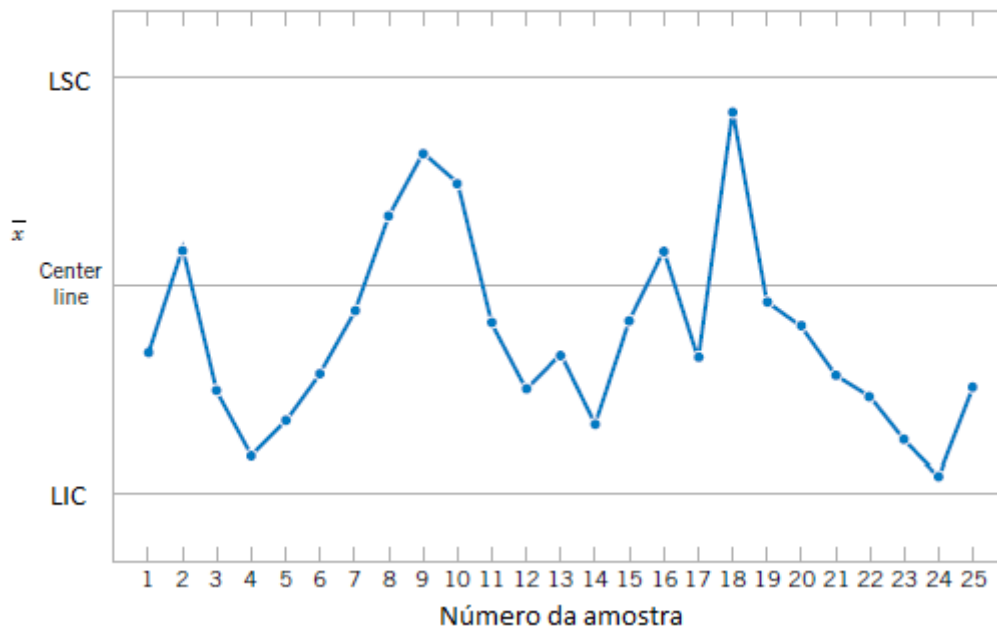


Figura 3.3- Exemplo da distribuição que pode ocorrer numa carta de controlo.

Na carta de controlo representada na figura 3.3, apenas 6 pontos, dos 25, encontram-se acima da linha central. É esperado que os pontos que constituem a carta de controlo sejam aleatórios e se distribuam de modo aleatório pela mesma, ou seja, existe uma estratificação dos resultados obtidos. É ainda possível observar que existe uma tendência positiva entre os pontos 4 e 9 (Montgomery, 2009).

Para elaborar a carta de controlo é necessário realizar um conjunto de ensaios ao parâmetro que se pretende controlar. Pode-se optar por analisar uma quantidade mais reduzida na primeira carta de controlo e a versão seguinte dessa mesma carta reutiliza valores da carta de controlo anterior. Independentemente do método utilizado, é necessário descrever o mesmo no plano de controlo de qualidade da carta de controlo, devidamente atualizado caso o mesmo sofra alguma alteração. É calculada a média dos resultados obtidos, que irá ficar representada na linha central, calcula-se o desvio-padrão do conjunto de resultados e com recurso a este determina-se o LIC e o LSC. Para elaborar uma nova carta de controlo, utilizam-se os últimos 10 resultados obtidos para a carta anterior e voltam a realizar-se 10 análises. Calcula-se novamente a média dos 40 resultados, desvio-padrão, o LIC e o LSC (RELACRE, 1998).

3.3.3. Controlo da qualidade externo

O principal objetivo deste tipo de controlo é avaliar, como já foi referido, a exatidão dos resultados obtidos, bem como perceber se os mesmos estão coerentes com os resultados de laboratórios externos e, assim, ajudar a detetar eventuais causas de erro de modo a implementar

as ações corretivas necessárias. Este tipo de controlo pode ser efetuado de diferentes formas, tais como, materiais de referência, materiais de referência certificados e ensaios interlaboratoriais (RELACRE, 1996).

Um material de referência é um material ou substância em que um, ou mais, parâmetros/propriedades estão bem estabelecidas e podem ser utilizados para calibrar, por exemplo, um determinado equipamento ou avaliar o desempenho do mesmo. Um material de referência certificado difere do material de referência, uma vez que este foi certificado por uma técnica/processo válido e é acompanhado por um certificado emitido por uma entidade certificadora (RELACRE, 1996).

Numa verificação periódica, pode-se utilizar materiais de referência para avaliar o desempenho dos métodos ou, como já mencionado, os equipamentos utilizados. A comparação do valor obtido com o valor a que se encontra certificado permite obter-se especificações do método bastante relevantes, como o erro e a exatidão do método de ensaio. A frequência mínima de amostragem do material de referência certificado deve ser uma análise por ano, sendo que deve ser estipulada consoante o número de análises realizadas pelo laboratório. A periodicidade deve estar bem estipulada, dependendo do número de análises realizados ao longo do ano (RELACRE, 1996; 2000).

Os ensaios interlaboratoriais, segundo a Guia ISO 43, envolvem a organização, realização e avaliação de uma amostra por dois, ou mais, laboratórios, de acordo com condições pré-definidas e semelhantes entre todos. Os ensaios interlaboratoriais mais comuns são (ISO 1997):

- **Ensaio interlaboratorial de aptidão:** o principal objetivo é avaliar o desempenho, sendo um critério obrigatório para obter a certificação em alguns países. Neste tipo de ensaio os laboratórios podem usar qualquer método para obter o resultado, uma vez que não é obrigatório ser executado nas mesmas condições;
- **Ensaio interlaboratorial de normalização:** o foco deste ensaio é analisar a precisão, especificamente a reprodutibilidade e a repetibilidade. Para isso, é necessário que todos os laboratórios que são participam no ensaio utilizem o mesmo método de análise;
- **Ensaio interlaboratorial de certificação:** ensaio utilizado para certificar materiais de referência, sendo que é preferível que os laboratórios utilizem métodos de ensaio diferentes (ISO, 1997).

Se o objetivo do laboratório for o da avaliação precisão dos seus resultados poderá recorrer a um ensaio de normalização, enquanto para evidenciar a exatidão da metodologia analítica deverá participar em ensaios de aptidão.

Quando um laboratório participa num dos ensaios suprarreferidos, quer seja para obtenção de certificação ou controlo, deve ser emitido um documento que descreva as condições em que se realizou o ensaio, as condições em que se encontrava a amostra, cálculos e tratamentos estatísticos, parâmetros determinados, entidades intervenientes e regras de acesso (RELACRE, 2000).

3.4. Validação interna de métodos de ensaio

A validação dos métodos de ensaio realizados no laboratório é o primeiro passo antes de se implementar um sistema de controlo de qualidade analítica. Para se validar um método de ensaio é necessário efetuar a sua descrição e caracterização, isto é avaliar o seu desempenho. A caracterização dos métodos de ensaio implica conhecer e controlar a exatidão, precisão e incerteza dos métodos utilizados, tal como visto anteriormente. Os métodos devem satisfazer requisitos de qualidade para serem validados (RELACRE, 1996).

Para caracterizar um método é também necessário perceber o seu estatuto, por exemplo, se se trata de um método normalizado ou um método interno.

Um método normalizado é um método de análise que segue uma norma, ou um documento normativo equivalente. Estes métodos encontram-se validados e sujeitos a atualizações, sendo reconhecidos pela comunidade internacional. Dos métodos normalizados podem também fazer parte métodos desenvolvidos/implementados por entidades reconhecidas internacionalmente, como o caso da *AOAC International* ou do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, desde que sejam verificados, pelo laboratório, os parâmetros de validação nas condições em que serão aplicados, de forma a realçar a fiabilidade dos resultados obtidos (RELACRE, 1996).

Um método interno de ensaio trata-se de um método que não segue normas de ensaio, ou documentos normativos equivalentes, mas que pode basear nelas. Por vezes é necessário aplicar modificações aos métodos utilizados para se contornar erros que podem ser causados pela matriz da amostra, por exemplo. Esses métodos são denominados métodos internos, uma vez que não seguem as normas na sua íntegra. A validação dos métodos internos deve ser adaptada a cada caso específico e devem estar incluídos todos os registos obtidos (RELACRE, 1996).

Para se realizar a descrição do método é necessário, primeiramente, conhecer bem o método de ensaio e as suas técnicas, equipamentos utilizados, limitações e interferências. O objetivo principal da descrição do método utilizado é evitar erros e em caso de dúvida poder consultar a qualquer momento o procedimento analítico. Para isso, é necessário que a descrição do método seja suficientemente pormenorizada e intuitiva, de modo que qualquer pessoa com o mínimo conhecimento em técnicas laboratoriais, consiga realizar o procedimento e chegar a um resultado adequado (RELACRE, 1996).

No documento que contém a descrição deve constar:

- Os elementos descritivos do documento como o título ou designação do ensaio, o código que identifica o documento, o número de edição do documento, data de entrada em vigor e o responsável pela elaboração e aprovação, numeração das páginas e número total de páginas;
- Os elementos descritivos do método como o resumo dos princípios teóricos do método de análise com as grandezas utilizadas, o campo de aplicação e todas as grandezas a determinar, as gamas de medição, restrições e tipo de matrizes que podem ser utilizadas, todos os equipamentos, materiais e reagentes utilizados, o método de obtenção da curva de calibração, o procedimento de ensaio pormenorizado que inclua as condições de operação e os cálculos necessários para chegar ao resultado. Quando necessário, também deve constar a amostragem, informação sobre a validação do método e cálculos de incerteza;
- As referências bibliográficas e normativas utilizadas para a elaboração do documento (RELACRE, 1996).

Para que se possa validar um método de ensaio é necessário estabelecer critérios de aceitação, ou rejeição, dos resultados obtidos, para que se comprove o cumprimento dos requisitos de qualidade. No caso dos métodos de ensaio internos, é necessário avaliar e conhecer, habitualmente, os seguintes parâmetros: gama de trabalho/linearidade, limites de deteção e quantificação, sensibilidade, precisão e exatidão. Contudo, a validação de uma metodologia analítica deve ser adaptada a cada caso, não fazendo sentido, por exemplo, avaliar os limites analíticos em determinações qualitativas ou quando se trabalha com gamas de concentrações elevadas, no caso das análises quantitativas. O processo de validação é realizado por avaliação direta e indireta. No caso de se basear num método normalizado, deve abranger as partes alteradas que não foram validadas pelo organismo responsável pela norma (RELACRE, 1996).

3.4.1. Avaliação indireta

Neste tipo de avaliação pretende-se evidenciar os parâmetros específicos para cada método: especificidade/seletividade, quantificação (curvas de calibração, limite de deteção e quantificação, sensibilidade), precisão, exatidão e robustez (RELACRE, 1996).

3.4.1.1. Seletividade/especificidade

As amostras diariamente analisadas são, na sua grande maioria, amostras complexas. Um método é seletivo, ou específico, quando consegue distinguir o analito que se pretende quantificar dos restantes elementos que compõem a matriz, garantido que o sinal obtido é proveniente apenas do analito. A seletividade do método pode ser averiguada pela realização de testes de recuperação, em amostras duplicadas com concentrações de analito diferentes, que cubram, preferencialmente, toda a gama de trabalho. Se a taxa de recuperação for próxima de 100 %, o método pode ser considerado aplicável à análise do analito. O critério de aceitação deve ser estabelecido pelo laboratório, sendo que em algumas análises o êxito de recuperação é inferior, dadas as características do método (RELACRE, 1996).

3.4.1.2. Quantificação

Em alguns métodos de análise, especialmente em análises quantitativas, os métodos são baseados em curvas de calibração construídas com recurso a soluções padrões, distribuídas equitativamente pela gama de trabalho, que correlacionam o sinal obtido na amostra com o sinal obtido pelos padrões, obtendo-se por interpolação a concentração da amostra. O número de padrões não deverá ser inferior a cinco e os padrão de maior e menor concentração devem ser analisados dez vezes cada um, sendo que os restantes devem ser analisados no mínimo duas vezes. É aconselhado pela comunidade internacional que a calibração seja efetuada simultaneamente com as amostras, mas se não for realizada diariamente, têm de se encontrar descrita no plano de controlo a periodicidade para o processo de verificação da validade da curva usada (RELACRE, 1996).

Para realizar a verificação da validação da curva de calibração, pode-se recorrer a cartas de controlo, em que se valida a evolução do declive da reta e da ordenada na origem (RELACRE, 1996).

Os limiares analíticos de cada método de ensaio, os limites de deteção e quantificação, são dois parâmetros específicos para cada método e bastante importantes para o preenchimento de boletins analíticos (RELACRE, 1996).

O limite de deteção é a concentração mínima obtida pela qual o método é capaz de detetar a presença do analito com uma certeza estatística aceitável. A partir do limite de deteção, até ao limite de quantificação, é possível afirmar que o analito é detetado, mas não é possível quantificar recorrendo ao método utilizado, sendo necessário recorrer a outro método (mais sensível) caso seja necessário quantificar. Uma leitura inferior ao limite de deteção não significa que o analito não está presente, apenas se pode dizer, como uma dada certeza estatística, que o mesmo não se encontra em quantidade suficiente para ser detetado (RELACRE, 1996).

O limite de quantificação corresponde à concentração de analito a partir da qual é possível quantificar o analito presente na amostra, com a exatidão e precisão características do método. Por norma, de modo a obter uma curva de calibração uniforme, o limite de quantificação corresponde ao valor do primeiro padrão para se obter uma distribuição equitativa dos padrões pela curva de calibração. Após a determinação deste limiar analítico, deve-se avaliar novamente a precisão e exatidão do método, de modo a garantir que os padrões próximos do limite de quantificação são devidamente quantificados. Segundo recomendações da IUPAC, o coeficiente de variação destes padrões utilizados para verificar o limite de quantificação, não deve ser superior a 10 % (RELACRE, 1996).

A sensibilidade do método analítico é definida pela capacidade de distinguir pequenas diferenças de concentração do analito. A sensibilidade de um método pode ser obtida pela derivada de primeira ordem da curva de calibração que, no caso de modelos lineares, é representada pelo declive da reta da curva de calibração. Esta característica de um método de ensaio é relevante quando se pretende averiguar a evolução deste parâmetro ao longo do tempo (validade da curva de calibração) para comparar diferentes métodos analíticos (testes comparativos), com recurso a modelos lineares, usados para quantificar o mesmo analito e quando se pretende comparar a sensibilidade do mesmo método para vários analitos. A sensibilidade do método difere do limite de deteção, uma vez que esta está associada à magnitude do sinal e o limite de deteção está associado à capacidade de resolução do sinal (RELACRE, 1996).

3.4.1.3. Precisão

A precisão de um método analítico pretende avaliar a dispersão dos resultados, sendo utilizadas a mesma amostra, ou semelhantes, nas mesmas condições definidas. A dispersão pode ser avaliada pela repetibilidade, reprodutibilidade ou através da precisão intermédia, como referido anteriormente (RELACRE, 2000).

A repetibilidade exprime a precisão de um determinado método, recorrendo às mesmas condições de ensaio: laboratório, analista, equipamento, tipo de reagentes e curtos intervalos de tempo. A repetibilidade pode ser avaliada internamente ou através de ensaios interlaboratoriais. É recomendável, quando se avalia internamente, proceder a pelo menos 10 medições sobre um conjunto de amostras, ou padrões, e para, preferencialmente, toda a gama de trabalho (RELACRE, 2000).

A reprodutibilidade, que também analisa a precisão do método, pretende avaliar a dispersão dos resultados, mas para diferentes condições, desde diferentes laboratórios até diferentes equipamentos. Este parâmetro é avaliado através da participação em ensaios interlaboratoriais sobre a mesma amostra e usando a mesma metodologia analítica (RELACRE, 2000).

3.4.1.4. Robustez

A robustez é característica de cada método de ensaio e mede a sensibilidade que o método apresenta face a pequenas variações de concentração. Um método diz-se robusto caso se revele insensível a pequenas variações que possam ocorrer durante a execução do método. Quanto maior for a robustez, maior será a confiança e precisão do método. A robustez é a última etapa do processo de validação, porque exige uma fixação dos procedimentos de ensaio e do registo de resultados (RELACRE, 2000).

3.4.2. Avaliação direta

A avaliação direta foca-se essencialmente no conhecimento da exatidão do método, que se define pela concordância entre o resultado obtido com o valor de referência aceite, convencionalmente, como verdadeiro. Para se conhecer a exatidão de um método de ensaio são utilizados: materiais de referência certificados; ensaios interlaboratoriais; testes comparativos (RELACRE, 2000).

3.4.2.1. Materiais de referência certificados

Os materiais de referência certificados são utilizados, como visto anteriormente, para a preparação de materiais de referência internos e também durante o processo de validação de um método. Constituem uma boa ferramenta de controlo de qualidade dos métodos utilizados. São produzidos por entidades reconhecidas e credíveis, sendo acompanhados por um papel que

garante a sua certificação e indica a concentração do analito, ou analitos no caso de ter vários analitos na sua constituição e a respetiva incerteza (RELACRE, 2000).

A comparação do valor obtido na análise destes materiais com o valor com o qual o mesmo foi certificado, permite avaliar o desempenho da metodologia analítica a nível da exatidão e o erro associado à análise (RELACRE, 2000).

3.4.2.2. Ensaio interlaboratoriais

Como referido anteriormente existem três tipos de ensaio interlaboratoriais, consoante os objetivos específicos que o laboratório pretende: aptidão, normalização e certificação.

Como o laboratório em que se realizou a presente dissertação não pretende obter a certificação, pode escolher entre os outros dois ensaios interlaboratoriais, podendo realizar só um ou dois em simultâneo. Os ensaios de normalização são realizados quando se pretende avaliar a precisão dos métodos utilizados. Os ensaios de aptidão pretendem avaliar a exatidão dos métodos de ensaio, comparando os resultados obtidos com os resultados de outro laboratório (RELACRE, 2000).

3.4.2.3. Testes comparativos

Os testes comparativos consistem na comparação dos resultados obtidos utilizando um método de ensaio interno com os resultados de um método normalizado. Esta comparação permite avaliar a exatidão do método, face a métodos de referência. Efetuam-se análises em replicado, utilizando-se os dois métodos, podendo ser utilizada uma gama restrita de concentrações ou em toda a gama de trabalho, dependendo do processo de validação que o laboratório pretende realizar. Os resultados obtidos podem ser comparados por testes de hipóteses, pelas médias ou pelas diferenças no caso de amostras emparelhadas, ou por teste de regressão linear entre os dois métodos (RELACRE, 2000).

Capítulo 4. Descrição experimental

Ao laboratório suprarreferido chegam amostras de diferentes ETAR, localizadas na região do grande Porto. As análises realizadas no laboratório têm carácter obrigatório, sendo o principal objetivo registar e controlar o funcionamento das ETAR, para que caso haja alguma inconformidade se possa agir o mais rapidamente possível. A entidade responsável pela gestão das ETAR está obrigada a garantir a eficiência do tratamento e a cumprir os critérios de descarga. Existe já definido pela entidade gestora um plano de autocontrolo que será transcrito para a presente dissertação, sendo o sistema de controlo de qualidade analítica adaptado ao plano de controlo existente.

As análises ao afluente bruto são realizadas para se obter informações sobre as águas residuais que chegam à ETAR. A partir destes resultados é possível perceber se ocorreu alguma descarga durante o dia, uma vez que esta amostra é composta de 24 horas. Caso os resultados tenham valores atípicos pode ser necessária aplicar alguma medida extra, de modo a reduzir o impacto no tratamento biológico, para que o efluente tratado se mantenha a cumprir os VLE impostos na legislação.

As análises ao efluente homogeneizado, ou efluente primário, têm como principal objetivo avaliar a eficiência do tratamento primário. Apesar de não ser uma análise diária, os resultados desta amostra também ajudam a perceber a que condições os microrganismos do tanque de arejamento estão a ser sujeitos.

Os parâmetros avaliados nos tanques de arejamento integram um plano de controlo, ou seja, após a obtenção dos resultados poderão ter de ser feitas alterações nas condições utilizadas. O resultado do IVL avalia a sedimentabilidade das lamas ativadas responsáveis pelo tratamento do afluente, ou seja, se as lamas apresentarem uma baixa sedimentabilidade significa que se houver um aumento do caudal que entra no decantador secundário, irá ocorrer uma descarga das mesmas para o efluente tratado. No caso da análise dos SST, o resultado indica-nos a quantidade de lamas ativadas presentes no tanque de arejamento. Dependendo das condições a que os microrganismos estão sujeitos pode ser necessário aumentar, ou diminuir, o tempo de extração dos mesmos do tanque para que a concentração se mantenha nos parâmetros desejados.

As amostras do Efluente Tratado, tais como o Afluente Bruto, são amostras compostas, quer as análises de rotina quer as amostras enviadas para laboratório externo. As amostras compostas são representativas do efluente tratado, ou bruto, recolhidas durante um período de 24 horas com intervalos máximos de 1 hora e mínimos de 5 minutos. O objetivo das amostras

compostas é obter uma amostra representativa de um dia e não apenas pontual. Na figura 4.1, encontra-se representado um amostrador automático utilizado para recolher amostras compostas do efluente tratado de uma ETAR.



Figura 4.1- Recolha de amostras do efluente tratado, com recurso a um amostrador automático.

Segundo as licenças de descarga emitidas pela APA para cada ETAR, que transpõe e especificam a legislação nacional atualmente em vigor, é obrigatório enviar amostras compostas para um laboratório acreditado, de modo a verificar o cumprimento dos VLE impostos nas licenças de descarga. As mesmas têm de ser equitativamente distribuídas ao longo do ano. Uma vez que a ETAR de Campo/Valongo e a ETAR de Ermesinde e Alfena ultrapassam os 50000 e.p., as mesmas têm de enviar para um laboratório externo 24 amostras e a ETAR de Nossa Senhora do Amparo e a mini-ETAR da Palmilheira, uma vez que não ultrapassam os 50000 e.p., estão obrigadas a enviar 12 amostras anuais. A ETEI da Bial depende de um contrato realizado entre a empresa responsável pela exploração e a ETAR para onde é realizada a descarga, ETAR da Maia, mas são enviadas 24 amostras anuais.

As amostras compostas do efluente tratado das ETAR da Nossa Senhora do Amparo e da mini-ETAR da Palmilheira são enviadas para laboratório externo onde é analisada a CQO, CBO₅, SST, NT e PT nas 12 amostras anuais. No caso da ETAR de Campo/Valongo e da ETAR

de Ermesinde e Alfena, 12 das 24 amostras anuais, ou seja, uma vez por mês, é analisada a CQO, CBO₅, SST, NT e PT e nas restantes 12 é analisada apenas a CQO, CBO₅ e SST.

Como a ETAR de Campo/Valongo recebeu uma expansão da sua capacidade de tratamento recentemente, durante o período de arranque da instalação, tem de ser enviado para o laboratório externo uma amostra do afluente bruto e do efluente tratado, realizando ambos os mesmos parâmetros. Esta medida adotada pela APA, e que se encontra descrita no Decreto-Lei n.º 152/97 (Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de junho do Ministério do Ambiente, 1997), serve para que durante o primeiro ano de arranque da instalação haja uma habituação de todas as partes envolvidas na operação da instalação e se possa verificar que, caso os VLE estabelecidos na legislação não se estejam a cumprir, a VLE da percentagem mínima de remoção se cumpre.

As amostras de rotina dos restantes pontos de colheita são amostras pontuais, recolhidas segundo o plano de controlo estabelecido para cada ETAR. Estas amostras são colhidas sempre no mesmo intervalo horário, entre as 9h00 e as 11h00.

As análises realizadas têm como principal objetivo avaliar e controlar o efluente que é enviado para o meio recetor. Caso haja alguma inconformidade com os VLE estabelecidos, a mesma é deportada à APA para tomar conta da ocorrência.

Na tabela 4.1 encontra-se representado o plano de amostragem de rotina das ETAR da empresa Águas de Valongo, S.A., indicando para cada dia da semana as amostras recolhidas e os parâmetros a analisar.

Estudo para a Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica

Tabela 4.1- Plano semanal de recolha de amostras para controlo analítico.

	2ª feira	3ª feira	4ª feira	5ª feira	6ª feira	Parâmetros
ETAR de Campo/Valongo	Afluente Bruto	Afluente Bruto	Afluente Bruto	Afluente Bruto	Afluente Bruto	pH, CQO, CBO ₅ ¹ , SST, SSV, NT ² e PT ²
	Efluente Tratado	Efluente Tratado	E fluente Tratado	Efluente Tratado	Efluente Tratado	pH, CQO, CBO ₅ ¹ , SST, SSV, NT ² e PT ²
	Homogeneizado		Homogeneizado		Homogeneizado	pH, CQO, CBO ₅ , SST, SSV NT ² e PT ²
	Tanque de Arejamento	Tanque de Arejamento	Tanque de Arejamento	Tanque de Arejamento	Tanque de Arejamento	pH, IVL, SST e SSV
ETAR de Ermesinde e Alfena	Afluente Bruto	Afluente Bruto	Afluente Bruto	Afluente Bruto	Afluente Bruto	pH, CQO, CBO ₅ ¹ , SST, SSV, NT ² e PT ²
	Efluente Tratado	Efluente Tratado	Efluente Tratado	Efluente Tratado	Efluente Tratado	pH, CQO, CBO ₅ ¹ , SST, SSV, NT ² e PT ²
	Efluente Primário		Efluente Primário		Efluente Primário	pH, CQO, CBO ₅ , SST, SSV, NT ² e PT ²
	Tanque de Arejamento	Tanque de Arejamento	Tanque de Arejamento	Tanque de Arejamento	Tanque de Arejamento	pH, IVL, SST e SSV
ETAR de Nossa Senhora do Amparo		Afluente Bruto		Afluente Bruto		pH, CQO, CBO ₅ , SST, SSV, NT ² e PT ²
		Efluente Tratado		Efluente Tratado		pH, CQO, CBO ₅ , SST, SSV, NT ² e PT ²

Tabela 4.2- Plano semanal de recolha de amostras para controlo analítico.

¹ A análise de CBO₅ do efluente tratado e afluente bruto apenas é realizada nos dias em que é recolhida amostra do homogeneizado ou efluente primário;

² Análise mensal no primeiro dia útil de cada mês

Estudo para a Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica

Tabela 4.3- Plano semanal de recolha de amostras para controlo analítico (continuação).

	2ª feira	3ª feira	4ª feira	5ª feira	6ª feira	Parâmetros
ETAR de Nossa Senhora do Amparo		Tanque de Arejamento		Tanque de Arejamento		pH, IVL, SST e SSV
Mini-ETAR da Palmilheira		Afluente Bruto		Afluente Bruto		pH, CQO, CBO ₅ , SST, SSV e NT ² e PT ²
		Efluente Tratado		Efluente Tratado		pH, CQO, CBO ₅ , SST, SSV e NT ² e PT ²
		Tanque de Arejamento		Tanque de Arejamento		pH, IVL, SST e SSV

Como os meios recetores dos efluentes tratados das ETAR acima descritas não estão considerados como zonas sensíveis, as licenças de descarga das mesmas não obrigam ao cumprimento dos VLE, atualmente em vigor, para o NT e PT. Por esse motivo, o valor de NT e PT apenas é avaliado no primeiro dia de cada mês para controlo.

4.1. Amostragem de águas residuais

O plano de amostragem tem como principal objetivo definir como são recolhidas as amostras, quer sólidas quer líquidas, de modo a garantir a representação de um todo numa pequena parte. Os planos de amostragem também reduzem a suscetibilidade de alterações dos resultados que podem ocorrer entre a colheita e o início da análise. Estas alterações podem resultar de reações químicas e, portanto, devem ser tomadas medidas que as evitem, ou diminuam, o seu impacto no resultado. Posto isto, o transporte e a preservação das amostras devem ser tidos em conta no plano de amostragem, principalmente em parâmetros suscetíveis à variação da temperatura ou que necessitem de acidificação do meio para evitar o consumo ou degradação do parâmetro a determinar (RELACRE, 2017).

Para a realização da colheita de amostras de águas residuais, o frasco deve ser cheio completamente, de modo a reduzir o espaço entre a superfície do líquido e a tampa do recipiente para reduzir a agitação da amostra durante o transporte e minimizar a interação entre a fase líquida e a fase gasosa (RELACRE, 2017).

Na Tabela 4.2 encontram-se os frascos que se devem utilizar, o volume mínimo, a técnica de preservação e o tempo máximo de armazenamento, adaptada de (RELACRE, 2017).

Estudo para a Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica

Tabela 4.4- Recipientes, volume mínimo, técnica de preservação e tempo máximo de armazenamento para cada parâmetro analisado.

Parâmetro	Recipiente	Volume mínimo	Técnica de preservação	Tempo máximo de armazenamento
CBO₅	Plástico ou vidro	1 L	Refrigerar entre 1 e 5 °C no escuro ou em vidro âmbar	24 h
	Plástico	1 L	Congelar a T < -18 °C	1 mês (6 meses se CBO ₅ > 50 mg/L)
CQO	Plástico ou vidro	100 mL	Adicionar H ₂ SO ₄ até pH entre 1 e 2 e refrigerar entre 1 e 5 °C	6 meses
	Plástico	100 mL	Congelar a T < -18 °C	6 meses
pH	Plástico ou vidro	100 mL	Refrigerar entre 1 e 5 °C, mas medir preferencialmente in-situ	1 dia
NT	Plástico ou vidro	100 mL	Adicionar H ₂ SO ₄ até pH entre 1 e 2 e refrigerar entre 1 e 5 °C	1 mês
	Plástico	100 mL	Congelar a T < -18 °C	1 mês
PT	Plástico ou vidro	250 mL	Adicionar H ₂ SO ₄ até pH entre 1 e 2 e refrigerar entre 1 e 5 °C	1 mês
	Plástico	250 mL	Congelar a T < -18 °C	6 meses
SST	Plástico ou vidro	500 mL	Refrigerar entre 1 e 5 °C	2 dias

Os volumes indicados na tabela 4.2 vão depender também do método utilizado e da necessidade de diluição da amostra, caso a mesma se encontre demasiado concentrada, podendo o volume recolhido ser diferente do volume necessário para a análise.

4.1.1. Controlo de qualidade na amostragem

Para que se possa garantir uma fiabilidade dos resultados, é necessário assegurar primeiramente que as amostras estão conformes. Para isso, as amostras têm de ser recolhidas

segundo um protocolo bem definido para cada ponto de amostragem, devidamente identificadas e com recurso a frascos bem higienizados.

No plano de controlo de qualidade da amostragem, deve-se assegurar que as amostras foram bem recolhidas e, para isso, é aconselhável realizar brancos, réplicas e amostras fortificadas a cerca de 2 % do total de amostras recolhidas, segundo a RELACRE, entidade em que se baseia todo o controlo de qualidade descrito. Existem outras entidades, como o caso da *Environment Protection Authority* (EPA) que apresenta outros valores de referência a seguir para que haja validação do plano de controlo de qualidade. O plano de controlo deve estar bem documentado e disponível para consulta a todos os que sejam responsáveis pela colheita de amostras ou lavagem dos frascos. Assim, no plano de controlo deve estar definido:

- As tabelas com a periodicidade da amostragem para cada ponto específico, o tipo de frascos, a técnica de conservação mais adequada e a quantidade de amostra necessária para análise, tal como se encontra descrito nas tabelas 4.1 e 4.2;
- Os cuidados a ter para cada ponto de colheita e para cada parâmetro a analisar, incluindo eventuais fontes de erro que possam surgir e o modo mais adequado para as controlar ou contornar;
- A frequência e o tipo de controlo a realizar para cada parâmetro analisado;
- Os requisitos mais adequados para a higienização do material de recolha, o que inclui os frascos utilizados para armazenar a amostra e os amostradores automáticos, caso sejam utilizados (RELACRE, 2017; EPA, 2007).

No plano de controlo da amostragem tem de estar definidas as principais fontes de erro que podem existir na generalidade dos pontos de amostragem e, caso se justifique, as fontes de erro específicas para cada ponto de amostragem.

As fontes de erro gerais na amostragem podem ser causadas por:

- Má homogeneização da amostra;
- Eventual contaminação dos frascos e/ou malas de transporte utilizadas na recolha ou má identificação da amostra;
- Instabilidade da amostra por má escolha do tipo de frascos utilizados para a recolha ou incorreta preservação da mesma;
- Controlo de temperatura incorreto, podendo causar eventuais degradações da amostra durante o transporte ou até à momento da análise (RELACRE, 2017).

As características dos pontos de amostragem podem não ser as mesmas durante todo o ano, havendo a necessidade de especificar as fontes de erro que podem ocorrer e o modo mais adequado de as evitar. Por exemplo, num tanque de arejamento de uma ETAR com o aumento da temperatura atmosférica no verão, podem surgir com maior facilidade espumas com um tom castanho na superfície dos mesmos, causadas por bactérias filamentosas que cresceram por excesso. Se durante a recolha das amostras o operador não tiver o cuidado de as evitar, recolhendo a amostra imediatamente acima dos difusores de ar, os SST dos tanques de arejamento vão estar com um erro por excesso associado ao seu valor (RELACRE, 2017).

Na figura 4.2 pode-se observar o tanque de arejamento da ETAR de Campo/Valongo com as espumas suprarreferidas, representando o modo mais adequado de recolher a amostra caso ocorra este fenómeno.

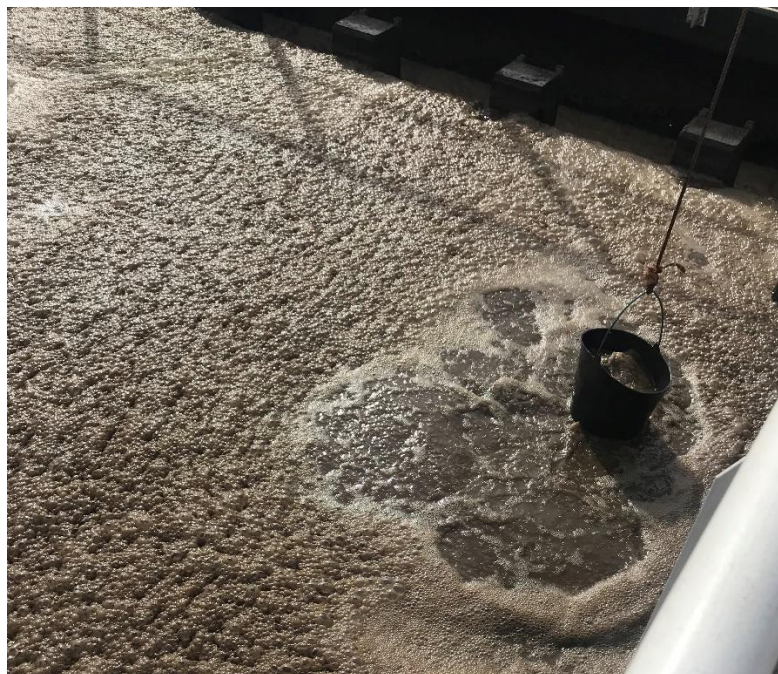


Figura 4.2- Recolha de amostras num tanque de arejamento de uma ETAR.

Como referido anteriormente, as técnicas mais comumente utilizadas para a verificação do controlo de qualidade na amostragem são os brancos para monitorizar eventuais fontes de contaminação da amostra, replicados que controlam a precisão da colheita e amostras fortificadas para avaliar a exatidão de todo o processo (RELACRE, 2017).

4.1.1.1. Recolha de brancos na amostragem

Esta técnica de controlo de qualidade implica a utilização de quatro frascos: F1, F2, F3 e F4. Os frascos F1, F2 e F3 são cheios com água ultrapura. O frasco F1 fica retido no laboratório,

que permitirá realizar um controlo da higienização do vasilhame, enquanto os frascos F2, F3 e F4 seguem na geleira para o ponto de amostragem. O frasco F2 permanece no interior da geleira, sem sofrer qualquer tipo de manuseamento. O frasco F3 será manuseado no local como se fosse uma amostra real, sendo todo o seu conteúdo transferido para o frasco F4. Na figura 4.3, encontra-se representado uma esquematização de todo o processo para a aplicação desta técnica, adaptada de (RELACRE, 2017).

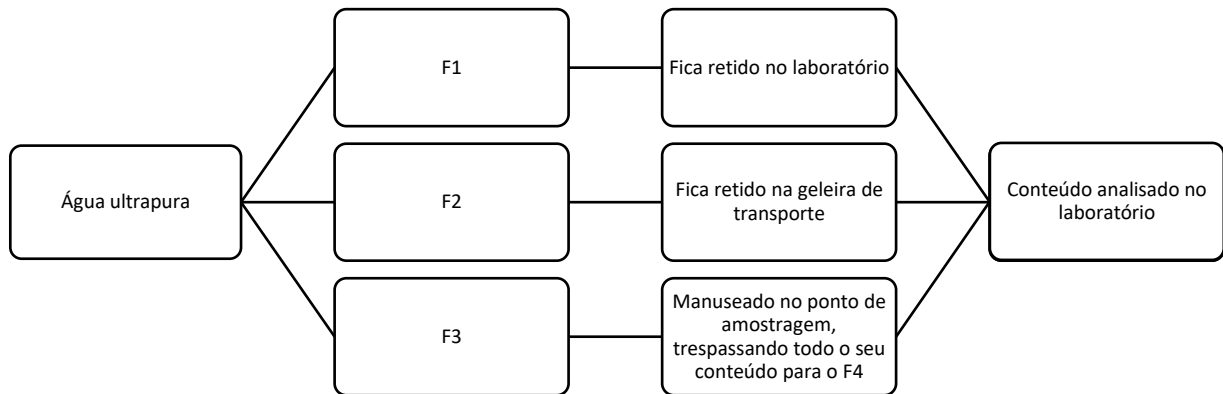


Figura 4.3- Esquematização da aplicação da técnica de brancos.

Através dos resultados obtidos, é possível perceber que possíveis erros ocorreram durante o processo de amostragem, caso haja alguma discrepância entre os resultados obtidos:

- Entre o frasco F1 e o F2, pode-se concluir que existe algum erro associado ao transporte, armazenamento, conservação ou lavagem dos frascos;
- Entre o frasco F1 e o F4, pode-se concluir que existem eventuais erros associados ao processo de colheita, manipulação da amostra, transporte e/ou armazenamento das amostras após a colheita;
- Entre o frasco F2 e o F4, pode-se concluir que existem eventuais erros associados à lavagem dos frascos, no processo de colheita ou na preservação da amostra (RELACRE, 2017).

Esta técnica não deve ser aplicada a amostras que tenham sistematicamente resultados inferiores ao limite de quantificação do método de análise utilizado. A frequência de aplicação desta técnica deve ser estabelecida internamente, tendo em conta vários fatores como características do efluente, tipo de matriz, parâmetros de análise e probabilidade de contaminações (RELACRE, 2017).

4.1.1.2. Replicados na amostragem

Esta técnica de amostragem consiste na recolha de pelo menos duas amostras, A1 e A2, simultaneamente. As duas amostras devem ser tratadas como se fossem amostras distintas. Os resultados obtidos, em caso de ocorrer alguma discrepância, permitem avaliar o erro aleatório associado a todo o processo de amostragem, o que inclui colheita, recipientes, conservação, armazenamento e análise. A aceitação dos resultados deve seguir critérios previamente estabelecidos internamente, como por exemplo, através de cartas de controlo, ou com base na incerteza da metodologia analítica. Se for conhecida a incerteza do método de ensaio, aplica-se um aumento de 10 % do limite de aceitação dos ensaios replicados (RELACRE, 2017).

4.1.1.3. Amostras fortificadas na amostragem

A técnica de utilização de amostras fortificadas deve ser aplicada em parâmetros suscetíveis de sofrer algum tipo de alteração, quer por degradação quer por consumo, durante todo o processo de amostragem até ao momento da análise. O uso desta técnica permite avaliar a estabilidade da amostra e as condições de transporte utilizadas durante o processo de amostragem (RELACRE, 2017).

Esta técnica consiste na preparação de um padrão do parâmetro, ou conjunto de parâmetros, que se tenciona adicionar à amostra, numa concentração rigorosamente conhecida. São recolhidas duas amostras, o mais idênticas possíveis, em que num dos frascos é adicionada a solução padrão, fortificando a amostra num determinado parâmetro (RELACRE, 2017).

Ao resultado obtido na amostra fortificada, subtrai-se a quantidade adicionada. A comparação do resultado obtido para a amostra fortificada com a amostra simples, permite obter conclusões, em caso de discrepância de resultados, sobre o processo de colheita, o transporte e armazenamento das amostras. Uma consequente discrepância nos resultados obtidos com recurso a esta técnica de controlo de qualidade da amostragem, merece uma atenção extra ao modo como o processo de amostragem está definido para o parâmetro em questão, uma vez que o mesmo não está a ser corretamente preservado (RELACRE, 2017).

4.2. Carência Química de Oxigénio

A CQO permite avaliar, indiretamente, a quantidade de oxigénio necessária para a ocorrência da degradação química dos constituintes orgânicos e inorgânicos de uma amostra. As amostras são sujeitas a uma digestão na presença do oxidante dicromato de potássio, em sistema fechado. A reação ocorre num meio fortemente ácido, a uma temperatura elevada

(~150 °C) e na presença de um catalisador, o sulfato de prata, ocorrendo a redução do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a Cr^{3+} . A concentração de CQO da amostra é determinada espectrofotometricamente para o comprimento de onda específico. Este método é normalizado, estando descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater como método 5220-D (Baird et al., 2017).

A realização deste ensaio acarreta com ele algumas interferências na sua medição ou fontes de erro na sua análise. A amostra submetida a análise não pode conter uma concentração de cloretos muito elevada, uma vez que o ião cloreto oxida a cloro durante a reação, interferindo positivamente no resultado obtido na determinação da CQO, ou por reagir com o catalisador utilizado, sulfato de prata, formando cloreto de prata. O consumo do catalisador utilizado na determinação diminui a capacidade de oxidação durante o ensaio, diminuindo, por sua vez, a velocidade da reação de oxidação. Os testes em cubete da *Hach Lange* contêm na sua composição sulfato de mercúrio que reagem com os cloretos presentes na amostra formando um complexo, cloreto de mercúrio. Assim, na utilização destes testes em cubetes, a amostra pode conter até 1000 mg/L de cloretos, sendo que acima desta concentração os mesmos irão interferir no resultado obtido (Dallazen, 2010).

Os compostos orgânicos voláteis são na sua maioria oxidados, uma vez que esta análise se efetua em sistema fechado, aumentando a área de contacto entre os compostos orgânicos voláteis e o oxidante (Dallazen, 2010).

No laboratório onde se realizou o estágio, utiliza-se *kits* da *Hach Lange*. Os *kits* utilizados utilizam como referência o método do dicromato de potássio, com digestão em sistema fechado. Dependendo da concentração esperada, utilizou-se os testes em cubete LCK314 para concentrações entre 15 e 150 mg O_2/L , o LCK514 para concentrações entre 100 e 1000 mg O_2/L e o LCK014 para concentrações entre 1000 e 10000 mg O_2/L . Na figura 4.4, encontram-se representados os *kits* referidos da marca, *Hach Lange* (Hach Lange, 2022).



Figura 4.4- Kits utilizados para a determinação de CQO.

Para a realização da análise, seguiu-se o seguinte procedimento:

1. Pré aqueceu-se o termo reator (LT200, Hach Lange) para a temperatura de operação: 148 ± 2 °C;
2. Homogeneizou-se a amostra e o reagente pré doseado na cuvete;
3. Pipetaram-se 2 mL, no caso dos testes em cuvete LCK314 e LCK314 ou pipetar 0,5 mL no caso do LCK014, para a cuvete do teste;
4. Colocou-se a cuvete no termo reator durante 2h a 148 ± 2 °C;
5. Aguardou-se que a cuvete arrefecesse até à temperatura ambiente;
6. Limpou-se com recurso a papel de laboratório o exterior da cuvete, introduziu-se no adaptador do espectrofotómetro (DR2800, Hach Lange) e registou-se o resultado obtido (Hach Lange, 2022).

4.2.2. Controlo de qualidade analítica da CQO

O controlo da qualidade analítica, tal como visto anteriormente, pode ser verificado por brancos, replicados, fortificação da amostra e preparação de soluções padrão. O espectrofotómetro utilizado nas instalações onde se realizou o estágio contém as curvas de calibração programadas de fábrica, não sendo necessário realizar calibrações, mas apenas verificações. Estas verificações periódicas das curvas de calibração têm como objetivo garantir que os resultados obtidos se encontram conformes e o equipamento se encontra a trabalhar nas devidas condições.

O controlo de qualidade deste método deve ser separado, uma vez que são utilizados três kits com gamas de concentrações diferentes e a frequência de uso dos mesmos não é a mesma.

Para a preparação de soluções padrões existem duas alternativas: recorrendo ao hidrogenoftalato de potássio (KHP) ou com recurso às soluções padrões da *Hach Lange* (LCA704 para concentrações baixas, a LCA708 para concentrações intermédias e a LCA705 para concentrações mais elevadas).

O hidrogenoftalato de potássio contém uma CQO teórica de 1,176 mg O₂/mg, sendo possível preparar soluções padrões com as concentrações desejadas. Por exemplo, para o teste em cuvete LCK314, utilizado para concentrações entre 15 e 150 mg O₂/L, deve-se preparar 3 soluções que comprovem a qualidade da curva de calibração: uma com 20 mg O₂/L, outra 85 mg O₂/L e outra com 140 mg O₂/L, de modo que as três concentrações se distribuam equitativamente pela curva de calibração (Baird et al., 2017).

A avaliação desta técnica de controlo deve ser realizada com recurso a cartas de controlo. Para a elaboração das cartas de controlo, deve ser sujeito a controlo cada padrão. Para a montagem da carta de controlo, cada padrão deve ser lido 20 vezes para se obter a média e o desvio-padrão, de modo a se obter o LIC e LSC. A curva de calibração pode ser utilizada sempre que se sigam as regras anteriormente descritas para a aceitação da carta de controlo. Os brancos devem ser realizados, no limite máximo, a cada 10 amostras, devendo ser realizado pelo menos um por cada sessão de trabalho e/ou sempre que se muda de lote dos reagentes (RELACRE, 1996).

Dadas as quantidades de amostras que diariamente realizam este parâmetro, para se implementar um sistema de controlo analítico, deve-se realizar um replicado por dia no *kit* LCK514 e um replicado dia sim dia não no *kit* LCK314, de modo a se respeitar a periodicidade, indicada anteriormente, de se realizar um replicado a cada 5 ou 10 amostras, devendo ser aplicados pelo menos uma vez por sessão de trabalho e/ou cada vez que se muda o lote dos reagentes. De modo a garantir o cumprimento do plano de controlo analítico sem implicar um custo acrescido, deve-se utilizar o replicado das amostras como amostras cegas (RELACRE, 1996).

A adição da solução padrão preparada deve ser adicionada à amostra, sempre que o laboratório achar adequado, de modo a verificar a taxa de recuperação do método. A periodicidade da realização deste método de controlo deve estar descrita no procedimento do método. Para uma melhor correlação dos custos que a implementação deste sistema de controlo irá acrescentar aos atuais, irá se supor que esta técnica de controlo é controlada uma vez por mês. A taxa de recuperação desta técnica de controlo deve ser próxima de 100 % (RELACRE, 1996).

Quanto à análise de materiais de referência internos, como visto anteriormente, devem ser analisados sempre que o método for utilizado e representar uma parcela não inferior a 5 %.

Visto que o uso dos *kits* LCK314 e LCK514 é diário, deve-se realizar pelo menos uma vez por dia a análise dos materiais de referência. No caso do *kit* LCK014, esta técnica de controlo deve ser aplicada sempre que for necessário recorrer ao uso deste *kit*.

Como materiais de referência internos podem ser utilizadas as soluções padrões da Hach Lange, ou produzidas no laboratório com recurso ao KHP.

A avaliação desta técnica de controlo pode ser verificada com recurso a cartas de controlo. Segundo o Guia RELACRE (RELACRE, 1996), os materiais de referência internos devem ter uma concentração próxima da gama que as amostras apresentarão. Como as amostras diariamente analisadas apresentam uma gama muito ampla e imprevisível, juntando-se ao facto de a curva de calibração ficar validada com o processo de validação do método, deve-se por estes motivos avaliar sempre o mesmo material de referência interno, ou seja, com a mesma concentração quer se opte por utilizar uma solução de KHP ou a mesma solução da *Hach Lange*. A média será resultado da leitura de um conjunto de vezes do padrão de controlo interno, obtendo-se o desvio-padrão, o LIC e o LSC necessários para a elaboração da carta de controlo.

4.3. Carência Bioquímica de Oxigénio, ao fim de 5 dias

A CBO₅ é uma análise indireta do carbono orgânico que existe na amostra, em que não se mede diretamente o carbono presente na mesma, mas sim o oxigénio dissolvido que é consumido pelos microrganismos, durante 5 dias a 20 °C, para realizar a degradação da matéria orgânica existente. No interior do frasco, sobre as corretas condições, irá acontecer uma degradação bioquímica dos compostos orgânicos presentes na amostra, oxidação dos compostos inorgânicos, como por exemplo sulfuretos ou ferro, nitrificação de amónia ou nitrogénio orgânico, se não for adicionado um inibidor de nitrificação. Durante os 5 dias, os frascos que contêm as amostras têm de estar isolados da luz, para evitar que no seu interior ocorra a fotossíntese, por ação de microalgas, e, conseqüentemente, aumente a concentração do oxigénio dissolvido (Baird et al., 2017).

Como se trata de um método que recorre ao uso de microrganismos, são necessários alguns cuidados redobrados para que os resultados obtidos sejam fiáveis.

Para se recorrer a este método é necessário que o pH esteja dentro de uma gama entre 6,5 e 7,5, de modo que proporcionem o crescimento microbiológico. Caso o pH seja muito diferente pode-se utilizar pequenas quantidades de soluções de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico, que não provoquem uma diluição superior a 0,5 % (Baird et al., 2017).

As amostras que contenham cloro residual também prejudicam a medição da CBO₅. Por norma o cloro residual dissipa-se num espaço temporal de 1 ou 2 horas de exposição à luz, o que ocorre frequentemente durante o transporte das amostras. Em caso de amostras que contenham cloro residual mais elevado e que não se dissipa, por falta de tempo, deve-se adicionar à amostra Na₂SO₃. Esperar entre 10 e 20 minutos, voltar a medir o cloro residual e verificar se o mesmo desapareceu ou se é necessário adicionar mais solução (Baird et al. 2017).

Caso a amostra provenha de indústrias, é necessário garantir que não existem compostos tóxicos na sua composição, como o caso de metais pesados ou compostos orgânicos, que por norma necessitam de um tratamento diferenciado (Baird et al., 2017).

A nitrificação, processo químico-biológico de uma reação de oxidação da amónia em nitrato, irá promover o consumo de oxigénio. O oxigénio consumido na nitrificação não é utilizado para consumir o carbono orgânico, ou seja, trata-se de uma interferência do método de CBO₅. Para eliminar esta interferência, deve-se adicionar gotas de inibidor de nitrificação para que a mesma não ocorra durante o intervalo de tempo em que se realiza o ensaio (VWR, 2017).

Para a determinação da CBO₅, utiliza-se no laboratório um método respirométrico, com recurso a *OxiTop*, baseado no método de referência 5210-D descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Baird et al., 2017).

Na figura 4.5, encontra-se representado os *OxiTop* utilizados para a realização da determinação deste parâmetro (VWR, 2022).



Figura 4.5- OxiTop, da VWR, utilizados para a determinação de CBO₅.

Para a realização da análise seguiu-se o seguinte procedimento:

1. Mediu-se o volume exato da amostra homogeneizada, de acordo com a gama de medição mais adequada;
2. Transferiu-se a amostra para uma garrafa de vidro âmbar;
3. Introduziu-se uma barra de agitação magnética e a quantidade adequada de inibidor (seguir as indicações do fabricante);
4. Introduziu-se o suporte de borracha no gargalo e adicionou-se, ao mesmo, duas pastilhas de hidróxido de sódio;
5. Enroscou-se a cabeça de medição *OxiTop* (*OxiTop* IS6, WTW) e iniciou-se a medição;
6. Colocou-se o conjunto numa incubadora a 20 °C, num suporte com agitador magnético, e aguardou-se os 5 dias;
7. Leu-se os valores registados pelo *OxiTop*, multiplicando-se o mesmo pelo fator de diluição e registou-se os valores.

Os volumes de amostra utilizados vão depender da gama que se pretende utilizar. No caso de amostras que não se têm nenhuma perceção do CBO₅ esperado, deve-se primeiramente ler o valor de CQO obtido para amostra e prever que o valor de CBO₅ poderá ser aproximadamente 80 % do valor de CQO, uma vez que se tratam de amostras com elevada biodegradabilidade. Na tabela 4.3 encontram-se representados os volumes de amostra que se deve colocar, consoante a gama de medição esperada (VWR, 2017).

Tabela 4.5- Volumes adequados de amostra, consoante a gama de medição de CBO₅.

Volume de amostra (mL)	Gama de medição (mgO ₂ /L)	Fator de diluição
432	0-40	1
365	0-80	2
250	0-200	5
164	0-400	10
97	0-800	20
43,5	0-2000	50
22,7	0-4000	100

4.3.2. Controlo de qualidade analítica da CBO₅

Neste método, de modo a assegurar a precisão e exatidão do mesmo, deve-se realizar brancos, replicados e análise de materiais de referência internos.

Deve-se realizar uma análise de branco sempre que se recorrer a este método, de modo a garantir que o bom funcionamento do *OxiTop*, ou a correta lavagem dos frascos utilizados para a realização do ensaio. Os brancos não contêm amostra nem carbono orgânico, ou seja, é de esperar que o valor obtido seja zero ou muito próximo do mesmo. Caso o valor obtido seja considerável, especialmente se ultrapassar os limiares analíticos indicados pelo fornecedor do *OxiTop*, deve-se averiguar qual poderá ter sido a fonte do erro (VWR, 2017).

A aplicação dos duplicados deve ser, como descrito anteriormente, representativa de 5 a 10 % do total de amostras analisadas, ou seja, a cada 5 ou 10 amostras, não sendo realizada em amostras com valores abaixo do limite de quantificação. De acordo com a tabela 4.1, às segundas, quartas e sextas-feiras são realizadas 7 análises e às terças e quintas-feiras 4 análises. Uma vez que as amostras são sempre similares, é preciso ter em atenção e não se realizar os duplicados sempre à mesma amostra. Assim sendo, é necessário realizar um duplicado por dia em que se realiza este ensaio (RELACRE, 1996).

Para a aplicação de materiais de referência internos, é necessário preparar uma solução de glucose-ácido glutâmico. A glucose apresenta uma velocidade de oxidação extremamente elevada e variável. Por esse motivo, é utilizado o ácido glutâmico que estabiliza a velocidade da reação de oxidação tornando-a similar à velocidade observada em águas residuais urbanas.

Para preparar a solução é necessário adicionar 150 mg de glucose e 150 mg de ácido glutâmico a um balão volumétrico de 1 L. Esta solução deve ser preparada o mais próximo do momento da sua utilização e posteriormente ser armazenada numa temperatura inferior a 6 °C. Deve ser descartada quando apresentar no seu interior a mínima quantidade de contaminação, ou crescimento biológico. A CBO₅ do padrão de controlo deve situar-se em $198 \pm 30,5$ mg O₂/L. Para avaliar e monitorizar este método de controlo de qualidade deve ser utilizada uma carta de controlo para verificar que o padrão se encontra devidamente dentro do controlo, devendo o LIC ser 167,5 mg O₂/L e o LSC 228,5 mg O₂/L (Baird et al., 2017).

4.4. Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis

Águas com altos valores de sólidos são o maior indicador visual de que a água não apresenta boa qualidade, tornando-se esteticamente insatisfatória para uso balnear ou industrial, podendo a mesma causar entupimentos de tubagem ou danificar equipamentos.

Os sólidos suspensos dividem-se em três tipos:

- Sólidos suspensos totais - quantidade de sólidos com dimensões superiores ao diâmetro do poro do papel de filtro de fibra de vidro utilizado para filtrar, que permanecem no mesmo após ser levado à estufa a 100 °C, para que ocorra a evaporação de toda a água presente. Diferentes porosidades da fibra de vidro utilizada, levam a diferentes concentrações destes sólidos;
- Sólidos suspensos fixos - quantidade de sólidos que permanece no filtro após o mesmo ser calcinado, à temperatura de 550 °C, provocando a ignição durante um curto período;
- Sólidos suspensos voláteis - quantidade de sólidos que se perdeu durante a calcinação, ou seja, a subtração dos sólidos suspensos totais pelos sólidos suspensos fixos (Baird et al., 2017).

O método utilizado no laboratório segue o método descrito no *Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater* 2540 D e E (Baird et al., 2017).

Para uma correta análise de SST, é necessário garantir a homogeneidade ao recolher a amostra e no momento de análise. No caso de ser usado um amostrador automático é necessário agitar o recipiente que contem a amostra, de modo que os sólidos que se depositaram no fundo do mesmo se misturem com toda a amostra (Baird et al., 2017).

Cada filtro deve suportar no máximo 200 mg de resíduo seco, caso este valor seja ultrapassado deve-se repetir a amostra. Este é o valor limite porque durante o processo de secagem do filtro os sólidos podem formar uma crosta que evite a evaporação de todas as moléculas de água, sendo que a massa pesada no final será os sólidos presentes na amostra, mais a água que não conseguiu evaporar (Baird et al., 2017).

Durante a secagem do filtro poderá ocorrer também perda de massa, quer por volatilização de compostos orgânicos quer pela libertação de CO₂ pela conversão de bicarbonato em carbonato. Estas perdas demoram mais tempo a estabilizar o peso ao longo das pesagens (Baird et al., 2017).

Caso haja uma colmatção do filtro durante o processo de filtração a vácuo, deve-se repetir a amostra com um filtro de porosidade maior ou diminuir o volume de amostra filtrada.

A parte rugosa dos filtros é a face que deve estar em contacto direto com a amostra durante a filtração, para que a área de filtração seja maior e o processo seja mais rápido (Baird et al., 2017).

Se as amostras contiverem uma grande concentração SSV, face a SSF, pode acontecer obterem-se resultados negativos de massa para os SSF. Se for necessário determinar com maior rigor os SSV e SSF, deve-se recorrer a outro método (Baird et al., 2017).

Amostras com uma alcalinidade muito alta, podem reagir com a sílica presente na amostra ou nos cadinhos utilizados para armazenamento dos filtros durante a secagem ou calcinação (Baird et al., 2017).

Para a realização da análise seguiu-se o seguinte procedimento:

1. Lavou-se os filtros de fibra de vidro, com porosidade de 2 μm , antes de os submeter à amostra, passando os mesmos três vezes com volumes de aproximadamente 100 mL de água destilada e, de seguida, foram colocados à temperatura que serão sujeitos. Se se pretender a análise de apenas os SST, devem ser secos na estufa a aproximadamente 105 °C, se se pretender os SSV e SSF, devem ser colocados na mufla a aproximadamente 550 °C;
2. Após os filtros atingirem a temperatura ambiente, foram pesados e colocados num cadinho numerado e, de seguida, colocou-se no conjunto de filtração;
3. Mediu-se determinado volume de amostra bem homogeneizada, de acordo com a matéria em suspensão aparente e filtrou-se por vácuo;
4. Retirou-se o filtro e colocou-se novamente no cadinho, levando-o à estufa a 105 °C durante 2h;
5. Retirou-se o cadinho da estufa e colocou-se no exsicador até atingir a temperatura ambiente;
6. Retirou-se o cadinho do exsicador e registou-se o peso do filtro;
7. Se for necessário determinar os SSV e SSF, a cápsula deve ser colocada na mufla a 550 °C durante 2h. Caso não seja necessário, pode-se descartar o filtro e dar o método por terminado;
8. Retirou-se a cápsula da mufla e colocou-se no exsicador até atingir a temperatura ambiente. De seguida, pesou-se novamente o filtro.

4.4.1. Controlo de qualidade analítica de SST, SSV e SSF

Tal como descrito anteriormente, deve-se realizar um branco a cada dia que se utiliza este método. Uma vez que o mesmo é utilizado todos os dias no normal funcionamento do laboratório, o mesmo deve ser realizado todos os dias (RELACRE, 1996).

A técnica de replicados deve ser aplicada entre 5 e 10 amostras (RELACRE, 1996).

Para a análise de materiais de referência internos, recorre-se ao uso de uma solução padrão de celulose microcristalina. Devem ser preparadas duas soluções:

- Solução padrão para a gama baixa (10 mg/L) - dissolver 10 mg de celulose cristalina em água destilada, num balão de volumétrico de 1 L;
- Solução padrão para a gama alta (1000 mg/L) - dissolver 1 g de celulose cristalina em água destilada, num balão de volumétrico de 1 L (Baird et al., 2017).

Estas soluções padrões devem ser analisadas em todas as sessões de trabalho e/ou cada vez que se troca o lote dos filtros utilizados. Devem ser representados todos os valores em cartas de controlo, respeitando os LIC e LSC, tal como todas as regras suprarreferidas para a aceitação das cartas de controlo (RELACRE, 1996).

4.5. Fósforo Total

O fósforo é um parâmetro de alto interesse de análise, especialmente em águas residuais que são emitidas para meios recetores de água doce, uma vez que podem provocar eutrofização dos mesmos. O fósforo pode ser de dois tipos, orgânico ou inorgânico, e chegar às águas residuais de diversas formas. O fósforo inorgânico é um constituinte da maioria dos detergentes utilizados para a lavagem de roupa ou loiça e é utilizado também na fertilização de solos, o que por lixiviação, pode chegar até ao afluente bruto das ETAR. O fósforo orgânico é formado por processos biológicos que ocorrem na digestão dos alimentos e é descartado do corpo humano, podendo também fazer parte de resíduos alimentares que são descartados com as águas residuais, elevando a concentração dos mesmos no afluente bruto que chega às ETAR. O fósforo é essencial para que ocorra um bom funcionamento das ETAR, especialmente durante o tratamento biológico (Baird et al., 2017).

Nas amostras de águas residuais podem existir diferentes formas do fósforo. Por esse motivo, quando se pretende determinar o PT, deve-se realizar uma digestão ácida da amostra, para que todo o fósforo existente seja digerido a ortofosfato (PO_4^{3-}). Após todo o fósforo ser digerido, analisa-se o ortofosfato existente na amostra, o que equivale ao PT, uma vez que os

ortofosfato já existem naturalmente na amostra e é adicionado a estes os ortofosfato resultantes da digestão realizada (Baird et al., 2017).

O método utilizado no laboratório segue o método normalizado de preparação da amostra com recurso a uma digestão preliminar com uma mistura de ácidos, recorrendo posteriormente ao método do ácido ascórbico para a determinação do ortofosfato. Estes métodos encontram-se descritos no *Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater* com o número 4500-P B.2 e 4500-P E (Baird et al., 2017).

No laboratório recorre-se ao uso do *kit* LCK350 da *Hach Lange*, para concentrações entre 2 e 20 mg P/L, para a execução deste método. Na figura 4.6 encontra-se representado o *kit* utilizado (Hach Lange, 2022).



Figura 4.6- Kit da Hach utilizado para a determinação de fósforo total.

As interferências deste método podem surgir com a reação de arsénio, ou seus derivados, com o molibdato presente, formando uma cor similar à que se irá ler no espectrofotómetro, a 690 nm. Os iões nitrito diminuem a reação em meio ácido do fósforo, interferindo negativamente no resultado posteriormente obtido, se estas espécies se encontrarem numa concentração superior a 1 mg/L (Baird et al., 2017; Hach Lange, 2022).

Para se executar este método recorreu-se ao seguinte procedimento:

1. Pré aqueceu-se o termorreator a $100 \pm 1,5$ °C;
2. Retirou-se o papel de alumínio do *DosiCap* do *kit* e desenroscou-se a tampa;
3. Pipetou-se 0,4 mL de amostra para o *kit*;
4. Roscou-se a tampa com a parte a que foi retirada o papel de alumínio voltada para baixo, de modo que a amostra entre em contacto com o reagente e agitou-se;
5. Colocou-se o tubo no termorreator durante 1 hora;

6. Findo o tempo, retirou-se o tubo do termorreator e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente;
7. Doseou-se 0,5 mL da solução B que acompanha o *kit*;
8. Roscou-se o *DosiCap* que está no frasco que acompanha o *kit* com a letra C e agitou-se;
9. Deixou-se repousar por 10 minutos;
10. Leu-se de imediato a solução no espectrofotómetro e registou-se o valor (Hach Lange, 2022).

Se for pretendido analisar apenas o ortofosfato presente na amostra, a mesma deve ser previamente filtrada e utiliza-se o mesmo procedimento, começando a partir do número 7.

4.5.1. Controlo de qualidade analítica de PT

A análise de brancos devem ser realizadas pelo menos uma vez por dia de análise e sempre que se iniciar uma novo lote de reagentes (*kit*).

A técnica de replicados deve ser aplicada de 5 em 5, ou de 10 em 10 amostras.

Para a análise de materiais de referência internos (padrões de controlo interno), pode recorrer-se a uma solução padrão preparada pela mesma empresa que produz o *kit* utilizado para a realização do ensaio. A solução *Addista* LCA720, solução certificada, pode ser utilizada em vários métodos, uma vez que a mesma apresenta uma matriz multicomponente. Alternativamente as soluções padrão de controlo interno poderão ser preparadas partindo do dihidrogenofosfato de potássio, tal como se encontra descrito no *Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater* (Baird et al., 2017; Hach Lange, 2022).

A solução padrão de controlo devem ser analisadas todos os dias a que se recorre ao uso deste método, de modo que corresponda a uma parcela não inferior a 5 % das amostras processadas. Devem ser representados todos os valores em cartas de controlo, respeitando os LIC e LSC, tal como todas as regras suprarreferidas para a aceitação das cartas de controlo (RELACRE, 1996).

Os ensaios de recuperação, adição padrão, devem ser realizados uma vez por mês para que se possa verificar a interferência da matriz da amostra na análise, sendo que a percentagem de recuperação deve rondar os 100 %. Como esta análise é realizada apenas uma vez por mês, na prática todas as técnicas de controlo de qualidade serão aplicadas na mesma e única sessão de trabalho mensal (RELACRE, 1996).

4.6. Nitrogénio Total

O nitrogénio encontra-se, tal como o fósforo, em vários compostos essenciais à vida, tal como: ácidos nucleicos, enzimas, proteínas, entre outros. A ingestão de águas com alta concentração de nitrogénio pode provocar doenças no ser humano. Por esse motivo, quer a água destinada para consumo, quer a água descarregada pelas ETAR, estão limitadas por lei a níveis de NT. Um efluente tratado com concentrações altas de NT e PT que seja descarregado num meio de água doce pode provocar a eutrofização desse meio, prejudicando adversamente todo o ecossistema (Baird et al., 2017).

As diferentes formas de nitrogénio, tal como nitratos, nitritos, amónia, entre outras, existem naturalmente numa água residual. Para que seja determinado o NT, é necessário recorrer a uma digestão oxidativa de todas as formas de nitrogénio presentes a nitratos. Após essa digestão é possível a quantificação de NT quantificando os nitratos presentes após digestão (Baird et al., 2017).

O kit LCK 238 da *Hach Lange*, utilizado para a determinação deste parâmetro, recorre a persulfato para que ocorra a oxidação em meio alcalino de todos os compostos de nitrogénio, passíveis de oxidação como o caso de compostos orgânicos, nitritos e amónia, a nitratos. A gama de trabalho para este kit encontra-se entre 5 e 40 mg N/L (Hach Lange, 2022).

Este método encontra-se descrito no *Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater* com o número 4500-N C (Baird et al., 2017).

Para se executar este método recorreu-se ao seguinte procedimento:

1. Doseou-se num tubo de ensaio 0,5 mL de amostra, juntamente com 2,0 mL da solução A e uma pastilha do frasco B;
2. Colocou-se os tubos no termorreator a digerir a 100 °C durante 60 minutos;
3. Imediatamente após os 60 minutos, retirou-se os tubos do termorreator e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente;
4. Pipetou-se 0,5 mL da amostra preparada e transferiu-se para o tubo LCK 238;
5. Doseou-se 0,2 mL da solução D para o tubo,
6. Homogeneizou-se a amostra, cerca de 10 vezes os tubos de forma lenta;
7. Deixou-se em repouso durante 15 minutos;
8. Leu-se a amostra no espectrofotómetro e registou-se o valor (Hach Lange, 2022);

Se o objetivo for determinar apenas os nitratos presentes na amostra, o procedimento da análise é o mesmo, mas inicia-se no ponto 4.

4.6.1. Controlo de qualidade analítica de NT

A análise de brancos deve ser realizada pelo menos uma vez por dia de análise, e/ou sempre que ocorre mudança de lote de reagentes (*kit*). A técnica de replicados deve ser aplicada de 10 em 10 amostras ou de 5 em 5 amostras, devendo o laboratório especificar a frequência desejada. Uma vez que esta análise é apenas realizada uma vez por mês, na prática estas técnicas serão aplicadas em cada sessão de trabalho (RELACRE, 1996).

Para a análise de materiais de referência internos, pode recorrer-se a uma solução padrão preparada pela mesma empresa que produz o *kit* utilizado para a realização do ensaio. A solução padrão de nitrato, solução certificada e com concentração de 1000 mg N/L, pode apenas ser utilizada neste método. Esta solução para além de poder ser utilizada como material de referência interno, uma vez que a mesma terá de ser diluída no laboratório para que atinja a concentração da gama de trabalho do *kit* utilizado, pode ainda ser diluída em diferentes concentrações e ser usada para verificar a curva de calibração (Hach Lange, 2022).

Estas soluções padrão (8; 24 e 40 mg/L) devem ser analisada todos os dias a que se recorre ao uso deste método, de modo que corresponda a uma parcela não inferior a 5 % do total de amostras analisada, ou seja, uma vez por mês. Devem ser representados todos os valores em cartas de controlo, respeitando os LIC e LSC, tal como todas as regras suprarreferidas para a aceitação das cartas de controlo (RELACRE, 1996).

A realização de adição padrão às amostras deverá ser realizada de modo a verificar a taxa de recuperação do método. Uma vez que se trata de uma análise mensal, esta técnica de controlo deve ser aplicada em todas as sessões de trabalho (RELACRE, 1996).

4.7. Variáveis na implementação do controlo de qualidade

O controlo de qualidade acima descrito para cada parâmetro de análise, acarreta com ele custos. A quantificação dos custos extra por análise irá naturalmente depender dos materiais a que se recorre para realizar o controlo de qualidade analítica e da frequência/periodicidade aplicada. Tal como referido ao longo do presente capítulo, é utilizado um espectrofotómetro (DR 2800 *Hach Lange*) com curvas de calibração pré-definidas para a análise de três parâmetros. Na figura 4.7 encontra-se representado o espectrofotómetro e o termorreator (LT 200 *Hach Lange*) utilizados (Hach Lange, 2022).



Figura 4.7- Espectrofotômetro e termorreator da *Hach Lange* utilizados.

A verificação do desempenho do equipamento é essencial na garantia de qualidade dos resultados. Todo o equipamento (balanças analíticas, micropipetas, espectrofotômetro, etc.) que afete o resultado de uma análise deve ter um plano de manutenção/calibração devidamente documentado. Este parâmetro não foi considerado no plano proposto. No entanto, a *Hach Lange* disponibiliza um sistema global e integrado de equipamentos (espectrofotômetro/termorreator), reagentes, acessórios e serviços. A utilização de equipamentos dedicados permite garantir a confiança no procedimento analítico. As cuvetes de teste são colocadas no espectrofotômetro e o software reconhece automaticamente o código de barras presente em cada cuvete, identificando o comprimento de onda e as curvas de calibração pré-definidas de fábrica. O resultado obtido é a média de 10 medições rotativas e, caso ocorra algum tipo de imperfeições na superfície da cuvete como riscos ou sujeidade, as mesmas são detetadas sendo as medições efetuadas nesse ponto rejeitadas. A *Hach* também disponibiliza um kit, LCA 722, para verificar se as micropipetas estão a debitar o volume que se pretende, ou se estão a necessitar de calibração.

Os testes em cuvete são disponibilizados com certificados de análise e a *Hach* comercializa como mencionado, soluções padrão que permitem verificar a qualidade dos resultados gerados pelos procedimentos analíticos implementados. A *Hach* disponibiliza igualmente aos seus clientes um serviço de verificação do funcionamento deste equipamento de modo a garantir as características de desempenho (comprimentos de onda e absorvâncias). Os certificados fornecidos pela *Hach* para os métodos utilizados encontram-se no Anexo A.

Estudo para a Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica

Para que se possa validar um sistema de controlo de qualidade é necessário verificar as curvas de calibração dos métodos. Esta verificação pode ser realizada externamente pela *Hach*, que verifica todas as calibrações incorporadas, mas pode e deverá ser verificada internamente. Numa primeira fase esta verificação deve apresentar uma frequência mais regular, podendo a mesma ser alargada caso os resultados obtidos não sugiram alterações ou desvios inaceitáveis.

Capítulo 5. Sistema de controlo de qualidade analítica

Este capítulo tem como objetivo reunir a informação dos capítulos anteriores e com base no plano semanal de recolha de amostras (tabela 4.1) e na bibliografia consultada, propor um plano de controlo de qualidade analítica. Como este plano de controlo de qualidade analítica implica o recurso de material e reagentes extra, será realizada uma estimativa dos custos que o mesmo acarreta para a empresa responsável pela exploração do laboratório a que o mesmo se destina.

O plano de controlo de qualidade tem de conter na sua documentação a frequência com que serão implementadas todas as técnicas de controlo: brancos, réplicas, amostras fortificadas (adição padrão) e análise de materiais de referência.

Para o sistema de controlo de qualidade descrito no presente documento, assumiu-se que todos os métodos utilizados pelo laboratório já se encontram devidamente validados, uma vez que a empresa fornecedora dos kits, *Hach Lange*, fornece certificados com os limiares analíticos, desvio-padrão, incerteza, entre outros parâmetros específicos para cada método e deste modo, os métodos foram previamente validados pelo laboratório. Assim, não foram contabilizados os custos associados ao processo de validação dos métodos em si mesmos, mas foram somente estimados os custos associados à implementação do controlo de qualidade interno, em particular os relativos à aquisição de reagentes. Não foram também considerados os restantes custos associados à atividade do laboratório.

É importante ainda salientar que os valores considerados para os reagentes a adquirir eram, até ao momento de conclusão da presente dissertação, os apresentados no *website* da *Hach Lange*, no caso de todos os parâmetros com exceção dos SST/SSF/SSV cujo custo da solução de celulose microcristalina foi retirado do *website* da *Synth*. Estes valores estarão provavelmente sobrevalorizados, uma vez que não foi possível obter, em tempo útil, os valores diretamente das empresas fornecedoras.

Não foram também contabilizados os custos da implementação do plano de controlo de qualidade da amostragem. No capítulo 4 são referidas as técnicas de controlo (brancos, replicados e adição padrão) que devem ser utilizadas e o modo como se deve proceder à aplicação das mesmas. Um controlo de qualidade regular da amostragem é muito importante para que seja garantida a representatividade da amostra e se comprove que a integridade da mesma é mantida desde o momento em que é recolhida, até ao momento da análise. Não foi definida uma periodicidade/frequência para este controlo, mas de acordo com a bibliografia

consultada é recomendável que a mesma deva representar cerca de 2 % das amostras recolhidas. É aconselhável executá-lo sempre que ocorrerem alterações na amostragem, nomeadamente no local/pontos de amostragem e, se possível, ter em conta a variabilidade sazonal.

Determinou-se o número de análises que se realizam no laboratório semanalmente e mensalmente, com base na informação reunida na tabela 4.1. No Anexo B encontram-se os resultados obtidos, discriminando os mesmos para cada ETAR com os devidos custos. Nesse mesmo anexo B também se encontram os custos para cada parâmetro, com base na técnica de controlo de qualidade utilizada. Com o número de análises que se realizam e com a frequência das técnicas de controlo apresentadas na tabela 5.1, determinou-se o número de análises que se devem realizar para se implementar o plano de controlo de qualidade interno proposto e os respetivos custos. Na tabela 5.2, encontra-se um resumo de toda a informação, separada por parâmetro de análise. Os cálculos realizados para o custo da técnica de controlo encontram-se na Tabela B.2 no Anexo B.

Estudo para a Implementação de um Sistema de Controle de Qualidade Analítica

Tabela 5.1- Periodicidade, frequência mínima e custo das técnicas de controle por mês e por parâmetro.

Parâmetro	N.º de análises realizadas por mês	Técnica de controle	Periodicidade	Frequência mínima por mês	Custo da técnica por mês (€)	Custo do controle por mês (€)
CQO (LCK 314)	56	Branco	1 vez por cada sessão de trabalho	6	32,52	241,31
		Replicados	A cada 5 ou 10 amostras	6	32,52	
		Adição padrão	1 vez por mês	1	6,57	
		Materiais de referência internos	1 vez por dia de análise	22	169,70	
CQO (LCK 514)	92	Branco	1 vez por cada sessão de trabalho	10	54,21	291,25
		Replicados	A cada 5 ou 10 amostras	10	54,21	
		Adição padrão	1 vez por mês	2	13,13	
		Materiais de referência internos	1 vez por dia de análise	22	169,70	
CBO₅	116	Branco	1 vez por cada sessão de trabalho	12	4,10	84,73
		Replicados	A cada 5 ou 10 amostras	12	4,10	
		Adição padrão	1 vez por mês	3	15,31	
		Materiais de referência internos	1 vez por dia de análise	12	61,22	
SST/SSF/SSV	292	Branco	1 vez por cada sessão de trabalho	30	57,12	164,42

Estudo para a Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica

Tabela 5.2- Periodicidade, frequência mínima e custo das técnicas de controlo por mês e por parâmetro (continuação).

Parâmetro	N.º de análises realizadas por mês	Técnica de controlo	Periodicidade	Frequência mínima por mês	Custo da técnica por mês (€)	Custo do controlo por mês (€)
SST/SSF/SSV	292	Replicados	A cada 5 ou 10 amostras	30	57,12	164,42
		Adição padrão	1 vez por mês	4	7,72	
		Materiais de referência internos	1 vez por cada sessão de trabalho	22	42,46	
PT	8	Branco	1 vez por cada sessão de trabalho	1	6,81	35,19
		Replicados	1 vez por cada sessão de trabalho	1	6,81	
		Adição padrão	1 vez por cada sessão de trabalho	2	14,19	
		Materiais de referência internos	1 vez por cada sessão de trabalho	1	7,38	
NT	8	Branco	1 vez por cada sessão de trabalho	1	7,26	37,21
		Replicados	1 vez por cada sessão de trabalho	1	7,26	
		Adição padrão	1 vez por cada sessão de trabalho	2	14,97	
		Materiais de referência internos	1 vez por cada sessão de trabalho	1	7,72	

A frequência apresentada é uma proposta inicial, que visa assegurar a garantia da qualidade dos resultados. De forma a otimizar custos, evitar o desperdício de materiais e o desgaste de equipamento, o plano de controlo de qualidade pode sofrer alterações e a frequência das técnicas de controlo de qualidade poderá ser diminuída, desde que os resultados obtidos não sejam comprometidos. Por exemplo, a técnica de controlo de brancos deve ser realizada sempre que ocorra a mudança de lote, ou seja, a cada 25 amostras, para a CQO, PT e NT. De um modo geral, é aconselhável realizar-se, pelo menos, um branco por sessão de trabalho. Contudo, poderá, com base nos resultados obtidos e dependendo do parâmetro analítico, reduzir-se a periodicidade deste controlo, caso se conclua que os resultados não são colocados em causa.

É recomendado, de acordo com a bibliografia consultada, a realização de ensaios de recuperação (adição padrão), uma vez por mês para avaliação da interferência da matriz na análise. Como as amostras submetidas a análise têm uma matriz diferente, este controlo apresenta uma maior periodicidade tendo em conta as matrizes que são analisadas. Por exemplo, para a CBO₅ deverão ser realizados, pelo menos, 3 ensaios de recuperação, uma vez que são analisadas três matrizes diferentes: afluente bruto, afluente tratado e homogeneizado (ou efluente primário, os dois apresentam uma matriz semelhante uma vez que são ambos resultantes do processo de tratamento primário de uma ETAR).

No caso do NT e PT, as amostras são analisadas mensalmente e não é atingido o valor de 10 amostras para ter de ser realizada mais de um controlo. Isto implica que para estes dois parâmetros tenham de ser aplicadas todas as técnicas de controlo de qualidade analítica numa sessão de trabalho. No caso da adição padrão devem ser realizados dois ensaios: para o afluente bruto e para o efluente tratado. Uma vez que a matriz destas duas amostras é distinta, deve ser avaliada a percentagem de recuperação nestas duas matrizes.

O custo total estimado para a implementação do plano de controlo de qualidade analítica será de 854,11 € por mês, ou seja, 10249,32 € por ano. Tendo em conta que as análises de rotina representam um custo de 1454,16 € por mês, ou seja, 17449,93 € por ano, estima-se que a implementação represente um aumento de 58,7 %, face ao atualmente exigido pelas análises de rotina, se não for alterada a frequência/periodicidade de controlo e/ou a metodologia sugerida.

Os materiais de referência interna (padrões de controlo interno) representam globalmente a maior fração de custos, ligeiramente superior a 50 %. Em particular, no caso da análise da CQO deverá ser considerada a preparação dos padrões de controlo interno partindo do hidrogenoftalato de potássio, de acordo com o descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. O recurso ao padrão comercializado pela Hach poderá

ser mais pontual, eventualmente mensal, o que permitirá reduzir aos custos desta ferramenta de controlo. O mesmo critério se poderá aplicar aos restantes parâmetros, devendo-se ter em conta que as soluções possuem validade e será necessário prepará-las individualmente.

Para se poder realizar alterações na frequência do controlo, terá de se avaliar os resultados e as cartas de controlo construídas e determinar se as alterações a introduzir não comprometem a fiabilidade dos resultados produzidos. Uma monitorização contínua é essencial para garantir a qualidade dos resultados e apoiar as decisões futuras de modificações ao plano.

Capítulo 6. Conclusões e Sugestões Para Trabalho Futuro

Um sistema de controlo de qualidade demonstrou-se, em toda a redação desta dissertação, um fator importante e distintivo. É importante que os laboratórios de análise produzam resultados em que possam confiar. Para conseguir alcançar a confiabilidade é importante seguir regras/boas práticas e normas reconhecidas pelas entidades competentes, como, por exemplo, a Norma EN/ISO 17025.

Para que se possa avaliar e validar os resultados emitidos, é necessário manter o sistema de controlo de qualidade atualizado. Para isso, é importante manter a frequência/periodicidade das técnicas de controlo a que se considera importante recorrer (brancos, replicados, adição padrão e materiais de referência internos), rever a aplicabilidade das técnicas de controlo e manter-se atualizado a sugestões futuras por parte das entidades competentes.

Para a Águas de Valongo, S.A., empresa que se disponibilizou para receber a presente dissertação, o plano de controlo de qualidade proposto, irá contribuir, numa primeira fase, para uma maior fiabilidade nos resultados analíticos dos parâmetros que permitem monitorizar as etapas do processo de tratamento. Poderá também contribuir para que venha a adquirir a capacidade de reportar os resultados obtidos à entidade governamental APA, entre outras. Estimou-se que será necessário aumentar os custos de análise em 58,7 %, face ao que é atualmente despendido para as análises de rotina. Ou seja, a implementação do sistema de controlo de qualidade terá um custo de 10249,32 € por ano, que se juntam aos 17449,93 € por ano que o laboratório já despende para as suas análises de rotina.

De modo a completar o plano de controlo de qualidade proposto na presente dissertação deverá incluir-se futuramente os restantes parâmetros de análise que são realizados no laboratório, como IVL, SDT, alcalinidade, AGV, pH, entre outros.

É importante estabelecer um plano de manutenção/calibração dos equipamentos utilizados, uma vez que os mesmos se encontram envolvidos diretamente na produção de resultados. Para além disso a participação em ensaios de aptidão irá permitir comparar os resultados obtidos internamente com entidades externas e, desse modo, aumentar a fiabilidade dos resultados.

Bibliografia

- Baird, R. B., A. D. Eaton, E. W. Rice, American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation. 2017. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition*. Disponível em: <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.216>.
- Be Water. 2013. “Be Water.” 2013. Acedido a 19 de October de 2021 em: <https://www.valongo-bewater.com.pt/>.
- Dallazen, M. C. 2010. “Considerações práticas da interferência de cloretos na determinação de demanda química de oxigênio (dco) e teor de carbono orgânico (toc), avaliando diferentes métodos analíticos”. Disponível em: <http://www.univates.br/bdu>.
- Decreto-Lei n.º 83/2011 de 20 de Junho Do Ministério Do Ambiente e Do Ornamento Do Território. 2011. Acedido a 2 de novembro de 2021. Disponível em: <https://files.dre.pt/1s/2011/06/11700/0358403587.pdf>.
- Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de Junho Do Ministério Do Ambiente. 1997. Acedido a 6 de junho de 2022. Disponível em: <https://dre.pt/dre/legislacao-consolidada/decreto-lei/1997-75044039>.
- Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto Do Ministério Do Ambiente. 1998.
- Diretiva 91/271/CEE Do Conselho de 21 de Maio. 1991. Accessed June 6, 2022. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:31991L0271&from=EN>.
- Diretiva 2000/60/CE Do Parlamento Europeu e Do Conselho de 23 de Outubro. 2000. Accessed June 7, 2022. https://apambiente.pt/dqa/assets/01-2000_60_ce---directiva-quadro-da-%c3%a1gua.pdf.
- Diretiva 2009/90/CE Da Comissão Europeia de 31 de Julho. 2009. Accessed October 2, 2021. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0090&from=LT>.
- EPA. 2007. *EPA Guidelines: Regulatory Monitoring and Testing Water and Wastewater Sampling*. Accessed October 20, 2022. https://www.epa.sa.gov.au/files/8494_guide_wws.pdf.
- ERSAR. 2022. *Relatório Anual Dos Serviços de Águas e Resíduos Em Portugal 2021: Volume 1- Caracterização Do Setor de Águas e Resíduos*. Edited by Alexandra Costa, Joana Cardoso, Rute Rodrigues, Susana Rodrigues, Filipe Ruivo, Pedro Gomes, Cláudia Videira, et al. ERSAR. Vol. 1. www.ersar.pt.

- European Environment Agency, 2019. *The European Environment: State and Outlook 2020: Knowledge for Transition to a Sustainable Europe*.
- Hach Lange, 2022. “Hach Lange.” October 16, 2022. Accessed October 16, 2022. <https://pt.hach.com/>.
- IPQ, 2005. “NP EN ISO/IEC 17025:2005- Requisitos Gerais de Competência Para Laboratórios de Ensaio e Calibração.”
- ISO, 1997. “ISO/IEC GUIDE 43-1:1997, Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons — Part 1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes”. Disponível em: <https://www.iso.org/standard/27216.html>.
- ISO, 2006. “ISO 3534-1:2006 Statistics — Vocabulary and Symbols”. Disponível em: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:3534:-1:ed-2:v2:en>.
- Junior, M., A. A. Cierco, A. V. Rocha, B. Mota, and S. Leusin, 2010. *Gestão Da Qualidade*. Editora FGV.
- Lei n.º 58/2005 Da Assembleia Da República de 29 de Dezembro, 2005. Acedido a 7 de junho de 2022. Disponível em: <https://dre.pt/dre/legislacao-consolidada/lei/2005-34506275>.
- Montgomery, D, 2009. “Introduction to Statistical Quality Control.”
- Paladini, E., G. Bouer, J. Ferreira, M. Carvalho, P. Miguel, R. Samohyl, and R. Rotandro, 2012. *Gestão Da Qualidade: Teoria e Casos*.
- Radford, G. S, 1922. *The Control of Quality in Manufacturing*. Ronald Press Company.
- RELACRE, 1996. *Validação de Resultados Em Laboratórios Químicos*. Guia Relacre 3, Validação de Resultados em Laboratórios Químicos.
- RELACRE, 1998. “Guia RELACRE 9: Alguns Exemplos de Cartas de Controlo Em Laboratórios de Análise Química.”
- RELACRE, 2000. *Validação de Métodos Internos de Ensaio Em Análise Química. Guia Relacre 13, Validação de Métodos Internos de Ensaio Em Análise Química*. Vol. 13.
- RELACRE, 2017. *Guia Relacre 28 - Amostragem de Águas. Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal*. Vol. 53.
- Seleme, R., and H. Stadler. 2010. *Controle Da Qualidade: As Ferramentas Essenciais*.
- Super-hobby. 2015. “Sun Star 1903 1925 Ford Model T Touring.” 2015. Acedido a 8 de outubro de 2021. Acedido em: <https://www.super-hobby.pt/products/1925-Ford-Model-T-Touring-6840218.html>.
- Vieira, S, 2011. *Estatística Para a Qualidade*.

VWR, 2017. “Manometric BOD Measuring Devices.” 2017. Acedido a 17 de outubro de 2022. Disponível em: <https://www.manualslib.com/manual/1493662/Wtw-Oxitop-Is-6.html?page=24#manual>.

VWR, 2022. “OxiTop.” 2022. Acedido a 17 outubro de 2022. Disponível em: <https://pt.vwr.com/store/product/581439/acessorios-para-oxitop-e-oxitop-control#gallery-15>.

Anexo A. Certificados de qualidade da *Hach*

Na figura A.1, encontra-se o certificado emitido pela *Hach* para o teste em cuvete LCK 314 usado para a determinação de CQO, com os parâmetros que validam o método utilizado (Hach, 2022).

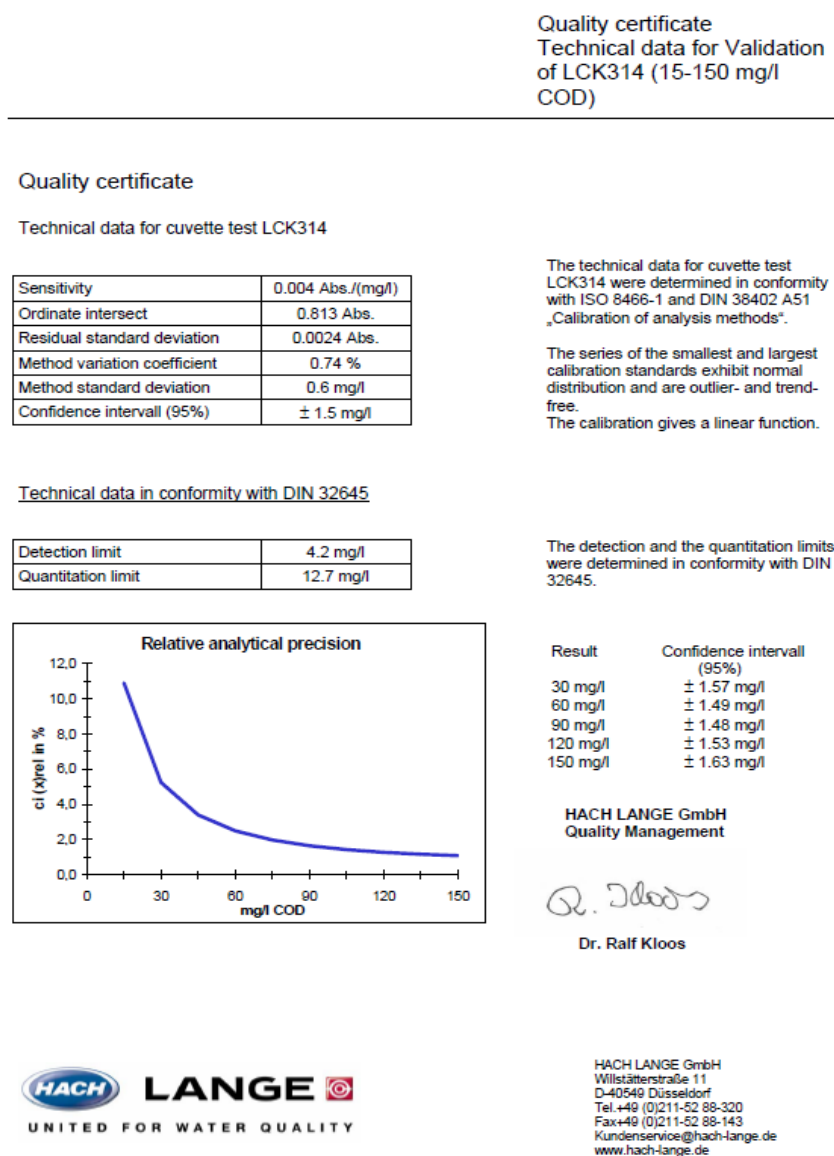


Figura A. 1- Certificado de validação do método LCK 314.

Na figura A.2 encontra-se representado o certificado para o teste LCK514 usado para a determinação de CQO (Hach, 2022).

Quality certificate

Technical data for cuvette test LCK514

Sensitivity	0.0005 Abs./ (mg/l)
Ordinate intersect	0.062 Abs.
Residual standard deviation	0.0017 Abs.
Method variation coefficient	0.33 %
Method standard deviation	3.5 mg/l
Confidence intervall (95%)	± 8.7 mg/l

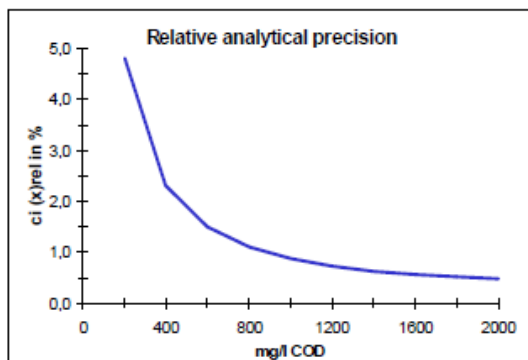
The technical data for cuvette test LCK514 were determined in conformity with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 „Calibration of analysis methods“.

The series of the smallest and largest calibration standards exhibit normal distribution and are outlier- and trend-free.
The calibration gives a linear function.

Technical data in conformity with DIN 32645

Detection limit	4.6 mg/l
Quantitation limit	13.7 mg/l

The detection and the quantitation limits were determined in conformity with DIN 32645.



Result	Confidence interval (95%)
400 mg/l	± 9.3 mg/l
800 mg/l	± 8.8 mg/l
1200 mg/l	± 8.7 mg/l
1600 mg/l	± 9.0 mg/l
2000 mg/l	± 9.6 mg/l

HACH LANGE GmbH
Quality Management

Q. Ideas

Dr. Ralf Kloos



HACH LANGE GmbH
Willstätterstraße 11
D-40549 Düsseldorf
Tel.+49 (0)211-52 88-320
Fax+49 (0)211-52 88-143
Kundenservice@hach-lange.de
www.hach-lange.de

Figura A. 2- Certificado de validação do método LCK 514.

Estudo para a Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica

Na figura A.3 encontra-se representado o certificado do método LCK014 usado para a determinação de CQO (Hach, 2022).

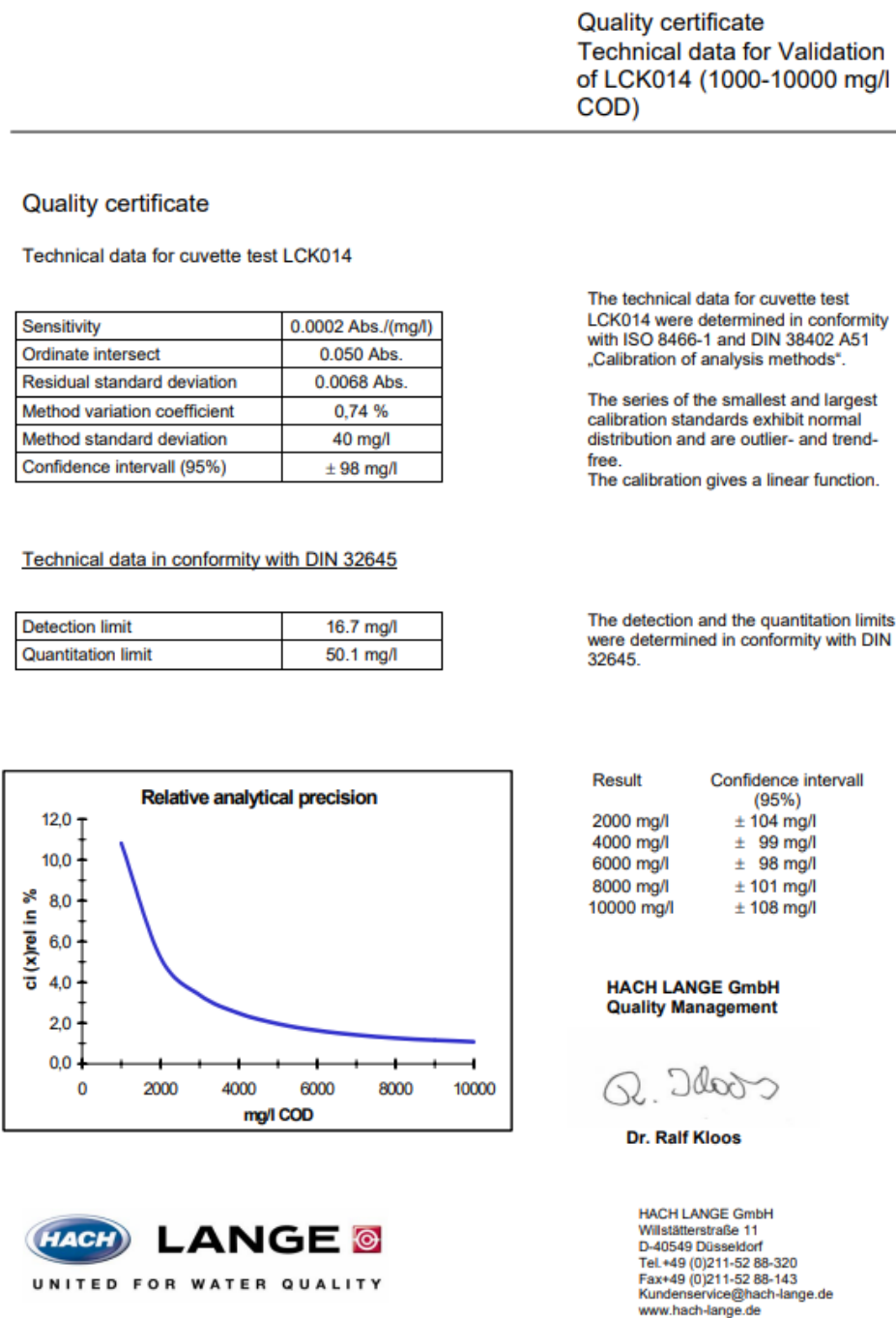


Figura A. 3- Certificado de validação do método LCK 014.

Estudo para a Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica

Na figura A.4, encontra-se o certificado do método LCK 238 usado para a determinação de NT (Hach, 2022).

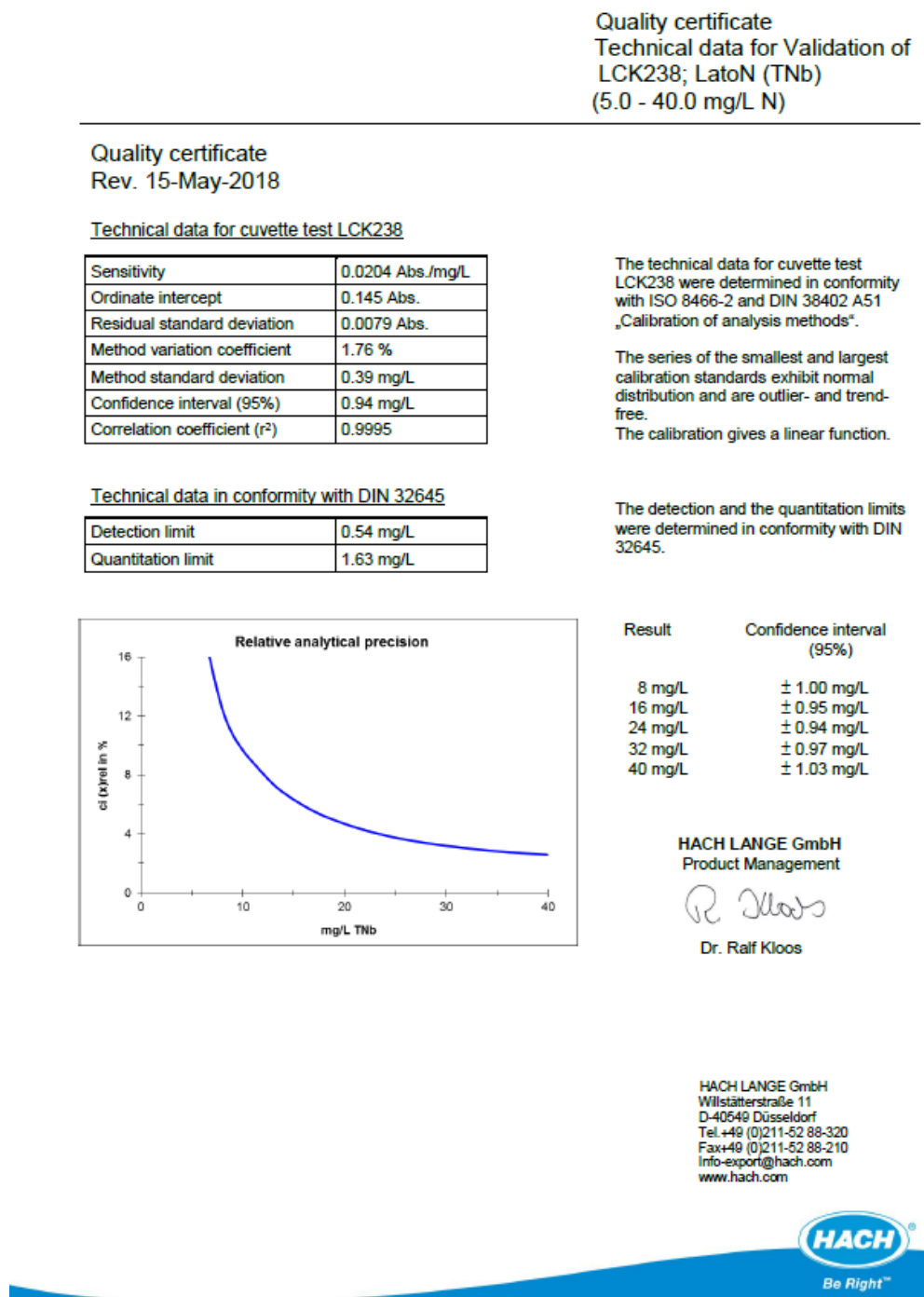


Figura A. 4- Certificado de validação do método LCK 238.

Estudo para a Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica

Na figura A.5 encontra-se o certificado do método LCK 350 usado para a determinação de PT (Hach, 2022).

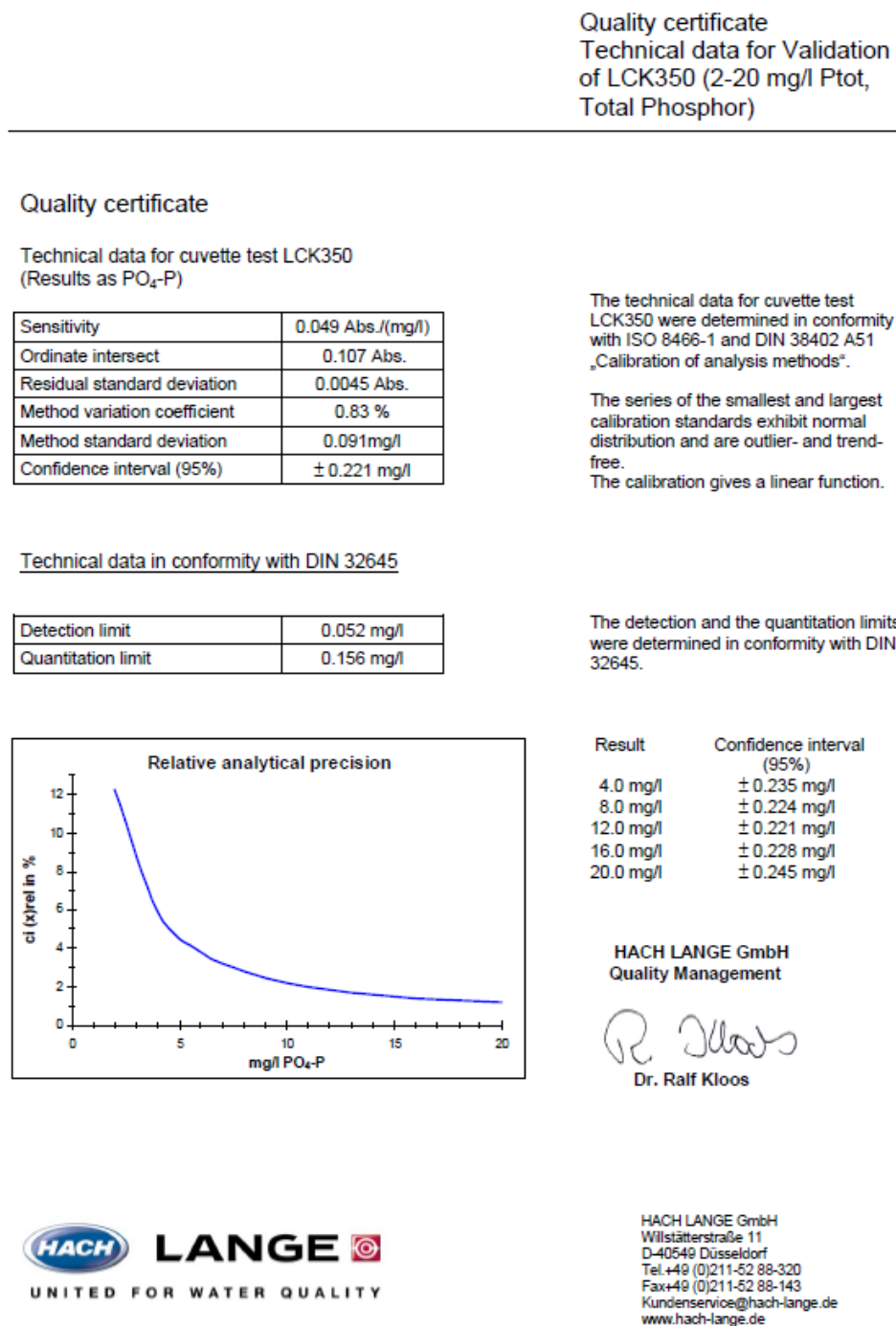


Figura A. 5- Certificado de validação do método LCK 350.

Anexo B. Custos associados ao Sistema de Controlo

No presente anexo são calculados, numa primeira fase, o número de análises de rotina que são analisadas no laboratório. Recorrendo ao valor obtido e ao preço apresentado no *website* da *Hach Lange* para os *kits* utilizados, foi possível determinar o custo associado por análise, por mês e por ano, de cada parâmetro para cada ETAR, determinando-se assim o custo total. Os resultados obtidos encontram-se na tabela B.1.

Estudo para a Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica

Tabela B. 1- Custo das análises de rotina das ETAR e correspondente frequência mensal.

ETAR	Parâmetro	Frequência mensal	Preço do <i>kit</i> (€)	Quantidade do <i>kit</i>	Preço por análise (€)	Custo por mês (€)	Custo por ano (€)	Custo total (€)
Campo/ Valongo	CBO5	36	59,81	175	0,34	12,30	147,65	6714,97
	CQO (LCK514)	32	135,52	25	5,42	173,47	2081,59	
	CQO (LCK314)	20	135,52	25	5,42	108,42	1300,99	
	SST/SSF/SSV	132	190,4	100	1,90	251,33	3015,94	
	NT	1	181,44	25	7,26	7,26	87,09	
	PT	1	170,24	25	6,81	6,81	81,72	
Ermesinde e Alfena	CBO5	48	59,81	175	0,34	16,41	196,86	6905,03
	CQO (LCK514)	44	135,52	25	5,42	238,52	2862,18	
	CQO (LCK314)	20	135,52	25	5,42	108,42	1300,99	
	SST/SSF/SSV	104	190,4	100	1,90	198,02	2376,19	
	NT	1	181,44	25	7,26	7,26	87,09	
	PT	1	170,24	25	6,81	6,81	81,72	
Nossa Senhora do Amparo	CBO5	16	59,81	175	0,34	5,47	65,62	2006,36
	CQO (LCK514)	8	135,52	25	5,42	43,37	520,40	
	CQO (LCK314)	8	135,52	25	5,42	43,37	520,40	
	SST/SSF/SSV	32	190,4	100	1,90	60,93	731,14	
	NT	1	181,44	25	7,26	7,26	87,09	
	PT	1	170,24	25	6,81	6,81	81,72	
Palmilheira	CBO5	16	59,81	175	0,34	5,47	65,62	1823,57
	CQO (LCK514)	8	135,52	25	5,42	43,37	520,40	
	CQO (LCK314)	8	135,52	25	5,42	43,37	520,40	
	SST/SSF/SSV	24	190,4	100	1,90	45,70	548,35	
	NT	1	181,44	25	7,26	7,26	87,09	
	PT	1	170,24	25	6,81	6,81	81,72	

Na tabela B.2 encontra-se o material, ou *kit Addista*, utilizado em cada parâmetro e o seu respetivo custo, sendo que o código apresentado é representativo de um material fornecido pela *Hach Lange* (Hach, 2022). O custo da análise da técnica de controlo tem em conta o custo do método mais o custo do padrão utilizado.

Para o cálculo dos custos da técnica de adição padrão e dos padrões de controlo interno (materiais de referência internos) dos SST/SSV/SSF, foi considerado que se usaria 1 g por cada análise, de modo a simplificar os cálculos. Assim, a concentração utilizada no material de referência interno será de 1000 mg/L.

A coluna “Custo total (€)” é calculada, no caso da técnica de controlo de branco e replicados, pela multiplicação da frequência mínima por mês pelo custo da análise apresentado na tabela B.1, uma vez que esta técnica apenas apresenta como custo o uso de um *kit*, ou no caso dos sólidos de um filtro, a mais do que as análises de rotina. No caso da adição padrão (testes de recuperação) e os materiais de referência internos (padrões de controlo interno), o custo da técnica de controlo é calculado com o custo da análise mais o custo do material de referência utilizado. O *kit*, ou o material utilizado para as técnicas de controlo, e o respetivo custo encontra-se apresentado na tabela B.2.

Estudo para a Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica

Tabela B 2- Custo dos reagentes utilizados para o controlo de qualidade.

Técnica de controlo	Parâmetro	Frequência mensal	Solução padrão	Custo do frasco do padrão (€)	Custo do padrão (€)	Custo do método (€)	Custo total (€)	Custo mensal (€)
Branco	CQO (LCK314)	6	Não aplicável	-	-	5,42	5,42	32,52
	CQO (LCK514)	10	Não aplicável	-	-	5,42	5,42	54,21
	CBO5	12	Não aplicável	-	-	0,34	0,34	4,10
	SST/SSF/SSV	30	Não aplicável	-	-	1,90	1,90	57,12
	PT	1	Não aplicável	-	-	6,81	6,81	6,81
	NT	1	Não aplicável	-	-	7,26	7,26	7,26
Replicados	CQO (LCK314)	6	Não aplicável	-	-	5,42	5,42	32,52
	CQO (LCK514)	10	Não aplicável	-	-	5,42	5,42	54,21
	CBO5	12	Não aplicável	-	-	0,34	0,34	4,10
	SST/SSF/SSV	30	Não aplicável	-	-	1,90	1,90	57,12
	PT	1	Não aplicável	-	-	6,81	6,81	6,81
	NT	1	Não aplicável	-	-	7,26	7,26	7,26
Adição padrão	CQO (LCK314)	1	LCA 704	97,44	1,15	5,42	6,57	6,57
	CQO (LCK514)	2	LCA 708	97,44	1,15	5,42	6,57	13,13
	CBO5	3	1486610	76,16	4,76	0,34	5,10	15,31
	SST/SSF/SSV	4	Celulose microcristalina	31,99	0,03	1,90	1,93	7,72
	PT	2	LCA 708	97,44	1,15	6,81	7,10	14,19
	NT	2	LCA 700	97,44	1,15	7,26	7,49	14,97

Estudo para a Implementação de um Sistema de Controlo de Qualidade Analítica

Técnica de controlo	Parâmetro	Frequência mensal	Solução padrão	Custo do frasco do padrão (€)	Custo do padrão (€)	Custo do método (€)	Custo total (€)	Custo mensal (€)
Materiais de referência internos	CQO (LCK314)	22	LCA 704	97,44	1,15	5,42	7,71	169,70
	CQO (LCK514)	22	LCA 708	97,44	1,15	5,42	7,71	169,70
	CBO5	12	1486610	76,16	4,76	0,34	5,10	61,22
	SST/SSF/SSV	22	Celulose microcristalina	31,99	0,03	1,90	1,93	42,46
	PT	1	LCA 708	97,44	1,15	6,81	7,38	7,38
	NT	1	LCA 700	97,44	1,15	7,26	7,72	7,72