



ISEL

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



Implementação e Validação de um Método Analítico para a Determinação de Surfatantes Aniónicos

ANDREIA SOFIA PASSARINHO PIRES
(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutor Manuel José de Matos
Mestre Ana Maria A. Alegria Garcia de Aguiar

Júri:

Presidente: Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe

Vogais:

Doutor Manuel José de Matos
Doutora Ana Maria Barreiros
Mestre Ana Maria A. Alegria Garcia de Aguiar
Licenciada Marta Alexandra Jerónimo da Costa Lopes

Setembro de 2013

Agradecimentos

É com enorme prazer que no final desta tese desejo expressar a minha gratidão a todos os que, de uma forma ou outra, contribuíram para a sua finalização, nomeadamente:

Ao Doutor Manuel José de Matos, meu orientador, por ter aceitado orientar o meu Trabalho Final de Mestrado, demonstrando uma atitude de compreensão perante aqueles que buscam novos conhecimentos académicos e desafios constantes ao longo das várias etapas da vida. Agradeço-lhe a imensa disponibilidade facultada na orientação, cedência e consulta de informação, assim como na interpretação dos resultados obtidos. Agradeço, igualmente, toda a transmissão de conhecimentos e saberes efetuada no normal evoluir do presente trabalho, bem como em relação a outras disciplinas por si ministradas. Agradeço, também, toda a ajuda efetuada na revisão final deste documento.

À Engenheira Ana Alegria agradeço o tema proposto para esta tese assim como o fornecimento de documentação, a indicação de bibliografia e outros elementos para consulta, que muito ajudaram no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço ainda todos os seus ensinamentos e incentivos e o facto de ter aceitado, sem hesitações ser a orientadora principal deste trabalho.

A presente tese foi elaborada em estreita colaboração com os Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra, pelo que agradeço a esta instituição, nomeadamente aos membros do seu Conselho de Administração, a autorização concedida para a realização deste trabalho, bem como todos os meios colocados à minha disposição.

Aos meus colegas dos SMAS, os quais estiveram presentes durante todo o trabalho agradeço a confiança, o constante apoio e incentivo. A particular amizade, das minhas colegas e amigas, Rute Paulo e Cidália Faria agradeço-lhes a ajuda, companhia, paciência e constante disponibilidade. Também estou grata à Sara Aparício e Carla Garra que me transmitiram as suas experiências profissionais nas várias conversas que tivemos sobre a técnica e suas aplicações contribuindo com ideias e novas perspetivas para a resolução de determinadas situações.

Aos colegas do ISEL, Ana Marquês e Hélder Miguel, que estiveram presentes desde a Licenciatura e sempre me incentivaram para a realização e conclusão do Mestrado, com quem continuo a privar, agradeço-lhes o auxílio, a troca de opiniões, a disponibilidade e amizade.

Aos meus amigos de sempre, a todos, agradeço-lhes o apoio e a amizade incondicional.

Desejo também expressar o meu sincero agradecimento à minha família, em especial, aos meus pais, por todas as oportunidades que me deram para que sempre pudesse estudar e continuar a minha carreira e formação.

Agradeço também ao meu irmão e à minha cunhada pelo constante apoio durante a realização deste trabalho.

Resumo

Esta tese tem como objetivo a validação e implementação do método de análise para determinação de detergentes (surfatantes aniónicos) em águas destinadas à produção de água para consumo humano, em águas de consumo humano e águas residuais no Laboratório dos Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra (SMAS de Sintra).

Para a determinação dos surfatantes em águas utilizou-se o procedimento do azul-de-metileno (MBAS), por Espectrofotometria de Absorção Molecular. Este método baseia-se na reação entre os surfatantes aniónicos e o catião azul-de-metileno, que se transfere, quando em equilíbrio, da solução aquosa para uma solução orgânica líquida imiscível, ocorrendo a formação do par iónico (surfatante aniónico/catião azul-de-metileno). A intensidade da cor azul na fase orgânica indica a quantidade de surfatante aniónico existente na fase aquosa e é medida por Espectrofotometria de Absorção Molecular.

Várias amostras de diferentes matrizes foram analisadas cujos resultados obtidos no laboratório dos SMAS Sintra foram comparados com os resultados obtidos no laboratório subcontratado. Amostras provenientes de ensaios interlaboratoriais, que também foram analisadas, revelaram resultados satisfatórios.

Com base nestes resultados e no cumprimento dos parâmetros preconizados nos procedimentos de validação de métodos analíticos foi possível a validação deste método e a sua implementação no laboratório do SMAS de Sintra.

Palavras-chave:

Implementação, validação, azul-de-metileno, espectrofotometria de absorção molecular, matrizes, amostras.

Abstract

This thesis aims the validation and implementation of an analytical method for determination of detergents (anionic surfactants) in water for the production of drinking water, water for human consumption and wastewater, in the Laboratory of Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra (SMAS de Sintra).

For surfactant determination in water we used the procedure of Methylene Blue (MBAS) by Molecular Absorption Spectrometry. This method is based on the reaction between the anionic surfactant and the methylene blue cation, which is transferred, when in equilibrium, of the aqueous solution to an immiscible organic liquid (chloroform) occurring ion pair formation (anionic/cation methylene blue). The intensity of blue color in the organic phase indicates the amount of anionic surfactant that exists in the aqueous phase and is measured by molecular absorption spectrometry.

Several samples of different matrices were analyzed and the results obtained in the laboratory of SMAS Sintra were compared with the results obtained in a subcontractor laboratory. Samples from interlaboratory tests that were also analyzed showed satisfactory results as well.

Based on these results and on meeting the parameters established in the validation procedures of analytical methods, the validation and implementation of this analytical method was possible in the SMAS Sintra laboratory.

Keywords:

Implementation, validation, methylene blue, molecular absorption spectrometry, matrices, samples

Índice de figuras

Figura 1.1 – Demonstração populacional de alguns municípios do país	4
Figura 1.2 – Complexo Oficinal e Laboratorial dos SMAS de Sintra	5
Figura 2.1 – Sal Dodecil Sulfato Sódio utilizado como padrão na determinação de surfatantes	9
Figura 2.2 – Estrutura de surfatante não iónico	10
Figura 2.3 – Estrutura de surfatante anfotérico	11
Figura 2.4 – Estrutura de surfatante catiónico	12
Figura 2.5 – Estrutura de surfatante aniónico	13
Figura 2.6 – Representação da associação dos surfatantes em forma de micelas	15
Figura 2.7 – Resultados obtidos para a determinação da CMC de um detergente pelos três métodos	17
Figura 2.8 – Diagrama de fases de um agente aniónico do tipo sulfonato em solução aquosa, como função da temperatura e composição	17
Figura 2.9 – Lauril Hidrogenossulfato, surfatante utilizado na formulação de produtos de higiene pessoal	21
Figura 2.10 – Valores máximos de tensoativos admissíveis nas águas para consumo humano	23
Figura 2.11 – Valores limite de emissão de detergentes na descarga de águas residuais	23
Figura 2.12 – Valores de substâncias tensoativas para qualidade mínima nas águas superficiais	23
Figura 2.13 – Reação entre o azul-de-metileno e um surfatante aniónico	28
Figura 3.1 – Fases de validação	34
Figura 3.2 – Curva de calibração teoricamente com o menor erro	42
Figura 4.1 – Página de exemplificação da construção do novo procedimento de análise	59
Figura 5.1 – Curva de calibração utilizada na validação do método absorvância vs concentração	63
Figura 5.2 – Curva de calibração com bandas de dispersão e intervalos de confiança	69
Figura 5.3 – Diagrama causa-efeito com as fontes de incerteza associadas ao método de análise MBAS em estudo	78
Figura 5.4 – Representação das torneiras das ampolas de decantação utilizadas e ampliação da zona de escoamento	80
Figura 5.5 – Ampliação da zona final de escoamento da torneira	81
Figura 5.6 – Representação geométrica da região de escoamento final das torneiras	81

Índice de tabelas

Tabela 5.1 – Ensaio de recuperação	64
Tabela 5.2 – Estabilidade da gama de trabalho em condições de repetibilidade	65
Tabela 5.3 – Valores médios, desvio padrão, variância e coeficiente de variação dos padrões extremos em condições de repetibilidade	66
Tabela 5.4 – Resultado do Teste F: duas amostras para variâncias	66
Tabela 5.5 – Estabilidade da gama de trabalho em condições de reprodutibilidade	67
Tabela 5.6 – Valores da média, desvio padrão, variância e coeficiente de variação dos padrões extremos em condições de reprodutibilidade	67
Tabela 5.7 – Valores dos brancos em unidades de absorvância e de concentração	70
Tabela 5.8 – Parâmetros necessários à determinação dos limiares analíticos	70
Tabela 5.9 – Estudo do LQ em condições de repetibilidade	71
Tabela 5.10 – Valores de LQ obtido em situação de rotina	72
Tabela 5.11 – Declives das curvas de calibração	72
Tabela 5.12 – Leitura de padrões de LAS nas concentrações de 10, 100 e 200 µg em condições de repetibilidade	73
Tabela 5.13 – Valores médios, desvio padrão e coeficiente de variação dos padrões de 10, 100 e 200 µg em LAS em condições de repetibilidade	73
Tabela 5.14 – Valores de desvio padrão e limites de reprodutibilidade obtidos nos EIL	74
Tabela 5.15 – Valores de duplicados e respetivo tratamento para cálculo da precisão intermédia	75
Tabela 5.16 – Resultados e <i>Z-Score</i> dos EIL de aptidão	77
Tabela 6.1 – Resumo das percentagens de incerteza	97

Abreviaturas

ABS	Alquilbenzeno Sulfonato
APDA	Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem de Águas
APESB	Associação Portuguesa de Engenharia Sanitária e Ambiental
APRH	Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos
ASE	Extração por Solvente Acelerada (<i>Accelerated Solvent Extraction</i>)
BHL	Balanço Hidrófilo-Lipófilo
CMC	Concentração Micelar Crítica (<i>Critical Micelle Concentration</i>)
CMS	Câmara Municipal de Sintra
CMT	Temperatura Micelar Crítica (<i>Critical Micelle Temperature</i>)
CV	Coefficiente de Variação
DL	Dispersão da Luz
DNAPL	Líquidos Densos de Fase Não Aquosa (<i>Dense non-aqueous phase liquid</i>)
EAM	Espectrofotometria de Absorção Molecular
EC	Eletroforese Capilar
EIL	Ensaio Interlaboratoriais
EMEA	Agência Europeia da Medicina (<i>European Medicine Agency</i>)
EPA	Agência de Proteção Ambiental (<i>Environmental Protection Agency</i>)
ERSAR	Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FDA	Agência de alimentos e medicamentos (<i>Food and Drug Agency</i>)
GC	Cromatografia Gasosa (<i>Gas Chromatography</i>)
GC-MS	Cromatografia Gasosa/ Espectrometria de Massa (<i>Gas Chromatography/ Mass spectrometry</i>)
HAP	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (<i>High performance Liquid chromatography</i>)
ICH	Conferência Internacional sobre Harmonização (<i>International Conference on Harmonization</i>)
IEC	Comissão Eletrotécnica Internacional (<i>International Electrotechnical Commission</i>)
IPAC	Instituto Português da Acreditação

IRMM	Instituto de Materiais e Medições de Referência (<i>Institute for Reference Materials and Measurements</i>)
ISO	Organização Internacional para a Padronização (<i>International Organization for Standardization</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LAS	Sulfonato Alquilbenzeno Linear (<i>Linear Alkylbenzene Sulphonate</i>)
LC	Cromatografia Líquida (<i>Liquid Chromatography</i>)
LD	Limite de Detecção
LDE	Limite de deteção do Equipamento
LLE	Extração líquido-líquido (<i>Liquid-Liquid Extraction</i>)
LNEC	Laboratório Nacional de Engenharia Civil
LQ	Limite de Quantificação
MBAS	Substâncias Ativas ao Azul-de-Metileno (<i>Methylene Blue Active Substances</i>)
MHLW	Ministério da Saúde, Trabalho e Bem-Estar (<i>Ministry of Health, Labour and Welfare</i>)
MRC	Material de Referência Certificado
NAPL	Líquidos de Fase Não Aquosa (<i>Non-aqueous phase liquid</i>)
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (<i>National Institute for Standards and Technology</i>)
SANEST	Sistema de Saneamento da Costa do Estoril
SC	Solubilização do Corante
SIMTEJO	Sistema Multimunicipal de Saneamento Integrado dos Municípios do Tejo e Trancão
SMAS	Serviços Municipalizados de Água e Saneamento
SPE	Extração em Fase Sólida (<i>Solid Phase Extraction</i>)
SMEWW	Métodos Padronizados para a Análise de Águas e Águas Residuais (<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>)
TEA	Trietanolamónio (<i>Triethanolammonium</i>)
TS	Tensão Superficial

Índice

1. ENQUADRAMENTO DO TRABALHO NOS SMAS DE SINTRA	1
1.1 Antes da fundação dos SMAS de Sintra	2
1.2 Fundação dos SMAS de Sintra	2
1.3 Natureza e atribuições dos SMAS de Sintra	3
1.4 Situação atual dos SMAS de Sintra	3
1.5 O Laboratório dos SMAS de Sintra	5
2. OS DETERGENTES	7
2.1 Considerações gerais	8
2.2 Surfatantes	8
2.2.1 Classificação dos surfatantes	9
2.2.2 Propriedades gerais dos surfatantes	15
2.2.3 Outras aplicações dos surfatantes	19
2.3 Detergentes e o Meio Ambiente	21
2.4 Técnicas utilizadas na determinação de surfatantes	24
2.4.1 Técnicas de isolamento e concentração	24
2.4.2 Técnicas de deteção, identificação e quantificação	26
3. VALIDAÇÃO	31
3.1 Introdução	33
3.2 Avaliação indireta	35
3.2.1 Especificidade e seletividade	35
3.2.2 Quantificação	35
3.2.2.1 Curvas de calibração	36
3.2.2.2 Limiares analíticos	43
3.2.2.3 Sensibilidade	46
3.2.3 Precisão	47
3.2.3.1 Repetibilidade	47
3.2.3.2 Precisão intermédia	49
3.2.3.3 Reprodutibilidade	50
3.2.4 Exatidão	50
3.2.5 Robustez	51
3.3 Avaliação direta	51
3.3.1 Materiais de Referência Certificados (MRC)	52
3.3.2 Ensaio Interlaboratoriais (EIL)	52
3.3.3 Comparação de métodos	53
3.4 Incerteza	54
3.4.1 Abordagem “passo a passo”	55
3.4.2 Abordagem baseada em informação interlaboratorial ou supralaboratorial	55
3.4.3 Abordagem baseada em dados da validação e/ou controlo da qualidade do método analítico	56

4. PROCEDIMENTO DE ANÁLISE	57
5. RESULTADOS	61
5.1 Validação indireta	62
5.1.1 Especificidade e seletividade	63
5.1.2 Quantificação	65
5.1.2.1 Curvas de calibração	65
5.1.2.2 Limiares analíticos	70
5.1.2.3 Sensibilidade	72
5.1.3 Precisão	73
5.1.3.1 Repetibilidade	73
5.1.3.2 Reprodutibilidade	74
5.1.3.3 Precisão intermédia	74
5.1.4 Robustez	76
5.2 Validação direta: Exatidão	76
5.3 Incerteza do método de análise	77
5.3.1 Estimativa da incerteza para a análise de água de consumo	78
5.3.1.1 Definição da mensuranda e identificação das fontes de incerteza	78
5.3.1.2 Quantificação dos componentes de incerteza	78
5.3.1.3 Cálculo da incerteza combinada	84
5.3.1.4 Cálculo da incerteza expandida	84
5.3.2 Estimativa da incerteza para a análise de água residual sem diluição	86
5.3.2.1 Quantificação dos componentes de incerteza	86
5.3.2.2 Cálculo da incerteza combinada	86
5.3.2.3 Cálculo da incerteza expandida	87
5.3.3 Estimativa da incerteza para a análise de água residual com diluição 1:5	88
5.3.3.1 Quantificação dos componentes de incerteza	88
5.3.3.2 Cálculo da incerteza combinada	89
5.3.3.3 Cálculo da incerteza expandida	90
5.3.4 Estimativa da incerteza para a análise de água residual com diluição 1:100	90
5.3.4.1 Quantificação dos componentes de incerteza	90
5.3.4.2 Cálculo da incerteza combinada	92
5.3.4.3 Cálculo da incerteza expandida	92
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	94
6.1 Conclusões	95
6.2 Sugestões futuras	97
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
7.1 Bibliografia	100
7.2 Webgrafia	107
8. ANEXOS	109



1.

**ENQUADRAMENTO DO TRABALHO
NOS SMAS DE SINTRA**

1.1 Antes da fundação dos SMAS de Sintra

Em Sintra, a primeira rede de distribuição de águas de que há notícia data do final do século XIX. Embora a Serra de Sintra possuísse água em abundância, a administração municipal sentiu necessidade de recorrer ao regime de concessão a um particular para resolver eficazmente o problema do abastecimento de água à Vila, que se agravava na época da estiagem. Assim, em 1888, era inaugurada a rede de abastecimento de água em regime de concessão a um particular, Paulo de Azevedo Chaves, como forma de resolver o problema do abastecimento de água à Vila.

A falta de água e de cumprimento das obrigações por parte do concessionário levou à rescisão do contrato por parte da Câmara em 1922, quando a Câmara assinou uma escritura onde se comprava por 22 mil escudos os "créditos privilegiados" sobre os herdeiros do concessionário Paulo de Azevedo Chaves. A partir desse ano, o abastecimento de água a Sintra passa a ser feito pela companhia das Águas de Sintra, tendo a nova concessionária investido em canalizações e depósitos de armazenagem. ("SMAS-SINTRA – Síntese Histórica", 2013)

1.2 Fundação dos SMAS de Sintra

A necessidade de melhorar o abastecimento de água a Sintra, que continuava deficitária levou a Câmara a nomear em Agosto de 1945, um representante para a Comissão de Arbitragem para o resgate da concessão do fornecimento de águas, e a pedir um empréstimo, para a municipalização dos serviços de águas e esgotos.

Esta orientação é confirmada pelas diretivas do governo, para que a Câmara Municipal de Sintra (CMS) promova o resgate da concessão do abastecimento de água daquela vila e o melhoramento e ampliação do respetivo sistema distribuidor, enquanto o abastecimento do Concelho de Sintra será explorado pela respetiva Câmara Municipal, sob o regime de serviço municipalizado (Diário do Governo de 22 de Maio de 1946, Decreto - lei nº 35653), datando daqui a criação dos Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra. ("SMAS-SINTRA – Síntese Histórica", 2013)

1.3 Natureza e atribuições dos SMAS de Sintra

Os SMAS de Sintra são um serviço público de interesse local com autonomia administrativa, financeira e técnica e têm como objetivo a satisfação, das necessidades coletivas da população do concelho no âmbito das suas atribuições. Para tal, fixam as taxas, tarifas e preços a cobrar, de modo a que sejam cobertos os gastos de exploração e de administração dos sistemas a seu cargo, bem como a constituição de reservas necessárias para a cobertura de despesas de capital, com o fim de assegurar investimentos futuros indispensáveis ao desenvolvimento, ampliação e renovação desses mesmos sistemas.

Para além de outras legalmente estabelecidas, as atribuições dos SMAS de Sintra desenvolvem-se fundamentalmente nos seguintes domínios:

- Captação, adução, tratamento e distribuição de água potável;
- Construção, ampliação, manutenção e gestão da rede de distribuição de água potável, de estações elevatórias e de tratamento de água;
- Receção, drenagem, tratamento e destino final das águas residuais;
- Construção, ampliação, manutenção e gestão dos sistemas de água residuais, estações elevatórias e de tratamento de águas residuais.

Para uma melhor perceção da estrutura organizacional que está atualmente implementada é apresentado no Anexo 1, o organograma dos SMAS – Sintra. (“SMAS-SINTRA – Natureza e atribuições”, 2013)

1.4 Situação atual dos SMAS de Sintra

Atualmente os SMAS de Sintra gerem os sistemas públicos municipais de distribuição de água e de drenagem, tratamento e destino final das águas residuais. Em 2010 foi acrescentada a gestão e manutenção da rede pluvial no âmbito de um protocolo específico para o efeito, uma vez que até então a rede pluvial estava sob responsabilidade da CMS. Os SMAS de Sintra servem uma área de 320 km² e abastecem uma população residente de cerca de 377.835 habitantes (Censos 2011, INE), num total de 20 freguesias, um dos concelhos que possui mais população residente do distrito de Lisboa e o segundo em termos nacionais, conforme a figura 1.1.

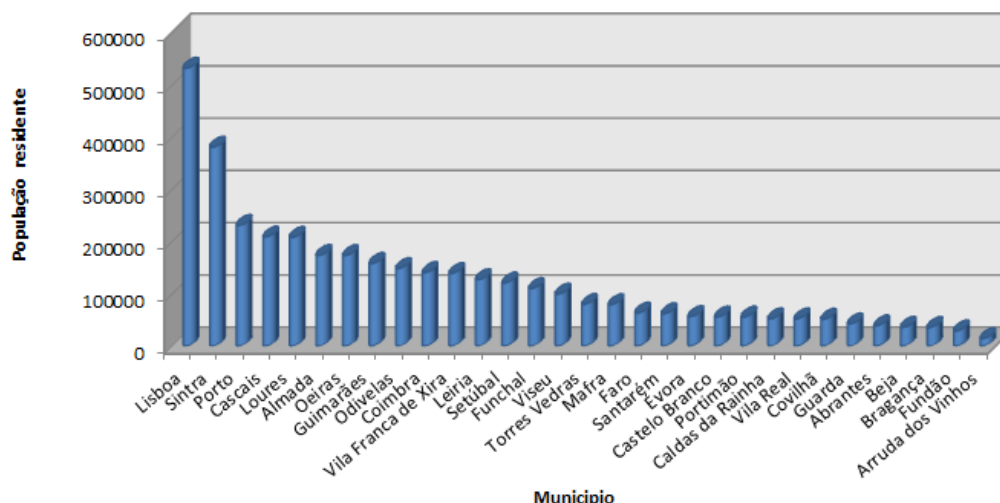


Figura 1.1 – Demonstração populacional de alguns municípios do país (INE, 2013)

Os SMAS de Sintra têm tido um crescimento contínuo do nível de cobertura na sua área de intervenção, de tal forma que são hoje o segundo maior distribuidor de água a nível nacional. De modo a garantir a qualidade do serviço prestado este crescimento tem sido acompanhado pelo contínuo investimento em infraestruturas, na aplicação de novas tecnologias, na modernização dos métodos de trabalho e na formação contínua dos seus trabalhadores. (Benoliel, et al., 2009)

Como reconhecimento desse trabalho desenvolvido, os SMAS de Sintra foram distinguidos, recentemente com o selo de “Qualidade exemplar da água para consumo humano” (Anexo 2). A atribuição deste selo pretende realçar as entidades reguladoras que tenham cumprido com os parâmetros essenciais de qualidade previstos pelo regulamento durante o último ano de avaliação regulatória e resulta de uma parceria entre a Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR) e o Jornal Água&Ambiente, com a colaboração da Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem de Águas (APDA), da Associação Portuguesa de Engenharia Sanitária e Ambiental (APESB), da Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos (APRH) e do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC).

Também ainda durante este ano de 2013, os SMAS de Sintra assumiram o compromisso de obter a certificação do Sistema de Gestão Integrada da Qualidade e Ambiente (ISO 9001:2008 e ISO 14001:2012) garantindo a melhoria contínua dos serviços prestados e um desenvolvimento sustentável.

1.5 O Laboratório dos SMAS de Sintra

A Qualidade da Água constitui desde sempre, uma prioridade para os SMAS de Sintra. Com efeito, e ainda numa fase incipiente desta problemática a nível nacional, os SMAS de Sintra iniciaram em 1985 a sua atividade nesta área, com a criação do seu Laboratório, visando controlar a qualidade microbiológica da água. Desde então foram alargando progressivamente a sua atividade às análises físico-químicas, tendo registado um aumento do número de parâmetros analisados e implementando novas técnicas analíticas. Em 1996, em paralelo com as crescentes preocupações ambientais, o Laboratório passou a analisar as águas residuais, contribuindo decisivamente para o desenvolvimento sustentado do concelho de Sintra.

Em 2006 com a construção do novo complexo Oficinal e Laboratorial da Portela, o Laboratório viu finalmente concretizadas as condições necessárias para a sua afirmação. Iniciou-se então uma nova fase com a Acreditação do Laboratório (o que veio a acontecer em Setembro de 2008) pelo Instituto Português da Acreditação (IPAC) de acordo com a norma NP EN ISO/IEC 17025, dotando-o de um Sistema de Gestão da Qualidade (Anexo 3).



Figura 1.2 – Complexo Oficinal e Laboratorial dos SMAS de Sintra

Atualmente, a atividade do Laboratório centra-se no cumprimento dos programas analíticos propostos para o controlo:

- Da água para consumo humano e das águas de captações;
- Das águas residuais das ETAR (Estações de Tratamento de Águas Residuais) do concelho de Sintra e dos efluentes industriais que descarregam nos coletores municipais, por forma a assegurar o controlo ambiental de ribeiras e mar, onde as ETAR do concelho vão descarregar o respetivo efluente;
- Das águas residuais entregues ao Sistema de Saneamento da Costa do Estoril (SANEST) e ao Sistema Multimunicipal de Saneamento Integrado dos Municípios do Tejo e Trancão (SIMTEJO). (Benoliel, et al., 2009)

O Laboratório possui 19 parâmetros acreditados na área da microbiologia, 23 na área da físico-química, 19 relativamente à amostragem, subcontrata outros parâmetros, também acreditados, de forma a garantir o cumprimento da legislação em vigor.



2.

OS DETERGENTES

2.1 Considerações gerais

O termo *detergente* pode ser simplesmente definido como um agente de limpeza, contudo, durante as últimas duas ou três décadas, a palavra *detergente* refere-se a detergentes sintéticos deixando para trás os tradicionais sabões. De facto, as fórmulas comerciais consistem num número de componentes, agentes de superfície ativa, denominados surfatantes, que descrevem os ingredientes ativos especiais que conferem aos detergentes as suas propriedades de lavagem. Os detergentes usados nas nossas casas ou em outras instituições possuem formas muito complexas e contêm vários tipos de substâncias diferentes. Essas conjugações podem ser classificadas em diferentes grupos com funções específicas no processo de lavagem:

- Surfatantes;
- Aglomerantes;
- Agentes branqueadores;
- Agentes auxiliares.

Dentro desta variedade de componentes, os surfatantes são os mais estudados devido ao recente interesse que estão a despertar com o seu impacto ambiental. (Ferreira, 2007)

2.2 Surfatantes

Os surfatantes constituem o grupo mais importante de componentes existentes nos detergentes e estão presentes em todo o tipo de detergentes, pela sua capacidade de diminuir da tensão superficial da água. Os surfatantes são agentes de superfície ativa solúveis em água compreendendo uma porção hidrofóbica composta por cadeias alquílicas ou alquilfenílicas, com 10 a 18 átomos de carbono e uma porção hidrofílica que é constituída por grupos iónicos ou não iónicos ligados à cadeia carbónica. (Morrison, Boyd, & Silva, 1981; Penteado, Seoud, & Carvalho, 2006)

Dependendo do grupo hidrofílico da molécula, os surfatantes podem ser classificados em catiónicos, aniónicos, não-iónicos e anfotéricos. De acordo com essa classificação, os surfatantes possuem diferentes propriedades como a adsorção nas interfaces, a formação de diferentes estruturas coloidais, micelas, cristais líquidos liotrópicos e vesículas, entre

outras. Tais propriedades são a base de uma gama de aplicações importantes como a formulação de agroquímicos, fármacos e produtos de consumo (champôs, condicionadores), no combate de derrame de petróleo e outros usos específicos. (Mishra, et al., 2009; Salager, 2002)

Na figura seguinte está representado a molécula de Dodecil Sulfato de Sódio (LAS), o surfatante mais utilizado nas técnicas de determinação de surfatantes aniônicos.

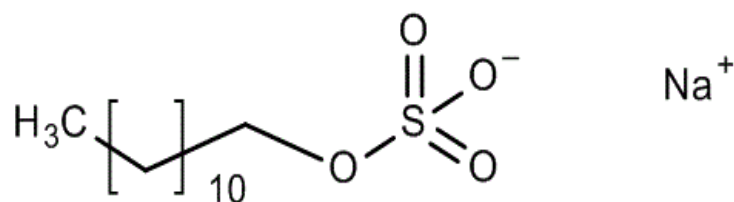


Figura 2.1 – Sal Dodecil Sulfato Sódio utilizado como padrão na determinação de surfatantes (Merck Millipore Portugal, 2013)

2.2.1 Classificação dos surfatantes

Surfatantes não iónicos

Os surfatantes não iónicos têm possíveis aplicações universais, dada a grande variabilidade da sua estrutura e das suas propriedades. As diferenças entre os tipos individuais de surfatantes não-iónicos são pequenas e a escolha é feita, principalmente, tendo em conta os custos de propriedades especiais, por exemplo, eficácia e eficiência, toxicidade, compatibilidade dermatológica e biodegradabilidade, ou permissão para a sua utilização em géneros alimentícios. A solubilidade de surfatantes não iónicos em água resulta da hidratação dos grupos de oxigénio por ligações de hidrogénio. (Bhairi & Mohan, 2007; Seddon, Curnow, & Booth, 2004)

Os mais importantes são os surfatantes não iónicos etoxilados, que normalmente são produtos de condensação de álcoois hidrófobos, fenóis, aminas, ácidos carboxílicos, carbonamidas, com éteres oligoglicol, ésteres de ácidos gordos de glicerol, diglicerol, açúcares, açúcares hidrogenados, como por exemplo o sorbitol.

Os surfatantes não iónicos com um oxigénio semipolar ligado como grupo hidrófilo incluem óxidos de amins gordos, tais como o óxido de Laurildimetilamina, que é utilizado de uma forma limitada em agentes de limpeza líquidos, assim como os sulfóxidos e os óxidos de fosfinas industrialmente sem importância. (Ullmann, et al., 2005) Este tipo de surfatantes não se ioniza em solução, tem boas propriedades de detergência em fibras sintéticas e inertes, dependendo do facto de possuírem grupos na sua estrutura que os tornem solúveis. Os surfatantes não iónicos são menos sensíveis à dureza da água que os surfatantes aniónicos. A espuma das suas soluções aquosas é menos forte do que as de muitos surfatantes aniónicos. (Mishra, et al., 2009)

Na figura seguinte é apresentada a estrutura geral de um surfatante não iónico:

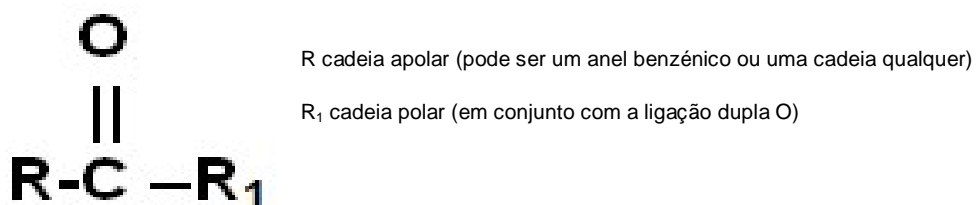


Figura 2.2 – Estrutura de surfatante não iónico
(Sistema anfifílico, 2013)

Surfatantes anfotéricos

Os surfatantes anfotéricos apresentam um comportamento suave tornando-os particularmente adequados para utilização em preparações para cuidados pessoais para peles sensíveis. Dependendo da acidez ou pH da água podem ser aniónicos (carregados negativamente), catiónicos (carregados positivamente) ou não iónicos (sem carga) em solução. Estes surfatantes podem conter dois grupos carregados de sinal diferente, normalmente quando a carga é positiva deriva sempre de amónio, mas a fonte de carga negativa pode variar (carboxilato, sulfato, sulfonato). (Mishra, et al., 2009; Salager, 2002)

Os surfatantes anfotéricos têm excelentes propriedades dermatológicas e são frequentemente usados em champôs e outros produtos cosméticos, e também em líquidos para a lavagem manual de louça devido à sua elevada formação de espuma. (Mishra, et al., 2009) Na figura 2.3 apresenta-se a estrutura destes surfatantes:

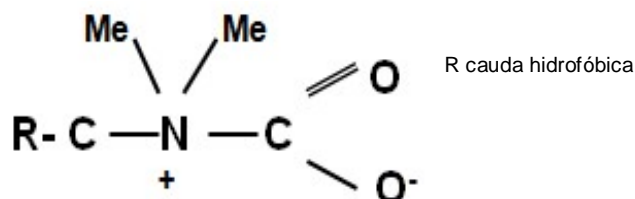


Figura 2.3 – Estrutura de surfatante anfotérico
(Sistema anfílico, 2013)

Surfatantes catiónicos

Os detergentes sintéticos catiónicos são surfatantes cujo grupo hidrófilo é um catião. A estrutura catiónica pode já estar presente na molécula, como é o caso dos sais de amónia quaternários, ou podem formar-se em solução, como as aminas gordas etoxiladas. Nesta molécula, os hidrogénios do ião amónio são todos substituídos por grupos alquilo. A carga elétrica positiva da parte hidrofílica confere aos surfatantes catiónicos propriedades que lhes permitem atuar em áreas de aplicação para as quais os surfatantes aniônicos e não iônicos são inadequados ou menos adequados. (Malik, Hashim, Nabi, Thabaiti, & Khan, 2011; Ullmann, et al., 2005) São essencialmente usados como agentes de limpeza quando é necessário atingir um objetivo específico, empregues na lavagem de roupa como amaciadores, agentes anti-estáticos e bactericidas.

Os surfatantes catiónicos mais importantes são os compostos quaternários de azoto: sais de tetra-alquilamónio, compostos N,N-dialquilimidazol, e sais de N-alquilpiridínio. Algumas das utilizações importantes dos surfatantes catiónicos são como microbicidas, herbicidas, inibidores de corrosão, inibidores de oxidação, adesivos, acabamento e agentes de impregnação, repelentes de água, amaciadores, auxiliares de flutuação, dispersantes, agentes de nivelamento. Outros surfatantes catiónicos, por exemplo, os sais de fósforo quaternário ou sais sulfónicos terciários são menos importante industrialmente, embora eles sejam muito úteis como catalisadores de transferência de fase na síntese. (Mishra, et al., 2009; Salager, 2002) Na figura 2.4 está representada esquematicamente a estrutura geral de um surfatante catiónico.

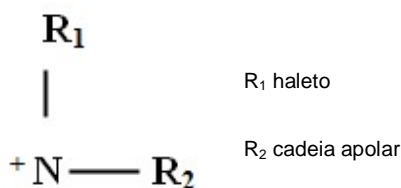


Figura 2.4 – Estrutura de surfatante catiónico
(Sistema anfifílico, 2013)

Surfatantes aniónicos

O principal surfatante aniónico sintético, cujo grupo funcional da molécula é carregado negativamente, surgiu na década de 40, o alquilbenzeno sulfonato (ABS), que surgiu a partir de precursores derivados do petróleo (benzeno e tetrâmero de propileno). O facto de haver uma forte procura deste surfatante no mercado de detergentes devido ao seu melhor desempenho quando comparado com os existentes, proporcionou o seu consumo a nível mundial em grandes quantidades. O seu uso excessivo levou à formação de camadas densas de espumas que dificultavam os processos de aeração nos tanques de tratamento de efluentes nas ETAR e, conseqüentemente, problemas ambientais daí resultaram pois essa situação permitiu que inúmeros poluentes e bactérias percorressem longas distâncias.

Através de diversos testes padrão de biodegradabilidade foi possível concluir que o surfatante ABS é resistente à biodegradação no meio ambiente devido, principalmente, à presença de carbonos quaternários na sua cadeia hidrofóbica. Esta classificação é atribuída consoante o tempo que determinado produto é metabolizado por microrganismos normalmente presentes no meio ambiente. A biodegradabilidade de um produto pode ser determinada pelo desaparecimento do substrato (fonte de carbono, sal mineral, O₂) ou pela formação de um produto (biomassa, CO₂ e outros).

Atendendo a esta situação vários países investiram na substituição destes surfatantes por outros biodegradáveis, cuja cadeia hidrofóbica é composta por cadeias alquílicas lineares. Atualmente, ainda existem países, por exemplo a América Latina, que não procederam a esta substituição devido ao baixo custo do ABS na formulação de produtos de limpeza. (Penteado, Seoud, & Carvalho, 2006)

Os surfatantes aniónicos mais usados são o alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) e álcoois gordos etoxilados e sulfatados, tendo como principal aplicação a preparação de champôs

por causa das suas excelentes propriedades de limpeza e maiores efeitos de condicionamento do cabelo. Os surfatantes aniônicos são particularmente eficazes em limpeza oleosa e suspensões de óleo/argila. Ainda assim, eles podem reagir na água de lavagem, caso esta esteja carregada positivamente com iões de cálcio e magnésio, o que pode levar à sua desativação parcial.

Os surfatantes aniônicos dividem-se em cinco subgrupos:

- Sabões de amónio e de metais alcalinos - Sais de sódio, potássio ou amónio de ácidos gordos de cadeia longa, tais como ácido oleico, esteárico e ácido ricinoleico, e que produzem emulsão de óleo em água. Eles são estáveis para valores de pH acima de 10, mas são muito sensíveis aos ácidos e às quebras de emulsões;
- Sabões de metais bivalentes e trivalentes - Surfatantes emulsionantes de água em óleo. Eles são menos alcalinos e menos sensíveis a ácidos;
- Sabões de aminas – Surfatantes com base na trietanolamina são os mais utilizados na indústria farmacêutica. Eles formam emulsão de óleo em água;
- Alquilsulfatos - Ésteres de álcoois gordos e os ácidos sulfúricos que funcionam como agentes emulsionantes de óleo em água, sendo o Lauril sulfato de sódio mais utilizado;
- Alquilfosfatos - Semelhantes aos descritos, mas têm álcoois fosfatados em vez de sulfatados, cuja aplicação maioritária é a preparação de cremes de emulsão de óleo em água. (Malik, Hashim, Nabi, Thabaiti, & Khan, 2011; Mishra, et al., 2009; Ullmann, et al., 2005)

Um surfatante aniónico tem como estrutura geral a que se apresenta na figura seguinte:

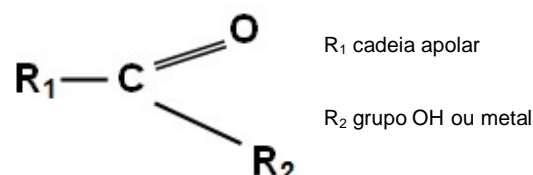


Figura 2.5 – Estrutura de surfatante aniónico
(Sistema anfifílico, 2013)

Biossurfatantes

Os biossurfatantes são substâncias anfifílicas produzidas por fungos, leveduras e bactérias. O seu grupo hidrofílico é composto por sacáridos (por exemplo, glicolípidos) ou aminoácidos (isto é, lipopéptidos), enquanto o grupo hidrofóbico é um ácido gordo insaturado ou saturado. A estrutura química e biossíntese dos vários biossurfatantes têm sido alvo de estudos intensos devido ao seu potencial ambiental benéfico, tal como já foi referido anteriormente. (Desai & Banat, 1997; Mulligan, Yong, & Gibbs, 2001)

Os biossurfatantes apresentam diversas vantagens sobre os surfatantes sintéticos existentes, desde o aproveitamento de produtos residuais (por exemplo, substratos de fermentação), a biodegradabilidade no ambiente e baixos perfis de toxicidade. Outras características de alguns dos biossurfatantes permitiram a sua introdução em diversas áreas, desde a alimentar até à área do petróleo e remediação da poluição ambiental. Exemplos dessas características são a possibilidade dos biossurfatantes manterem a sua atividade sob condições extremas de temperatura (até 100 °C) e de salinidade (70 g/L). (Foley, Kermanshahi pour, Beach, & Zimmerman, 2012)

Os grandes desafios da produção e aplicação de biossurfatantes são os baixos rendimentos e altos custos quer do substrato quer do processo *downstream*, uma vez que a produtividade dos biossurfatantes, como a de qualquer outro produto biotecnológico, depende de diversos fatores, tais como:

- Organismo;
- Fonte de carbono;
- Nutrientes;
- Arejamento e Taxa de Agitação;
- Temperatura;
- pH;
- Quantidade de oxigénio dissolvido;
- Protocolo de fermentação (em contínuo ou semi-contínuo).

Face a estes desafios, o desenvolvimento da superprodução de mutantes, linhagens recombinantes, otimização da fermentação e rentabilização do processo de isolamento do produto e purificação são estratégias alvo de pesquisa para encontrar alternativas. O uso de substratos de baixo valor, tais como os hidratos de carbono ou resíduos de origem industrial ricos em lípidos ou subprodutos agroindustriais também são alternativas utilizadas para a redução do custo de produção e comercialização dos biossurfatantes. (Desai & Banat, 1997; Foley, Kermanshahi pour, Beach, & Zimmerman, 2012)

Essa abordagem ajuda a gerir de forma sustentável os fluxos de resíduos e quando combinada com a tecnologia de processo adequado pode reduzir consideravelmente os custos globais.

2.2.2 Propriedades gerais dos surfatantes

Os surfatantes em soluções aquosas de concentração diluídas atuam como eletrólitos normais, mas para concentrações mais elevadas apresentam diferentes comportamentos. Um dos comportamentos frequentemente observado é a formação de agregados organizados de grandes números de moléculas chamadas micelas, em que os grupos lipofílicos associam no interior do agregado deixando partes hidrofílicas para enfrentar o meio aquoso. Na figura seguinte está uma representação de uma estrutura micelar.



Figura 2.6 – Representação da associação dos surfatantes em forma de micelas (Bhairi & Mohan, 2007)

A formação de micelas em solução aquosa é geralmente vista como um compromisso entre a tendência para as cadeias de alquilo para evitar o contacto com água e o desejo dos grupos polares para manterem o contacto com o meio aquoso. Devido ao seu efeito

hidrofóbico, as moléculas de surfatantes conseguem adsorver nas interfaces, mesmo em baixas concentrações de surfatante. A atividade de superfície dos surfatantes deve ser considerada um fenómeno dinâmico, pois entre a adsorção e dessorção é estabelecido um equilíbrio (devido a movimentos térmicos) e que requer algum tempo para se estabelecer. Isto pode ser determinado através da medição da superfície interfacial ou da tensão em função do tempo para uma superfície recém-formada, como irá ser discutido mais adiante.

Concentração Micelar Crítica

A Concentração Micelar Crítica (CMC) pode ser definida como a menor concentração acima do qual os monómeros se aglomeram para formar micelas. A micelização ocorre num intervalo de concentração, em vez de a uma determinada concentração. A CMC diminui com o comprimento da cadeia alquila e aumenta com a introdução de ligações duplas e outros pontos de ramificação, como os que existem nos sais de ácidos biliares. Existem aditivos que quebram a estrutura de água, por exemplo a ureia, que permitem o aumento da CMC. Em detergentes iónicos, a CMC diminui com o aumento da concentração de contra-íons, mas é pouco afetada pelas oscilações de temperatura. Por outro lado, a CMC de detergentes não-iónicos não é significativamente afetada pela força iónica, mas aumenta substancialmente com o aumento da temperatura. Assim, de um ponto de vista prático, ao utilizar um processo de diálise para remoção de detergentes é desejável que a sua CMC apresente um valor elevado. (Bhairi & Mohan, 2007; Schramm, Stasiuk, & Marangoni, 2003)

A CMC pode ser determinada por vários métodos, sendo os mais comuns os que relacionam a tensão superficial, a dispersão da luz e a solubilização do corante. A tensão superficial diminui com a concentração de detergente e atinge um mínimo em torno do valor de CMC, enquanto a dispersão de luz e a solubilidade de um corante hidrofóbico aumentam com a concentração de detergente. (Bhairi & Mohan, 2007; Furton & Norelus, 1993)

Na figura 2.7 é visível que o ponto de inflexão obtido traçando qualquer um dos três parâmetros *versus* a concentração de detergente corresponde ao CMC do detergente:

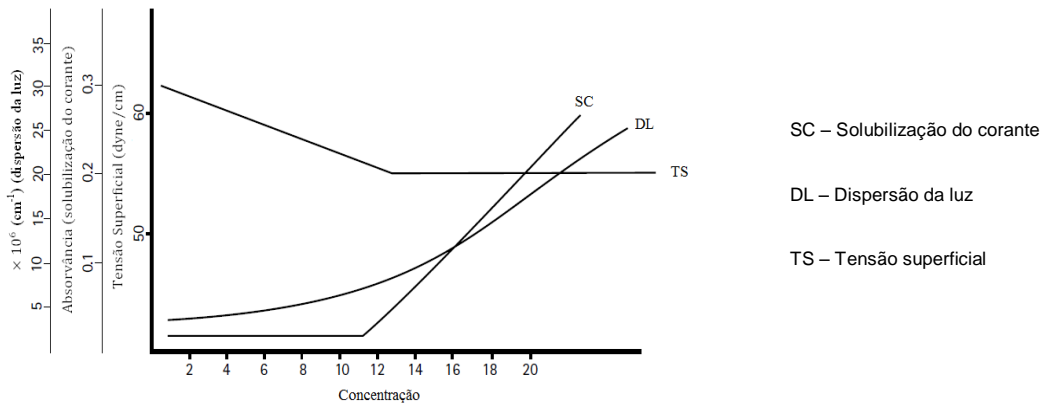


Figura 2.7 – Resultados obtidos para a determinação da CMC de um detergente pelos três métodos (Bhairi & Mohan, 2007)

Ponto Kraft

O ponto *Kraft* corresponde à temperatura onde as três fases (cristalina, micelar, e monomérica) existem em equilíbrio (ver figura 2.8), a solução de detergente toma um aspecto claro e atinge o seu valor de CMC. Para a maioria dos detergentes, o ponto de Kraft é idêntico à temperatura micelar crítica (CMT). Quando se tem valores de temperatura muito baixos, a maioria dos detergentes permanecem num estado cristalino insolúvel e estão em equilíbrio com pequenas quantidades de monómeros dissolvidos, enquanto a temperaturas mais elevadas a forma micelar é a forma maioritária, ou seja, existe em solução mais detergente monomérico. À temperatura a que o monómero atinge a CMC é chamada temperatura micelar crítica (CMT). (Bhairi & Mohan, 2007; Schramm, Stasiuk, & Marangoni, 2003)

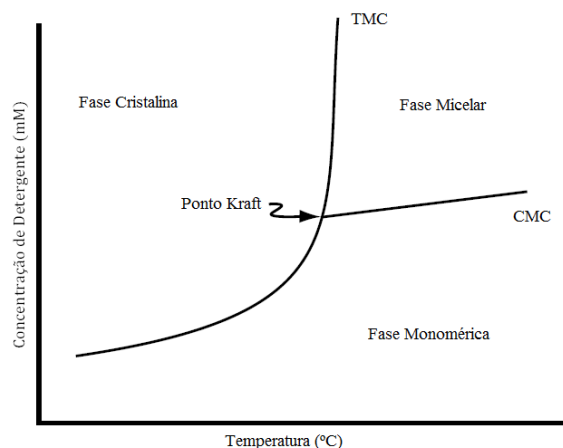


Figura 2.8 – Diagrama de fases de um agente aniônico do tipo sulfonato em solução aquosa, como função da temperatura e composição (Bhairi & Mohan, 2007)

Ponto de nuvem

Os detergentes não iônicos, normalmente a temperaturas acima da CMT tornam-se turvos e sofrem separação de fases. A essa temperatura é chamada de ponto de nuvem. A separação de fases ocorre presumivelmente devido a uma diminuição na hidratação do grupo de cabeça podendo esta propriedade ser utilizada como uma vantagem particular. Por exemplo, as proteínas integrais de membrana podem ser solubilizadas primeiro a 0 °C e a solução pode ser aquecida até cerca de 30 °C para efetuar a separação de fases. Isto permite a sua partição dentro da fase rica em detergente, que pode ser separado posteriormente centrifugação. (Bhairi & Mohan, 2007; Schramm, Stasiuk, & Marangoni, 2003)

Número de Agregação

Outra característica influenciada pela força iônica é o número de moléculas monoméricas de detergente contidas numa micela é designado por número de agregação. É determinado dividindo o peso molecular micelar pelo peso molecular monomérico. Existem inúmeras técnicas pelas quais é possível obter o peso molecular das micelas, tais como a filtração em gel, dispersão da luz, equilíbrio de sedimentação e dispersão de pequenos ângulos de raio-X. As micelas formadas por sais biliares normalmente possuem pequenos números de agregação, enquanto os detergentes não iônicos apresentam valores bastantes elevados. (Bhairi & Mohan, 2007)

Balanco Hidrófilo-Lipófilo (BHL)

O BHL é uma medida da hidrofobicidade relativa do detergente, que se correlaciona com a capacidade do detergente solubilizar as proteínas de membrana. A maioria dos detergentes hidrofóbicos tem valores de BHL próximos de zero, os menos hidrofóbicos utilizados para a solubilização de proteínas extrínsecas têm valores perto de 20, e os com valores entre 12 e 20 usualmente são utilizados na solubilização desnaturante. (Malik, Hashim, Nabi, Thabaiti, & Khan, 2011) É importante realçar que o BHL tem propriedades aditivas. Por

exemplo, se dois detergentes apresentam valores de BHL A e B é possível utilizar a equação seguinte, onde x e y são as percentagens de cada um:

$$BHL (A + B) = (Ax + By)/(x + y)$$

Através desta propriedade é possível selecionar dois detergentes de forma a se obter um valor de BHL desejado, isto se não houver fatores que afetem a atividade enzimática dos mesmos.

Atendendo ao que foi descrito anteriormente é possível concluir que o desempenho de um detergente depende de diversos fatores, tais como a concentração do detergente, a força iônica, o comprimento da cadeia alquil, o valor de pH, a presença de aditivos orgânicos, a pureza do detergente e a temperatura. (Bhairi & Mohan, 2007; Salager, 2002)

2.2.3 Outras aplicações dos surfatantes

Inibidores da corrosão

A potencial aplicação dos surfatantes como inibidores de corrosão tem sido amplamente estudada nos últimos anos. É bem conhecido que um surfatante tem tendência para se associar com outro nas interfaces e em solução para formar agregados. A adsorção na superfície do metal é a ação primária do grupo funcional dos surfatante, sendo essa ação a responsável pela inibição da corrosão do metal e é, em geral, diretamente relacionada com a sua capacidade de se agregar para formar micelas. Um dos métodos que se revela eficiente e muito barato para proteção contra ferrugem de superfícies metálicas é a adição dos surfatantes num meio ácido. Em 1950 determinou-se a capacidade destes para solubilizar compostos orgânicos e controlar várias reações eletroquímicas em meio aquoso, tendo sido objeto de estudo nos últimos 20 anos, tal como a descrição do agregado através de métodos eletroquímicos. Estes estudos ajudam a controlar a catálise eletroquímica através das suas microestruturas. (Malik, Hashim, Nabi, Thabaiti, & Khan, 2011)

Remediação de solos contaminados

Os surfatantes podem ser utilizados para lavagem do solo, pois conseguem a deslocação de Líquidos Densos de Fase Não Aquosa (DNAPL) por redução da tensão interfacial entre estes e as águas subterrâneas, uma vez que são as forças capilares as responsáveis pela restrição da mobilidade dos DNAPL. O contaminante mobilizado pode ser removido nos poços de extração utilizando surfatantes em misturas ou com aditivos (tais como o álcool), sais (por exemplo, o cloreto de sódio), polímeros ou espumas.

Através do aumento da solubilidade ou da dessorção, os surfatantes conseguem uma maior recuperação dos NAPL (Líquidos de Fase Não Aquosa), tal como um pré-tratamento do solo com recurso a uma lavagem com surfatante para solubilizar os HAPs (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos) acelera a biodegradação dos contaminantes.

Inicialmente, a lavagem de solos com surfatante foi aplicada em operações de recuperação de petróleo e atualmente têm uma vasta aplicabilidade, como é o caso da remediação de DNAPLs no aquífero. As propriedades de absorção dos surfatantes permitem uma seleção adequada dos mesmos para cada situação, uma vez que os aniônicos e os não iónicos são menos suscetíveis de ser absorvidos pelo solo, logo os surfatantes catiónicos têm sido os escolhidos para reduzir a permeabilidade do aquífero por adsorção. Nestes processos é desejável a recuperação e reutilização dos surfatantes para que o processo seja economicamente viável. (Mulligan, Yong, & Gibbs, 2001)

Higiene pessoal

Ao observarmos a lista de ingredientes dos champôs ou pastas de dentes é provável que se encontre entre eles, o Lauril Sulfato de Sódio ou Lauril Sulfato de Amónia. Estes surfatantes são muito semelhantes em termos de estrutura molecular aos sabões e detergentes sintéticos que utilizamos diariamente na higiene dos nossos corpos e das nossas roupas. Todos os Lauril Sulfatos têm os grupos aniônicos iguais diferindo apenas no catião que equilibra a carga negativa do anião. (ICIS, 2011)

O Lauril Hidrogenossulfato (figura 2.9) é obtido a partir de diversas reações químicas sendo a principal aquela em que Lauril álcool se combina com o ácido clorossulfónico, gerando a perda de uma molécula de HCl.

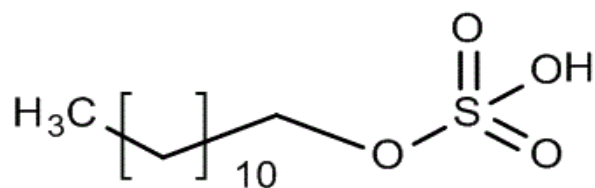


Figura 2.9 – Lauril Hidrogenossulfato, surfatante utilizado na formulação de produtos de higiene pessoal (Merck Millipore Portugal, 2013)

A substituição do protão ácido do Lauril sulfato de hidrogénio por um catião, por exemplo, o ião sódio ou o ião amónio obtém-se o Lauril sulfato utilizado na formulação de produtos de higiene pessoal. O Lauril Sulfato de Sódio é um surfatante encontrado frequentemente nos dentífricos por ser relativamente insolúvel em água fria, contrariamente poucas vezes é encontrado nos champôs de cabelo pois o sal tende a sair da solução e produzir uma ligeira nebulosidade. Essa nebulosidade praticamente não afeta a aparência da maioria dos dentífricos, mas no caso dos champôs que se apresentam claros, e estranhamente em água fria ficariam nublados pode levar o consumidor a trocar de marca. Por esse motivo é mais usual encontrar como um ingrediente de um champô o Lauril Sulfato de Amónio ou Lauril Sulfato Trietanolamónio (TEA) pois são mais solúveis em água fria e, como benefício adicional, não secam tanto o cabelo como o sal de sódio. (Snyder, 1995)

2.3 Detergentes e o Meio Ambiente

Nos últimos anos, os oleoquímicos e uma variedade de outros substratos renováveis, como os hidratos de carbono, aminoácidos e ácidos orgânicos têm sido alvo de grande interesse como matérias-primas para a produção de surfatantes pelo fato que as reservas de combustíveis fósseis são finitas. Com o intuito de obter alternativas, os estudos recentemente realizados demonstraram que a utilização de matérias-primas renováveis pode reduzir significativamente as emissões de CO₂ associadas à produção e utilização de surfatantes. Por exemplo, a utilização de oleoquímicos é mais vantajosa na produção de surfatantes do que na produção de biodiesel visto que as emissões de CO₂ são menores. Estima-se que a substituição de surfatantes petroquímicos por surfatantes renováveis na União Europeia poderia reduzir as emissões totais de CO₂ associadas em cerca de 37%.

Esta substituição é desejável para redução das emissões de CO₂, mas o seu sucesso da mesma será sempre determinado pelo custo e desempenho do surfatante.

A utilização de produtos químicos renováveis deverá ser cuidadosa, a fim de evitar efeitos ambientais adversos associados ao solo e à água. Para tal, a próxima geração de tecnologias de surfatantes renováveis deve originar matérias-primas robustas e sustentáveis, uma produção de forma eficiente e propriedades físico-químicas comparáveis ou superiores às dos surfatantes petroquímicos, tudo isto mantendo um baixo custo de produção. O desempenho de um surfatante é avaliado tendo em conta um conjunto de critérios: a estabilidade, o poder de formação de espuma, a detergência, a solubilidade, as propriedades emulsionantes, a toxicidade, a irritação da pele e o seu desempenho ambiental.

Os surfatantes para além da sua utilização como detergentes e produtos de limpeza, eles também se aplicam a nível industrial, agrícola ou em outras especialidades, e sendo necessárias características específicas de desempenho para cada aplicação específica. A existência da larga diversidade de funções que é necessária atribuir aos surfatantes torna necessária a existência de uma variedade de estratégias de síntese para cobrir uma gama de propriedades físico-químicas. (Foley, Kermanshahi pour, Beach, & Zimmerman, 2012; EOSCA, 2000)

Os surfatantes aniônicos são o tipo de surfatantes mais frequente nas formulações de detergentes de uso doméstico e industrial, sendo o LAS o que apresenta consumo mundial mais elevado e tem sido alvo de interesse de investigadores na área de monitorização e controlo ambiental para conhecimento do seu destino e os seus eventuais efeitos.

As principais contribuições dos detergentes para as águas residuais são os surfatantes e os fosfatos. A água residual é um produto incómodo, que tem potencial para causar um vasto número de efeitos desagradáveis no tratamento de esgotos, bem como no ambiente. Mesmo depois de utilizados e após eventuais tratamentos nas respetivas ETARs, os surfatantes são introduzidos em alguma percentagem no sistema aquático. Em estudos desenvolvidos concluiu-se que os alquilfenóis, uma classe de surfatantes não iónicos, eram eventuais promotores de cancro hepático em peixes. Os alquilfenóis são compostos bio-acumuláveis, o que significa que as doses ingeridas vão-se fixando nos tecidos dos peixes, receando-se que possam ter o mesmo efeito noutros animais, incluindo o próprio ser humano que acaba

por consumir a água ou outros animais que contenham estes compostos químicos tóxicos. (EOSCA, 2000; Pentead, Seoud, & Carvalho, 2006)

Para tal foram estabelecidas normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. Os valores de surfatantes aniónicos permitidos em águas destinadas à produção de água para consumo humano, em águas de consumo humano e águas residuais estão definidos no Decreto-Lei n.º 236/1998 (Anexo 4). Este decreto foi revogado pelo Decreto-Lei n.º 243/2001 e este pelo Decreto-Lei n.º 306/2007 que é o que se encontra atualmente em vigor.

ANEXO VI

Qualidade da água para consumo humano

C) Parâmetros relativos a substâncias indesejáveis

Parâmetros	Expansão dos resultados	VMR	VMA	Métodos analíticos de referência	Observações
Substâncias tensoativas (que reagem com o azul-de-metileno).	µg/l, sulfato de laurilo e sódio		200	Espectrometria de absorção molecular.	

Figura 2.10 – Valores máximos de tensoativos admissíveis nas águas para consumo humano (D.L. n.º 236/1998)

ANEXO XVIII

Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE
Detergentes (sulfato de lauril e sódio)	mg/l	2,0

Figura 2.11 – Valores limite de emissão de detergentes na descarga de águas residuais (D.L. n.º 236/1998)

ANEXO XXI

Objectivos ambientais de qualidade mínima para as águas superficiais

Parâmetros	Expressão dos resultados	VMA
Substâncias tensoativas aniónicas	mg/l	0,5

Figura 2.12 – Valores de substâncias tensoativas para qualidade mínima nas águas superficiais (D.L. n.º 236/1998)

2.4 Técnicas utilizadas na determinação de surfatantes

A análise de surfatantes não é um processo linear já que a sua diversificada formulação não permite uma análise tão simples como se desejaria. Os problemas mais frequentes desta análise são as baixas concentrações em que os surfatantes se encontram na água para consumo humano e no caso das águas residuais o facto de existir uma grande diversidade de compostos que funcionam como interferências nos vários métodos de análise, que não conseguem muitas vezes serem seletivos. De forma a contornar estes problemas é necessário não só uma metodologia mas uma série de técnicas de extração, pré-concentração, identificação, que se complementam de modo a atingir-se um resultado satisfatório.

Existem diversos estudos a nível mundial sobre os surfatantes nos quais se fazem referência a diversas técnicas que poderão ser utilizadas quando se pretende identificar e quantificar estas substâncias em água. De seguida são apresentadas de forma resumida, algumas das técnicas mais usuais para isolamento e concentração das amostras, como a extração líquido-líquido (LLE), a extração em fase sólida (SPE) ou extração por solvente acelerada (ASE). Posteriormente, quando se pretende detetar, identificar e quantificar os surfatantes presentes na amostra recorre-se a técnicas de espectrofotometria, eletroforese e cromatográficas. (Lui, Li, Zhou, Qiu, & Rem, 2009)

2.4.1 Técnicas de isolamento e concentração

Extração líquido-líquido (LLE)

A extração líquido-líquido consiste na separação de analitos existentes em duas fases líquidas imiscíveis ou parcialmente miscíveis, motivo pelo qual os solventes orgânicos devem ser seleccionados de acordo com o tipo de surfatante a determinar. Esta técnica é frequentemente utilizada quando se pretende a determinação de surfatantes iónicos e não iónicos.

A principal vantagem é a sua capacidade de aplicação na determinação de surfatantes em amostras contendo grandes quantidades de partículas de matéria sólida. Como desvantagens apresenta um elevado tempo de análise, a necessidade de grandes quantidades de solvente orgânico e de amostra, produz resíduos tóxicos e ainda há

tendência para a criação de emulsões que dificultam a separação. Esta técnica apresenta alta eficiência para a extração de surfatantes catiónicos em amostras líquidas. (Olkowska, Polkowska, & Namieśnik, 2012)

Extração em fase sólida (SPE)

A técnica de extração em fase sólida (SPE) é a mais correntemente usada por ser a mais apropriada em termos de velocidade, seletividade e percentagem de recuperação. Esta técnica aplica-se na extração, purificação e concentração de compostos orgânicos de amostras líquidas, de forma a prepará-las para a análise.

A SPE é uma técnica que se aperfeiçoou nos últimos anos com a introdução de equipamento automatizado, novos meios de eluição e adsorventes, permitindo a redução do volume de amostra e solventes orgânicos utilizados e a eliminação da utilização de clorofórmio na fase de preparação da amostra. Tem como desvantagem o fato de não se aplicar a amostra com elevada quantidade de partículas de matéria sólida e o tamanho do adsorvente dever ser selecionado de acordo com a concentração do analito. (Olkowska, Polkowska, & Namieśnik, 2012)

Extração por solvente acelerada (ASE)

A ASE veio revolucionar o mundo das extrações, uma vez que os volumes de solventes orgânicos utilizados são muito reduzidos. Esta técnica permite uma rápida extração de amostras sólidas com recurso a solventes, em condições de pressão e temperatura elevadas. Estas condições permitem uma aceleração dos processos cinéticos de dessorção dos analitos da matriz e um aumento da solubilidade dos mesmos, o que implica um consumo menor de solvente. (Li, Landrault, Fingas, & Llompарт, 2003; Popp, Keil, Möder, Paschke, & Thuss, 1997; Richter, Ezzell, Knowles, & Hoefler, 1997)

2.4.2 Técnicas de detecção, identificação e quantificação

Eletroforese Capilar (EC)

Alguns dos surfatantes aniônicos, catiónicos e não aniônicos podem ser separados por eletroforese capilar (EC). Esta técnica tem sido alvo de um estudo mais aprofundado na análise de surfatantes desde os anos 80 devido à sua simplicidade, versatilidade, rapidez, volumes de amostras muito reduzidos e através da qual se têm obtido resultados satisfatórios. (Colombara, Tavares, & Massaro, 1997; Lin, 2004)

Designa-se habitualmente por eletroforese capilar, a migração de iões por ação de uma corrente elétrica aplicada e pode ser utilizada na separação de espécies iónicas ou ionizáveis, em solução. Os iões de carga positiva (surfatantes catiónicos) migram no sentido do elétrodo carregado negativamente, os iões de carga negativa (surfatantes aniônicos) dirigem-se para o elétrodo carregado positivamente e os surfatantes anfotéricos migram como catiões ou aniões consoante o pH do meio. As diferentes mobilidades dos iões são influenciadas por diversas condições específicas como a temperatura, viscosidade do meio, e outras que permitem a separação de compostos numa amostra. (Heinig & Vogt, 1999)

Métodos Cromatográficos

A cromatografia é uma técnica de separação que permite separar, identificar e quantificar diversos componentes numa mistura. Este tipo de técnica começou a ser aplicado na determinação específica e individual de vários surfatantes. Embora haja diversos procedimentos aceites para a determinação de surfatantes aniônicos, nenhuma destas tem a combinação ótima de simplicidade, rapidez, especificidade e sensibilidade. A cromatografia em fase gasosa (GC), a cromatografia gasosa/ espectrometria de massa (GC-MS) e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) são técnicas muito sensíveis que permitem a identificação surfatantes, mas que requerem grandes tempos de preparação de amostra e não são suficientemente versáteis para aplicações de controlo. (Martínez-Barrachina, Alonso, Matia, Prats, & Valle, 1999)

Método Colorimétrico de MBAS

Inicialmente, a investigação de importantes propriedades físico-químicas das soluções diluídas de substâncias ativas de superfície, tais como adsorção nas interfaces sólidas, a taxa de migração através das fronteiras e os fenômenos de difusão, seria facilitada se houvesse um método rápido, preciso e flexível para analisar estas soluções. Apesar de se encontrar diversos métodos na literatura, não havia nenhum método que combinasse estas três características. Atendendo a essa necessidade, em 1945 foi desenvolvido um método que mostrou a insolubilidade do cloreto de azul-de-metileno em clorofórmio, e os alquilsulfatos e respectivos sais, que eram solúveis, podiam ser extraídos com clorofórmio quantitativamente a partir da solução aquosa. A base de um método colorimétrico de estimativa parte deste princípio. Este método também previa que a extração era inibida se a solução aquosa possuísse iguais quantidades de substâncias ativas aniônicas e catiônicas, condição que permitia determinar o ponto final de uma titulação de uma substância ativa aniônica com uma substância ativa catiônica.

O método desenvolvido baseava-se em adicionar a uma solução diluída contendo substâncias ativas aniônicas, uma pequena quantidade de uma solução ácida de azul-de-metileno. Essa mistura é agitada com clorofórmio sendo a cor azul é concentrada na camada de clorofórmio. De seguida é adicionada lentamente uma solução de brometo de cetilpiridínio verificando-se a transferência de cor da camada inferior de clorofórmio para a camada superior aquosa. Quando as duas camadas têm a mesma cor, o ponto de equivalência é determinado. Com mais uma adição de brometo de cetilpiridínio a camada inferior torna-se incolor. Este processo foi normalizado sendo facilmente utilizado e aplicado a uma vasta gama de substâncias. (Epton, 1947)

Mais tarde, em 1955 foi publicado um novo método aplicado à determinação de surfatantes aniônicos em águas residuais e que também se tornou aplicável na determinação de vestígios de surfatantes aniônicos em águas de rio, em águas para consumo humano e em águas de mar. Tal como os restantes, este baseava-se na extração com clorofórmio de um complexo de surfatante e azul-de-metileno, mas a extração é feita em meio alcalino. Este método não está sujeito a interferências de iões inorgânicos, permite uma melhor recuperação dos alquilbenzeno sulfonato de sódio frequentemente encontrado em águas residuais. (Longwell & Maniece, 1955)

Mais tarde, foi desenvolvida uma abordagem para a determinação de surfatantes aniônicos em água de rio e efluentes de ETAR, com recurso à automação utilizando um processo de extração com solvente em contínuo, com análise por injeção em fluxo. Também tal como os anteriores, o método baseia-se numa extração com clorofórmio do par iónico que reage com o azul-de-metileno. A separação das duas fases é conseguida por meio de um separador de fase da membrana e a deteção baseia-se na injeção de uma fase orgânica corada numa corrente de clorofórmio que passa no detetor. Este método revelou resultados concordantes com os resultados obtidos pelo método de azul-de-metileno em uso na época. (Valle, Alonso, Bartoli, & Marti, 1988)

Nos últimos anos, vários métodos têm sido propostos de formar a minimizar as possíveis interferências existentes nas diferentes matrizes

Atualmente, o método regulamentado na União Europeia (Diretiva 79/869/CEE – Anexo 5) e amplamente aceite para a análise de surfatantes aniônicos em amostras ambientais é o método Substâncias Ativas ao Azul-de-Metileno (MBAS), devido a sua alta sensibilidade e simplicidade.

Este método encontra-se normalizado segundo a ISO 7875-1:1996 e baseia-se na formação de um complexo entre o surfatante aniónico e uma substância corada denominada azul-de-metileno, conforme a figura seguinte:

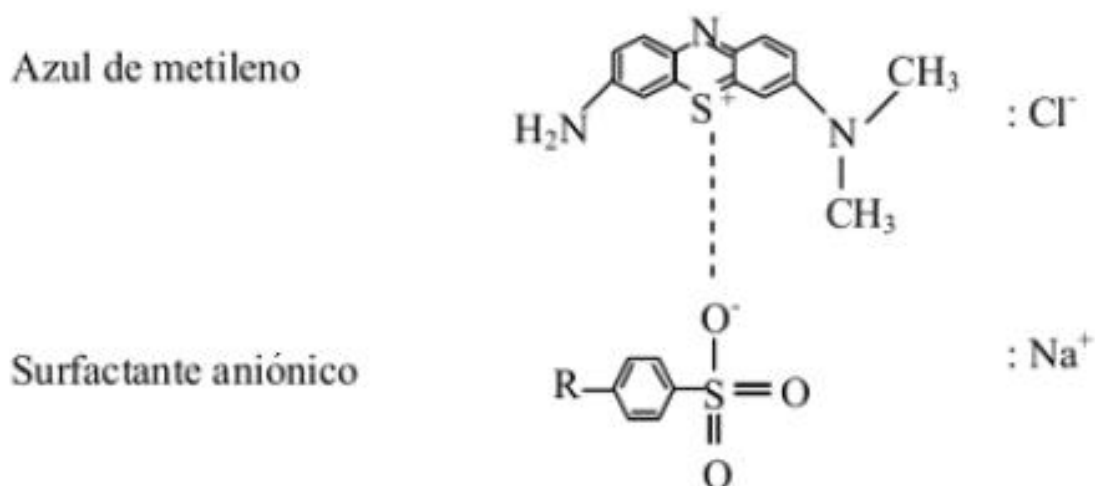


Figura 2.13 – Reação entre o azul-de-metileno e um surfatante aniónico (Morita & Santana, 2005)

O azul-de-metileno é um corante catiónico que é sensível a compostos aniônicos que contêm uma parte hidrofóbica na sua constituição. O complexo formado é removido através de extrações sucessivas com um solvente orgânico, usualmente clorofórmio em meio ácido e em presença de um excesso de azul-de-metileno. É feita uma lavagem também em meio ácido que permite a eliminação de interferências e por fim a intensidade da cor azul da fase orgânica é posteriormente analisada por espectrofotometria a 652 nm. (American Public Health Association, 2012)

Apesar de ser um método simples e preciso tem como desvantagens, o longo tempo de preparação da amostra e a necessidade de grandes quantidades de solvente que leva à produção de resíduos tóxicos.



3.

VALIDAÇÃO

Existem dois parâmetros de elevada importância que demonstram o bom desempenho de qualquer técnica analítica implementada num laboratório, que são qualidade das medidas instrumentais e a confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos. A validação de qualquer método é um dos passos a ter em conta quando se quer a implementação de um método, pois é através da validação que conseguimos garantir a aplicabilidade, fiabilidade para a qualidade assegurada e demonstração de competência técnica. Nesta fase são efetuados diversos ensaios que permitem definir indicadores e critérios para os mesmos, do bom desempenho das técnicas como é o caso da seletividade, curva de calibração, faixa de linearidade, sensibilidade do método, limites de deteção (LD) e quantificação (LQ), precisão, exatidão e robustez. A estimativa destes parâmetros pode variar de acordo com a técnica analítica empregue, ou com os guias de validação que seguimos. (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004)

Para que no geral todos os laboratórios sigam as mesmas orientações, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) redigiu um guia para validação de métodos analíticos que tem sido utilizado pela ISO. A norma internacional ISO/IEC 17025 é uma norma específica para laboratórios de ensaio e calibração, onde a validação é referenciada como um dos requisitos técnicos na qualidade assegurada pelos laboratórios. Também, as agências regulatórias dos Estados Unidos (FDA, *Food and Drug Agency*), Japão (MHLW, *Ministry of Health, Labour and Welfare*) e União Europeia (EMA, *European Medicine Agency*) passaram a organizar a Conferência Internacional sobre Harmonização (ICH, *International Conference on Harmonization*), para estabelecer padrões para os procedimentos de pesquisa e desenvolvimento de fármacos. Com o mesmo objetivo, a ICH elaborou um guia sobre validação de métodos que tem sido utilizado também em outras áreas de estudo que não apenas a farmacêutica. Na área de Química Ambiental, os métodos padrões para análise de contaminantes publicados pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA, *Environmental Protection Agency*) contêm orientações a respeito da validação destes métodos. (Ribeiro, Ferreira, Morano, Silva, & Schneider, 2008)

A validação de um método é um procedimento que requer um grande número de ensaios analíticos e cálculos estatísticos e um custo acrescido da técnica. Para tal existem no mercado *softwares*, como o *EffiValidation*, o *Method Validation Pack* da Agilent e o *Validation Manager*, que permitem estabelecer um bom procedimento de validação, para

que de uma forma rápida e com número representativo de ensaios assegurasse a qualidade das estimativas, minimizando o custo e potencial instrumental. (Ribeiro, Ferreira, Morano, Silva, & Schneider, 2008)

Para a validação do método de análise para a determinação de detergentes foi utilizado como base o “Guia Relacre n.º13 – Validação de métodos internos de ensaio em análise química”, que foi publicado no ano 2000 com o objetivo da uniformização de critérios utilizados para demonstrar que um método interno de ensaio, nas condições em que é praticado, tem as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida. Este documento estabelece linhas de orientação a seguir pelos Laboratórios Químicos em Portugal, que pratiquem métodos internos de ensaio.

3.1 Introdução

Tal como já foi referido um laboratório químico deverá reunir numa fase de validação os requisitos necessários para a obtenção de resultados de análises químicas confiáveis. Esta ideologia está expressa numa frase que traduz a política do NIST (*National Institute for Standards and Technology*) "Nenhum resultado é melhor que um mau resultado". (Guia Relacre N.º 3, 1996)

Os métodos de ensaio e/ou calibração que determinado laboratório realiza, incluindo métodos de amostragem, devem assegurar a satisfação das necessidades do cliente e que sejam apropriados à sua rotina. O laboratório deve recorrer a normas internacionais, regionais ou nacionais para estabelecer qual o método a utilizar, garantindo que segue a edição em vigor de cada norma, a menos que não seja adequado ou possível fazê-lo. Por vezes é necessário complementar com informação contida em outras literaturas válidas para garantir uma correta implementação do método. (NP EN ISO/IEC 17025, 2005) Um método de ensaio é um processo que está exposto à acumulação de erros (sistemáticos e/ou aleatórios), conduzindo de alguma forma, a resultados finais que não correspondem à realidade. De forma a garantir que os resultados finais e a qualidade dos mesmos são os pretendidos é necessário, através da validação, definir parâmetros e critérios para os métodos realizados pelo laboratório. (Guia Relacre N.º13, 2000)

Existe uma sequência de trabalho sugerida para o planejamento e execução da validação:

- Definir a aplicação, objetivo e âmbito do método;
- Definir os parâmetros de validação e critérios de aceitação;
- Verificar se as características de desempenho do equipamento estão compatíveis com o exigido pelo método em estudo;
- Qualificar os materiais, por exemplo, padrões e reagentes;
- Planejar os ensaios de validação;
- Elaborar um procedimento operacional para validação;
- Realizar os ensaios preliminares de validação;
- Ajustar os parâmetros do método e/ou critérios de aceitação, se necessário;
- Realizar ensaios completos de validação;
- Elaborar um procedimento operacional para execução do método.

Os ensaios e os resultados devem ser documentados e registrados. (DOQ- CGCRE-008, 2007)

Esta sequência pode se apresentar esquematicamente conforme a figura seguinte:

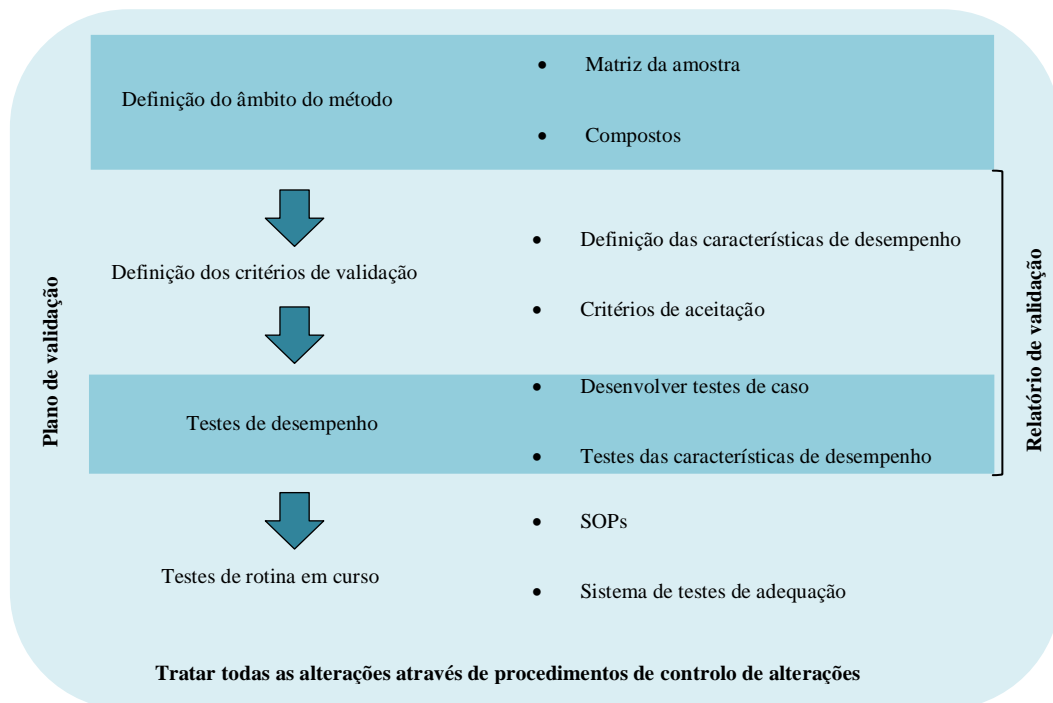


Figura 3.1 – Fases de validação
(Huber, 2010)

3.2 Avaliação indireta

Neste tipo de validação são determinados os parâmetros característicos e critérios de aceitação para o trabalho realizado em rotina.

3.2.1 Especificidade e seletividade

A especificidade e seletividade são parâmetros relacionados com a capacidade de um método de identificar e distinguir um analito em particular numa mistura complexa garantindo que o valor obtido corresponde somente ao analito a determinar sem interferência de outras substâncias.

De forma a avaliar a existência de interferências deve-se realizar um teste de recuperação. Para tal utiliza-se uma série de amostras, com igual matriz variando a concentração do analito introduzido juntamente com amostra, sendo essas concentrações bem conhecidas e deverão abranger toda a gama de trabalho.

Um método analítico pode ser considerado específico e seletivo quando na prática, e após a realização de testes de recuperação, se verificar que as taxas de recuperação são próximas de 100%, normalmente entre 80 e 120%. Em determinadas situações é possível que este intervalo seja mais alargado de acordo com as características do método e para outros esses intervalos podem até ser mais reduzidos. (Guia Relacre N.º13, 2000)

3.2.2 Quantificação

Na fase de validação é necessário determinar outros parâmetros de elevada importância como é o caso das curvas de calibração, gama de trabalho, limiares analíticos e sensibilidade.

3.2.2.1 Curvas de calibração

As curvas de calibração são a relação entre o sinal e a concentração ou uma quantidade de substância conhecida. Inicialmente, na fase de validação, estas curvas são efetuadas diariamente e posteriormente, com base no histórico adquirido, procede-se ao estudo da sua estabilidade face a critérios de aceitação entretanto definidos. Quando se utiliza o método dos mínimos quadrados, o eixo das ordenadas (y) representa a resposta instrumental do equipamento e o eixo das abcissas (x) representa sempre as concentrações dos padrões. Na fase de validação está também previsto que quando se recorre ao uso equipamento/*software* para efetuar cálculos, o laboratório deve evidenciar em que condições se obtêm resultados compatíveis. (DOQ- CGCRE-008, 2007)

Gama de trabalho

A gama de trabalho muitas vezes já se encontra definida em literatura reconhecida, sendo o seu estudo não obrigatório, mas se o laboratório o quiser efetuar pode recorrer ao teste de homogeneidade das variâncias quando envolve o traçado de curvas de calibração. Em métodos em que isso não acontece deve-se definir previamente a gama de trabalho tendo em conta os diversos fatores que poderão influenciar o trabalho, por exemplo, quantidade de amostra disponível.

Para a avaliação da gama de trabalho em métodos que utilizam modelos de calibração linear, são recomendados pela ISO 8466-1, dez pontos de calibração, não devendo ser em número inferior a cinco, distribuindo-se de igual modo na gama de concentrações. O primeiro e o último padrão são analisados em 10 réplicas independentes. (Guia Relacre N.º13, 2000; Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004; Ribeiro, Ferreira, Morano, Silva, & Schneider, 2008)

Teste homogeneidade de variâncias

Determinam-se as variâncias associadas ao primeiro e último padrão (S_1^2 e S_{10}^2) do seguinte modo:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (\text{Eq.3.1})$$

onde:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i} \quad (\text{Eq.3.2})$$

para $i=1$ e $i=10$.

Sendo:

i – o número do padrão (neste caso i vai de 1 a 10)

j – o número de repetições efetuadas para cada padrão

As variâncias são testadas para examinar se existem diferenças significativas entre elas, nos limites da gama de trabalho efetuando o cálculo do valor teste PG, ou também conhecido por teste F:

$$PG = \frac{S_{10}^2}{S_1^2}, \text{ se } S_{10}^2 > S_1^2 \quad (\text{Eq.3.3})$$

$$PG = \frac{S_1^2}{S_{10}^2}, \text{ se } S_1^2 > S_{10}^2 \quad (\text{Eq.3.4})$$

Compara-se este valor de PG com o valor tabelado da distribuição F de Snedecor/Fisher, para $n-1$ graus de liberdade:

- Se $PG \leq F$: diferenças de variâncias não são significativas e a gama de trabalho está bem ajustada;
- Se $PG > F$: diferenças de variâncias são significativas e a gama de trabalho deve ser reduzida até que a diferença entre as variâncias relativas ao 1º e último padrão permitam obter $PG \leq F$.

Linearidade

A linearidade é a capacidade um método analítico tem para fornecer resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, numa dada faixa de concentração e é obtida por padronização interna ou externa, representada por uma expressão matemática usada para o cálculo da concentração do analito de uma amostra real. (DOQ- CGCRE-008, 2007)

O estudo da linearidade pode ser efetuado através de um modelo estatístico, a partir de um conjunto de pares ordenados, calcula-se a função de calibração linear e a função de calibração não linear, bem como os respectivos desvios-padrão residuais, $S_{y/x}$ e S_{y^2} .

A diferença das variâncias (DS^2) é calculada pela equação seguinte:

$$DS^2 = (N - 2) \cdot S_{y/x}^2 - (N - 3) \cdot S_{y^2}^2 \quad (\text{Eq.3.5})$$

em que N é o número de padrões de calibração.

Calcula-se o valor teste, PG:

$$PG = \frac{DS^2}{S_{y^2}^2} \quad (\text{Eq.3.6})$$

Compara-se este valor de PG com o valor tabelado da distribuição F de Snedecor/Fisher:

- Se $PG \leq F$: a função de calibração é linear;
- Se $PG > F$: a função de calibração é não linear.

No caso de $PG > F$, deve-se avaliar a possibilidade de reduzir a gama de trabalho.

Também é possível fazê-lo através de uma representação gráfica da função juntamente com o cálculo e análise do coeficiente de correlação, que frequentemente é utilizado para indicar se a curva pode ser considerada como modelo matemático. O fato de este fator representar uma boa correlação, não indica a existência real de linearidade (Guia Relacre N.º13, 2000)

Bandas de dispersão e intervalos de confiança

A precisão da estimativa da concentração da amostra depende do erro da medição da amostra e do intervalo de confiança da curva de calibração para o valor da concentração da amostra, que está relacionada com a incerteza associada aos valores estimados de **a** e **b**.

A partir das expressões utilizadas para o cálculo de **a** e **b** é possível calcular-se as variâncias desses parâmetros e estimar \hat{y} do “verdadeiro” **y**.

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Eq.3.7})$$

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x} \quad (\text{Eq.3.8})$$

Sendo:

x_i – Valores individuais de concentração

y_i – Valores individuais de sinal instrumental

\bar{x} – Média de valores de x (concentração dos padrões utilizados)

\bar{y} – Média de valores de y (sinal instrumental)

$$\hat{y} = \bar{y} + b (x_i - \bar{x}) \quad (\text{Eq.3.9})$$

Como \bar{y} e **b** não estão correlacionados, $s_{\hat{y}}^2$ pode ser calculado como

$$s_{\hat{y}}^2 = s_{\bar{y}}^2 + (x_i - \bar{x})^2 s_b^2 \quad (\text{Eq.3.10})$$

O parâmetro **b** também pode ser calculado como

$$b = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x}) y_i}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Eq.3.11})$$

Como x_i são constantes vem

$$s_b^2 = \frac{s_{y/x}^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Eq.3.12})$$

e $s_{\hat{y}}^2$ será

$$s_{\hat{y}}^2 = \frac{s_{y/x}^2}{n} + (x_i - \bar{x})^2 \frac{s_{y/x}^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Eq.3.13})$$

ou

$$s_{\hat{y}}^2 = s_{y/x}^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right) \quad (\text{Eq.3.14})$$

Também se pode calcular

$$s_a^2 = s_{y/x}^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right) \quad (\text{Eq.3.15})$$

Os intervalos de confiança de 95% podem ser determinados.

$$\beta: b \pm t_{n-2}^{0,05} s_b \quad (\text{Eq.3.16})$$

$$\alpha: a \pm t_{n-2}^{0,05} s_a \quad (\text{Eq.3.17})$$

$$y: \hat{y} \pm t_{n-2}^{0,05} s_{\hat{y}} \quad (\text{Eq.3.18})$$

$$s_{y/x}^2 = \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2} \quad (\text{Eq.3.19})$$

$s_{y/x}^2$ é a variância dos valores de y em relação à linha reta. Existem $N-2$ graus de liberdade, uma vez que foram utilizados 2 graus de liberdade para a determinação dos parâmetros da linha reta.

$s_{y/x}^2$ pode ser calculada utilizando a seguinte fórmula

$$(N - 2) \cdot s_{y/x}^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N} - \frac{[\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i / N]^2}{\sum x_i^2 - [(\sum x_i)^2 / N]} \quad (\text{Eq.3.20})$$

ou

$$(N - 2) \cdot s_{y/x}^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N} - b \left(\sum x_i y_i - \frac{(\sum x_i)(\sum y_i)}{N} \right) \quad (\text{Eq.3.21})$$

Assim para x_0 , os limites de confiança de 95% para o verdadeiro valor médio de y em um dado valor de x será

$$a + bx_0 \pm t_{N-2}^{0,05} \left[\left(\frac{1}{N} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right) s_{y/x}^2 \right]^{1/2} \quad (\text{Eq.3.22})$$

Este é o intervalo de confiança da verdadeira linha de regressão, às vezes chamada de região de trabalho. As curvas são hipérbolas. A banda de confiança em torno da curva de calibração depende da conceção experimental dos pontos de calibração ao longo do intervalo de calibração. Os termos mais importantes que afetam a largura da banda de confiança são $(x_0 - \bar{x})^2$ e $\sum(x_i - \bar{x})^2$. Verifica-se através da equação que define s_y^2 , que o valor previsto de y em x_0 é um mínimo quando $x_0 = \bar{x}$, e x_0 aumenta à medida que se afasta de \bar{x} . Isto significa que quanto maior for a distância entre x_0 e \bar{x} , maior será o erro quando se obtém o valor médio de y em x a partir da linha de regressão. Os termos $\sum(x_i - \bar{x})^2$ dependem da distribuição da x_i em relação a \bar{x} . Para os pontos extremos situados ao longo do eixo x possuem uma largura da banda menor mas uma estimativa de b mais precisa. Teoricamente, o erro mais pequeno verifica-se quando se obtém um número idêntico para valores altos e baixos de x , em ambos os extremos da gama de calibração, sendo este tipo de distribuição designado por "duas nuvens", conforme é visível na figura seguinte:

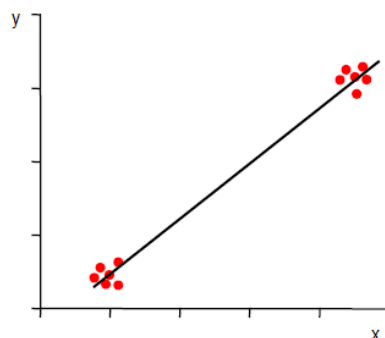


Figura 3.2 – Curva de calibração teoricamente com o menor erro (Barwick, 2003)

No entanto, nesse caso, não é garantido que a linha reta descreve a relação verdadeira, uma vez que não existe indicação de que se tenha obtido uma falta de ajuste. No trabalho analítico, a correção do modelo linear nem sempre é evidente *a priori* e os pontos de calibração normalmente são uniformemente espaçados ao longo do intervalo de calibração.

Para uma futura observação individual $y_0 = a + bx_0$, obtém-se

$$y_0 \pm t_{n-2}^{0,05} \left[\left(1 + \frac{1}{N} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right) s_{y/x}^2 \right]^{1/2} \quad (\text{Eq.3.23})$$

Este intervalo de confiança é muitas vezes chamado a banda de dispersão.

Conhecendo o intervalo de confiança em torno da linha de calibração também é possível o cálculo da banda de confiança em torno da concentração prevista x_s de uma amostra desconhecida.

$$x_s \pm t_{n-2}^{0,05} \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{N} + \frac{(y_s - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right) \frac{s_{y/x}^2}{b^2} \right]^{1/2} \quad (\text{Eq.3.24})$$

onde m é o número de medições repetidas y_s para a mesma amostra com concentração desconhecida x_s . A faixa de confiança em torno da concentração prevista também pode ser estimada graficamente. (Massart, Vandeginste, Deming, Michotte, & Kaufman, 1990)

3.2.2.2 Limiares analíticos

Para a determinação dos limiares analíticos existem diversas abordagens, sendo que algumas se encontram recomendadas na bibliografia internacional e que se resumem de seguida. Estes deverão ser avaliados e atualizados sempre que o laboratório considere necessário ou em situações específicas como uma alteração de equipamento, mudança de instalações entre outros.

Quando o traçado de uma curva de calibração é feito com escalas não lineares, como é o caso de gráficos semi-logarítmicos, os limiares analíticos deverão ser avaliados de forma diferente e caso a caso.

Limite de deteção (LD)

Em amostras com baixos níveis do analito ou de uma propriedade torna-se necessário conhecer qual o menor valor de concentração do analito ou da propriedade que o método consegue detetar, como por exemplo, análise de traços. O termo “limite de deteção” não é aceite universalmente, apesar de ser usado em alguns documentos setoriais. Em regra, o limite de deteção do equipamento (LDE) está definido como a concentração do analito que produz um sinal de três a cinco vezes a razão sinal/ruído do equipamento. O LD do método é definido como a concentração mínima de uma substância medida com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. A determinação do LD deverá ter em conta todos os tipos de amostras analisadas pelo laboratório, desde a água reagente (branco) até águas residuais, todas contendo o analito. O valor do LD poderá apresentar diferentes valores para um mesmo procedimento analítico em função do tipo da amostra a analisar. (DOQ- CGCRE-008, 2007; Guia Relacre N.º13, 2000)

Em termos quantitativos o limite de deteção é obtido por:

a) Caso geral

$$LD = x_0 + K \cdot \sigma_o \quad (\text{Eq.3.25})$$

em que :

- x_0 é a média aritmética do teor medido de uma série de brancos ou padrões vestígio (entre 10 e 20 ensaios), preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho, isto é, reproduzindo o mais possível a situação de rotina;
- σ_0 representa o desvio padrão associado a x_0 .

Se a lei de probabilidade de x_0 é suficientemente conhecida e partindo do princípio que é gaussiana (distribuição normal de erros) então toma-se o valor de $K \cong 3,3$ para um nível de confiança de cerca de 99,7%.

Assim,

$$LD \cong x_0 + 3,3 \cdot \sigma_0 \quad (\text{Eq.3.26})$$

b) Caso em que o método envolve a utilização de uma calibração linear

Neste caso ter-se-á:

$$LD = \frac{3,3 \cdot S_{y/x}}{b} \quad (\text{Eq.3.27})$$

em que:

- $S_{y/x}$ é o desvio padrão residual da curva de calibração (ver método dos mínimos quadrados)
- b é o declive da mesma.

Inicialmente, na validação de um método analítico é suficiente fornecer uma indicação do intervalo de deteção do analito, por exemplo, “Branco + 3s” ou “0 + 3s”

Limite de quantificação (LQ)

O LQ corresponde à concentração a partir da qual é possível quantificar o analito dentro dos limites de exatidão e precisão do método (erro relativo em relação ao padrão vestígio e coeficiente de variação, respetivamente). Em rotina corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco). A determinação do LQ poderá ser efetuada através da passagem, em condições de precisão intermédia, de uma série de padrões internos, cuja concentração é próxima ou igual ao LQ. Este valor, após ter sido determinado, deve ser testado para evidenciar se a exatidão e precisão são adequadas, isto porque quanto menor a for a concentração do LQ menos precisão teremos para valores próximos do mesmo. Em métodos onde se deseja mais precisão em torno do LQ deve-se optar por valores de concentração maiores. (DOQ- CGCRE-008, 2007; Guia Relacre N.º13, 2000)

Quantitativamente, o LQ é determinado por:

a) Caso geral

$$LQ = x_0 + 10 \sigma_0 \quad (\text{Eq.3.28})$$

em que:

- x_0 é a média aritmética do teor medido de uma série de brancos (entre 10 e 20 ensaios), preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho, isto é, reproduzindo o mais possível a situação de rotina;
- σ_0 representa o desvio padrão associado a x_0 .

b) Caso do padrão vestígio ou branco fortificado

Tal como já foi referido anteriormente, para a estimativa do LQ recorre-se a um conjunto de padrões vestígio ou brancos fortificados, independentes, testados em condições de precisão intermédia, sujeitos a estudos de exatidão e precisão. Aceite-se como estimativa do LQ, a concentração utilizada, desde que os parâmetros antes citados revelem níveis aceitáveis, em regra valores cujo desvio é inferior a 10%.

c) Caso em que o método envolve a utilização de uma calibração linear

$$LQ = \frac{[10 \cdot S_{y/x}]}{b} \quad (\text{Eq.3.29})$$

em que :

- $S_{y/x}$ é o desvio padrão residual da curva de calibração
- b é o declive da mesma.

Este limite é utilizado frequente e preferencialmente nos relatórios de ensaio, devendo ser identificado e quantificado de forma clara. (Guia Relacre N.º13, 2000)

3.2.2.3 Sensibilidade

A sensibilidade de um método corresponde ao declive da curva de calibração que relaciona os resultados y obtidos com a concentração ou quantidade de componente x a determinar. Pode ser definida como o quociente entre o acréscimo do valor lido ΔL e a variação da concentração ΔC correspondente aquele acréscimo.

$$Sensib. = \frac{\Delta L}{\Delta C} \quad (\text{Eq.3.30})$$

A sensibilidade apresenta um valor constante ao longo de toda a gama de trabalho e igual ao declive dessa curva de calibração se essa for definida por um modelo linear. No caso de ser definida por uma função quadrática (polinómio de 2º grau do tipo $y = c \cdot x^2 + d \cdot x + e$), a sensibilidade será dada por $y = 2 \cdot c \cdot x + d$ nesse ponto de concentração, ou seja, a derivada do polinómio. (DOQ- CGCRE-008, 2007; Guia Relacre N.º13, 2000)

3.2.3 Precisão

A precisão é um termo geral que pretende avaliar a dispersão de resultados em redor de um valor médio, sendo o seu valor numérico determinado pelo desvio padrão relativo (DPR) ou também conhecido como coeficiente de variação (CV), conforme a expressão seguinte:

$$DPR = \frac{100 \cdot s}{\bar{x}} \quad (\text{Eq.3.31})$$

Onde:

s – Desvio padrão

\bar{x} – Valor médio do número total de medidas, N , sendo x_i cada uma das medidas individuais

$$s = \left[\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{N - 1} \right]^{1/2} \quad (\text{Eq.3.32})$$

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{N} \quad (\text{Eq.3.33})$$

De forma a minimizar efeitos de matriz, o estudo da precisão deverá preferencialmente ser efetuado sobre amostras apesar de se pode efetuar entre ensaios independentes ou padrões, em condições definidas.

A precisão pode ser avaliada em três medidas, designadas por repetibilidade, precisão intermédia e reprodutibilidade. (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004; Ribeiro, Ferreira, Morano, Silva, & Schneider, 2008)

3.2.3.1 Repetibilidade

A repetibilidade representa a precisão dos resultados dentro do próprio laboratório envolvendo ensaios efetuados sobre uma mesma amostra, em condições tão estáveis quanto possível, tais como o mesmo laboratório, o mesmo analista, o mesmo equipamento, o mesmo tipo de reagentes e em curtos intervalos de tempo.

A repetibilidade pode ser determinada recorrendo a resultados de um ensaio interlaboratorial ou resultados do próprio laboratório. No primeiro caso, o número de

medições será $N \geq 2$ para cada valor de concentração enquanto para o segundo caso teremos $N \geq 10$ sobre uma mesma amostra ou padrões, em condições de repetibilidade. Nestas condições facilmente se determina o limite de repetibilidade (r) valor abaixo do qual se deve situar a amplitude em módulo de duas determinações, isto é, $|x_i - x_{i-1}| \leq r$. (DOQ- CGCRE-008, 2007; Guia Relacre N.º13, 2000)

O limite de repetibilidade é dado por:

$$r = t \cdot \sqrt{2} \cdot S_r \quad (\text{Eq.3.34})$$

Sendo,

$$S_r^2 = \frac{\sum_{w=1}^p [(n_{wi} - 1) \cdot S_{wi}^2]}{\sum_{w=1}^p (n_{wi} - 1)} \quad (\text{Eq.3.35})$$

S_r^2 – Variância de repetibilidade dos resultados considerados de cada laboratório

S_{wi}^2 – Variância dos resultados considerados de cada laboratório

$(n_{wi} - 1)$ – Graus de liberdade da série de análises

p – número de laboratórios participantes

Se considerarmos um nível de confiança de 95% o limite de repetibilidade é dado por:

$$r = 1,96 \cdot \sqrt{2} \cdot S_r \leftrightarrow r = 2,8 \cdot S_r \quad (\text{Eq.3.36})$$

Também a partir dos dados obtidos é possível determinar o Coeficiente de Variação de Repetibilidade (CV_r) por divisão do desvio padrão de repetibilidade pela média dos valores considerados (Guia Relacre N.º13, 2000)

$$CV_r = \frac{S_r}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{Eq.3.37})$$

3.2.3.2 Precisão intermédia

A precisão intermédia é realizada tendo em conta a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes. Este parâmetro permite avaliar o impacto das alterações que poderão ocorrer no dia-a-dia do laboratório, tais como, a realização do ensaio por diferentes analistas, em diferentes equipamentos, diferentes épocas e avaliar o efeito com/sem verificação da calibração. A avaliação da precisão intermédia deve-se variar um fator apenas para se efetuar o estudo evitando a variação de mais do que um fator em simultâneo. (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004)

A precisão intermédia é o parâmetro que permite uma representação mais significativa da variabilidade dos resultados num laboratório e em regra para a sua determinação são realizadas N medições em replicado, duplicado ou em ensaio único, sobre a amostra, nas condições pré-definidas para posterior tratamento da forma que o laboratório achar mais adequada, que irá depender do ensaio e do tipo de aplicação do estudo da precisão intermédia.

As formas mais usuais de determinar e controlar a precisão intermédia são:

- Cartas de Controlo de Amplitudes, que poderão ser aplicadas, entre outras, para réplicas, para duplicados de amostra e para padrões estáveis ao longo do tempo, segundo a ISO 5725-6 e a ISO 8258;
- Por cálculo do desvio padrão de precisão intermédia, de acordo com a ISO 5725-3. Neste caso, a determinação da precisão intermédia é feita através da recolha de n valores de m ensaios de amostras ou padrões.

$$S_{i(\cdot)} = \sqrt{\frac{1}{n(m-1)} \sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^m (y_{jk} - \bar{y}_j)^2} \quad (\text{Eq.3.38})$$

Sendo:

$S_{i(\)}$ – desvio padrão de precisão intermédia (onde os símbolos relativos às condições intermédias de precisão podem aparecer entre parêntesis);

n – nº de amostras ensaiadas;

m – nº ensaios efetuados por amostra;

j – nº da amostra (que vai de 1 a n amostras);

k – nº do resultado obtido para a amostra j (que vai de 1 a N);

y_{jk} – resultado individual (k) para a amostra j de 1 a n ;

\bar{y}_j – representa a média aritmética dos resultados da amostra j de 1 a n .

(DOQ- CGCRE-008, 2007; Guia Relacre N.º13, 2000)

3.2.3.3 Reprodutibilidade

O objetivo da reprodutibilidade é verificar a homogeneidade de resultados quando uma mesma amostra é realizada por um mesmo método mas variando as condições de medição. A sua determinação é obtida pela realização de ensaios interlaboratoriais (EIL), onde vários fatores podem influenciar este parâmetro de desempenho, incluindo diferenças de temperatura ambiente e humidade, equipamento com características diferentes, reagentes de diferentes fornecedores ou diferentes lotes e operadores com diferentes experiências e rigor. (Huber, 2010)

3.2.4 Exatidão

Este parâmetro pode ser determinado através de Materiais de Referência Certificados (MRC), Ensaios Interlaboratoriais (EIL) ou através de Testes comparativos, processos de avaliação direta que se encontram descritos no ponto 3.3.

3.2.5 Robustez

A robustez de um método de ensaio permite avaliar a capacidade que esse possui quando sujeito a pequenas variações (por exemplo, de temperatura, concentração do analito, ou outros) que possam ocorrer quando está a ser executado, sem que a sua exatidão e precisão sejam afetadas, logo quanto maior for a robustez de um método, maior será a sua precisão. Este parâmetro só poderá ser avaliado numa fase final da validação do método.

O teste de *Youden* é um teste simples que permite não só avaliar a robustez do método, assim como o tipo influência (por excesso ou por defeito) de cada uma das variações nos resultados finais. Para a realização deste teste são necessários ensaios em replicado sobre uma amostra (normalmente até oito, pois acima deste número a análise da robustez torna-se difícil), realizados segundo um plano de controlo de fatores (até um máximo de sete), suscetíveis de influenciarem o processo. (Guia Relacre N.º13, 2000; Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004)

3.3 Avaliação direta

A avaliação direta consiste em estudos comparativos entre os resultados obtidos pelo método do laboratório e outros métodos pré-estabelecidos. Através da avaliação direta é possível determinar a exatidão de um determinado método de ensaio.

A exatidão representa a proximidade entre o valor medido e o valor de referência aceite como verdadeiro e relacionam-se com o erro absoluto de uma medida, implicando uma combinação de componentes de erros aleatórios e componentes de erros sistemáticos. (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004)

Os processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de uma metodologia são, entre outros, os seguintes:

- Materiais de Referência Certificados;
- Ensaio Interlaboratoriais;
- Comparação de métodos.

3.3.1 Materiais de Referência Certificados (MRC)

Os MRC são uma ferramenta importante na validação de um método e sempre que possível, o laboratório deverá utilizá-los. Estes materiais possuem um valor de concentração (ou outra grandeza) para cada parâmetro e uma incerteza associada, sendo que, em alguns casos como nos MRC multi-componente, podem não apresentar valor de incerteza, e são sempre acompanhados do respectivo certificado. Os MRC são fornecidos por um organismo reconhecido e credível, como exemplo:

- IRMM – *Institute for Reference Materials and Measurements*;
- NIST - *National Institute of Standards and Technology*;
- US *Geological Survey* dos Estados Unidos da América;
- US *Environmental Protection Agency* dos Estados Unidos da América;
- *National Research Council* do Canadá;
- Agência Internacional de Energia Atômica. (Ribani et al., 2004)

Para avaliar a exatidão entre os valores obtidos na análise de um MRC e o valor apresentado no certificado, o laboratório pode recorrer a vários critérios tais como o erro relativo, teste de hipóteses, *z-Score* ou o erro normalizado. No caso do valor obtido não se encontrar dentro do intervalo de incerteza indicado no certificado, o laboratório deve efetuar um plano de ações corretivas por forma a detetar as causas desse desvio e tentar eliminá-las ou aceitá-las. (DOQ- CGCRE-008, 2007; Guia Relacre N.º13, 2000)

3.3.2 Ensaio Interlaboratoriais (EIL)

Outra forma de avaliar a exatidão de um método é através dos EIL, que são diferentes de acordo com o objetivo a que se destinam.

- Ensaio Interlaboratorial de Aptidão ou Competência que se destina a avaliar o desempenho dos laboratórios participantes, deve estar rastreado a um MRC e os laboratórios são livres para utilizarem o método que entenderem por forma a evidenciar a exatidão e precisão dos seus resultados. Em muitos casos este tipo de EIL é uma condição imposta para a acreditação do laboratório;

- Ensaio Interlaboratorial de Normalização é apenas permitida a utilização exclusiva de um método, sendo este tipo de EIL adequados para estudos de reprodutibilidade e repetibilidade do mesmo, demonstrando em simultâneo que tem uma precisão compatível com a de outros laboratórios;

- Ensaio Interlaboratorial Comparativo é permitido a utilização de mais do que um método de ensaio, mas executados por um mesmo protocolo para comparação de resultados;

- Ensaio Interlaboratorial de Consenso ou Conformidade visa a determinação de propriedades de um ou mais materiais por vários laboratórios, que futuramente poderão ser utilizados em EIL ou para controlo de qualidade;

- Ensaio Interlaboratorial de Certificação vários laboratórios realizam ensaios a um material candidato a MRC, por métodos adequados, por forma a estabelecer valores certificados e respetivas incertezas para as características do material ensaiado.

Após uma análise cuidada dos resultados obtidos pelo laboratório nos EIL é possível a realização de um plano de ações corretivas, por forma a manter ou melhorar o desempenho do laboratório. (Guia Relacre N.º 7, 1996; Guia Relacre N.º13, 2000)

3.3.3 Comparação de métodos

A comparação de métodos permite avaliar a proximidade entre os resultados obtidos pelo método em desenvolvimento e os resultados obtidos a partir de um método tomado como referência. A comparação baseia-se na realização de ensaios em replicado, utilizando os dois métodos de ensaio, em separado sobre as mesmas amostras, considerando apenas uma gama restrita de concentrações ou em toda gama em que se pretende validar o método. (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004)

A exatidão entre os dois métodos pode ser determinada de várias formas. As apresentadas de seguida encontram-se disponíveis no *software* como a folha de cálculo “Microsoft Excel” que permite o seu cálculo facilmente:

- Teste de hipótese: teste t das médias;
- Teste de hipótese: teste t das diferenças (amostras emparelhadas);
- Teste da regressão linear entre dois métodos. (Guia Relacre N.º13, 2000)

3.4 Incerteza

Todos os estudos realizados ao longo do processo de validação do método produzem dados que podem ser aplicados na estimativa da incerteza da medição associada aos resultados do método em rotina. Na realidade um resultado pode estar afetado por várias fontes de incerteza, por exemplo, amostragem, condições de armazenamento, efeitos instrumentais, pureza dos reagentes, estequiometria pressuposta, condições de medição efeitos da amostra, correções do branco, efeitos do operador, entre outros. (EURACHEM/CITAC, 2012)

Existem guias e normas (OGC007 da Relacre, JCGM 100:2008, Guia Eurachem e outros) que descrevem as várias formas de quantificar a incerteza da medição. As abordagens mais usuais são:

- Abordagem “passo a passo”, “componente a componente”, subanalítica ou, na língua inglesa, abordagem “bottom-up”;
- Abordagem baseada em informação interlaboratorial ou supralaboratorial;
- Abordagem baseada em dados da validação e/ou controlo da qualidade do método analítico recolhidos em ambiente intralaboratorial ou supra-analítica.

Qualquer uma destas abordagens é válida, ou até outras, desde que demonstrem que são tecnicamente válidas e aplicáveis aos métodos em estudo. A escolha da mesma terá de ter em conta a informação e recursos disponíveis, bem como da dimensão necessária da estimativa da incerteza tendo em conta o objetivo do ensaio.

3.4.1 Abordagem “passo a passo”

Este tipo de metodologia divide-se nas seguintes etapas a aplicar sequencialmente:

- Especificar a mensuranda e identificar as possíveis fontes de incerteza;
- Quantificar as variáveis de entrada;
- Quantificar a incerteza padrão associada a todas as fontes de incerteza identificadas;
- Identificar e quantificar correlações entre variáveis;
- Calcular o resultado da mensuranda em função das variáveis de entrada;
- Calcular a incerteza combinada;
- Calcular a incerteza expandida;
- Expressar o resultado com incerteza expandida.

Neste tipo de abordagem deve-se ter em conta várias operações com incerteza associada, tais como, a pesagem, medição de um volume, diluição de uma solução, medições físicas, métodos de ensaio de leitura direta em equipamentos ou resultados obtidos por métodos instrumentais de análise.

3.4.2 Abordagem baseada em informação interlaboratorial ou supralaboratorial

Recorrendo aos resultados de EIL é possível estimar a incerteza associada aos resultados reportados ao laboratório. A aplicação desta abordagem pode ser dividida nas etapas descritas para a aplicação da abordagem “passo a passo”. Por vezes não é necessária a combinação dos resultados obtidos nos EIL com outras fontes de incerteza e, portanto, existem etapas que são substituídas pela quantificação da incerteza padrão estimada com base nos dados desses ensaios, como é o caso da etapa em que se quantifica a incerteza padrão associada a todas as fontes de incerteza identificadas, a etapa de identificação e quantificação de correlações entre variáveis e o cálculo da incerteza combinada.

Existem três formas de efetuar esta abordagem:

- Através do desvio padrão de reprodutibilidade do método analítico, previamente definido em norma de ensaio, ou obtido através de ensaio interlaboratorial;
- Recorrendo ao desvio padrão de resultados de participantes em ensaio interlaboratorial multi-métodos;
- Utilizando a dispersão das diferenças entre valores de referência e resultados do laboratório, em ensaios interlaboratoriais.

3.4.3 Abordagem baseada em dados da validação e/ou controlo da qualidade do método analítico

Esta abordagem consiste na combinação das incertezas associadas à precisão e exatidão do método, com recurso a dados de validação e/ou do controlo interno da qualidade do método estimados em ambiente intralaboratorial.

Aplica uma expressão multiplicativa, em que as componentes de incerteza são combinadas como componentes independentes. Em caso particulares, como componentes de uma expressão aditiva dependendo do facto de se considerar numa gama variada ou estreita de concentrações, respetivamente.

Tal como as anteriores, também a esta abordagem pode ser aplicada as etapas existentes na abordagem “passo a passo”, em que as fontes de incerteza individuais são as associadas à precisão, exatidão e às fontes de incerteza mantidas constantes na sequência do estudo da precisão e exatidão do método, sendo que estas últimas normalmente são desprezáveis. (EURACHEM/CITAC, 2012; OGC007, 2007)



4.

PROCEDIMIENTO DE
ANÁLISE

Um método de ensaio quando é implementado deverá ser descrito e caracterizado documentalmente o mais detalhado possível, de modo que qualquer pessoa com preparação adequada o possa executar. A descrição e caracterização do método deverão seguir os referenciais normativos existentes, sendo que o Laboratório seguiu, para o método MBAS em estudo, o procedimento descrito no SMEWW enquadrado com a norma NP EN ISO/IEC 17025 pela qual se encontra acreditado.

No âmbito do desenvolvimento desta tese revelou-se necessário a introdução de algumas modificações para uma melhor compreensão e objetividade da técnica existente (Anexo 6) originando numa nova técnica (Anexo 7). Essas modificações ficam como sugestão ao laboratório e resumem-se de seguida:

- Uma modificação que se revelou necessária foi a introdução de um índice para uma localização mais facilitada dos pontos de interesse;
- Uma das inovações sugeridas é a numeração dos elementos descritivos do método, tal como as normas, guias ou qualquer documento de carácter orientativo é numerado de forma a facilitar a identificação dos mesmos;
- Um fator que também foi tido em conta foi a escrita da técnica, que foi feita de forma clara, simples e objetiva para o técnico que executa o ensaio ou qualquer pessoa que a necessite de consultar;
- A segurança dos técnicos é uma das prioridades em qualquer laboratório, para tal foi adicionado um elemento descritivo com a identificação dos perigos dos reagentes manuseados na preparação e durante o ensaio. A identificação foi efetuada de acordo com o Regulamento (CE) 1272/2008 [EU-GHS/CLP];
- De igual importância, o EPI obrigatório e facultativo foi acrescentado no novo procedimento de análise, para que qualquer técnico esteja sensibilizado para os eventuais perigos a que possa estar sujeito;
- Outra inovação introduzida foi a escrita do documento contemplando uma margem com anotações importantes ou de carácter informativo para quem o consulta.

Com estas alterações pretende-se uma melhor ligação entre a execução da técnica e a sua validação segundo os normativos vigentes.

Para uma melhor compreensão dos campos existentes, a figura seguinte ilustra uma página exemplar do procedimento de análise elaborado:

The diagram shows a page from a laboratory procedure manual with several annotated fields and sections:

- Top Left:** Logo of SMAS SINTRA (Serviços Municipais de Água e Saneamento de Sintra) and the text "Laboratório de Análise de Águas".
- Top Center:** "Procedimento de Análise" and "Determinação de Detergentes (Surfatantes Aniônicos) como substâncias ativas ao azul-de-metileno (MBAS)".
- Top Right:** "Pág. 3/10", "Ed. XX", and "Rev. XX".
- Section 5.1:** "Arranque do Aparelho". Text: "Iniciar o arranque do aparelho de acordo com o indicado no procedimento auxiliar PA₁₉19. O espectrofotómetro deve ser ligado com suficiente antecuidância para garantir a sua estabilidade. As células devem estar bem limpas com clorofórmio antes e depois das medições. A linha de base do aparelho deve ser estabelecida com clorofórmio na célula de leitura."
- Section 5.2:** "Preparação da Reta de Calibração". Text: "Preparar os padrões para a construção da curva de calibração colocando 100 ml de água desionizada diretamente na ampola de decantação, à qual se adiciona o volume de padrão, em ml, consoante a tabela abaixo:"
- Table:**

Volume da solução padrão LAS de 10 mg/L	Quantidade de LAS (µg)
0	0
1	10
3	30
5	50
10	100
15	150
20	200
- Section 5.3:** "Padrões de controlo a utilizar para a validação da curva de calibração". Text: "Preparar uma solução padrão de controlo a partir de material comercial de lote e/ou marca diferente da utilizada para efetuar a calibração, de acordo com o definido no PA₁₈18. NOTA: Todas as soluções padrão devem ser agitadas com muito cuidado para evitar a formação de espuma e garantir uma distribuição homogénea do surfatante em toda a solução."
- Section 5.4:** "Toma para ensaio e determinação". Text: "Amostras de água de consumo – 250 ml. Amostras de águas residuais – 100 ml de amostra (com ou sem diluição)".
- Section 5.5:** "Extração". Text: "Numa ampola de decantação de 500 ml junta-se à amostra/padrão 2 gotas de solução indicadora de fenolftaleína e alcaliniza-se a amostra com adição, gota a gota, de NaOH 1N, até ao aparecimento da cor rosa. De seguida decora-se a solução rosada com adição, gota a gota, de H₂SO₄ 1 N. Adiciona-se 10 ml de clorofórmio, 25 ml do reagente azul-de-metileno e 5 ml de álcool isopropílico (propanol-2). Este último é adicionado para eliminar emulsões que possam aparecer."
- Right Margin:** Notes: "PA₁₉19 – Instruções para o funcionamento do espectrofotómetro.", "O clorofórmio a usar durante o ensaio deverá ser preferencialmente do mesmo lote.", "PAFO18 – Controlo de Qualidade Interno – Espectrofotometria – Cor, Sulfatos e Detergentes.", "Na manipulação das águas residuais deverão ser usadas luvas e máscara.", "Na manipulação das soluções de NaOH e H₂SO₄ deverão ser preferencialmente usados óculos de proteção."
- Bottom Table:**

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
XX	XX	XX-XX-XXXX

Annotations with arrows point to these elements:

- "Símbolo do Laboratório" points to the logo.
- "Indicação do nome da análise descrita no procedimento" points to the title.
- "Indicação do número da página atual/total de páginas" points to "Pág. 3/10".
- "Indicação da edição e revisão em vigor" points to "Ed. XX" and "Rev. XX".
- "Indicação do elemento descritivo respetivamente numerado" points to the section numbers (5.1, 5.2, etc.).
- "Margem para escrita de anotações importantes e/ou relevantes" points to the right margin notes.
- "Indicação de quem elaborou o documento" points to the "Elaborado" field in the bottom table.
- "Indicação de quem aprovou o documento" points to the "Aprovado" field in the bottom table.
- "Data em que o documento entra em vigor" points to the "Entrada em Vigor" field in the bottom table.

Figura 4.1 – Página de exemplificação da construção do novo procedimento de análise

A utilização desta técnica permite a obtenção de resultados para diferentes amostras analisadas no Laboratório provenientes de clientes internos (outras divisões/departamentos dos SMAS de Sintra) e clientes externos. Em qualquer um dos casos, o resultado é enviado aos mesmos num relatório de ensaio (Anexo 8), onde para além dos dados do cliente também os dados referentes à amostra (tipo de amostra, data da colheita, tipo de amostragem e outros) se encontram indicados. No relatório existe a indicação do resultado, as unidades em que são expressos e também os valores limites (Valor Máximo Admissível e Valor Máximo Recomendado) que permitem avaliar se a amostra cumpre ou não a legislação em vigor.



5.
RESULTADOS

5.1 Validação indireta

Para a implementação da determinação de surfatantes aniónicos pelo método MBAS, o Laboratório efetuou alguma pesquisa bibliográfica inicial que permitiu o desenvolvimento do procedimento de análise, como já foi visto anteriormente, e avaliou a sua capacidade para a respetiva implementação.

Para tal utilizou-se um espectrofotómetro UV-Vis de feixe duplo *Thermo Scientific Evolution 300*, cujo princípio de funcionamento se baseia em passar um feixe de luz através da amostra e medir a intensidade da luz que chega ao detetor por comparação com uma solução de referência, que no caso deste trabalho é o clorofórmio. Para o correto manuseamento do equipamento, realização da análise e para guardar os respetivos dados da mesma existe um procedimento auxiliar interno do Laboratório de Águas do SMAS, Sintra (PA_{FQ}19, Ed01Rev00 - Instruções de funcionamento espectrofotómetro) que se apresenta no Anexo 12.

Associado ao espectrofotómetro existe um programa informático *VisionPro*, no qual foram definidos vários parâmetros que permitiram a realização da análise, sendo um deles o comprimento de onda que, apesar de se encontrar definido em bibliografia de referência foi confirmado o valor de 652 nm ao efetuar um varrimento. (Anexo 9)

O Laboratório efetuou diversos ensaios que permitiram a obtenção dos vários parâmetros necessários, referidos na parte introdutória deste trabalho, para validação do mesmo. Com base na determinação desses parâmetros foi possível estabelecer os seus respetivos critérios de aceitação para o futuro trabalho de rotina. Ao longo de alguns meses foram construídas curvas de calibração diárias, diversas amostras com diferentes matrizes (residuais, industriais, consumo, EIL), algumas em duplicado, padrões de controlo e ensaios de recuperação também foram analisados. Para a fase de validação, os dados necessários foram obtidos considerando a curva de calibração da figura 5.1 cujo declive é de 0,00321 e a sua ordenada na origem é de 0,00283.

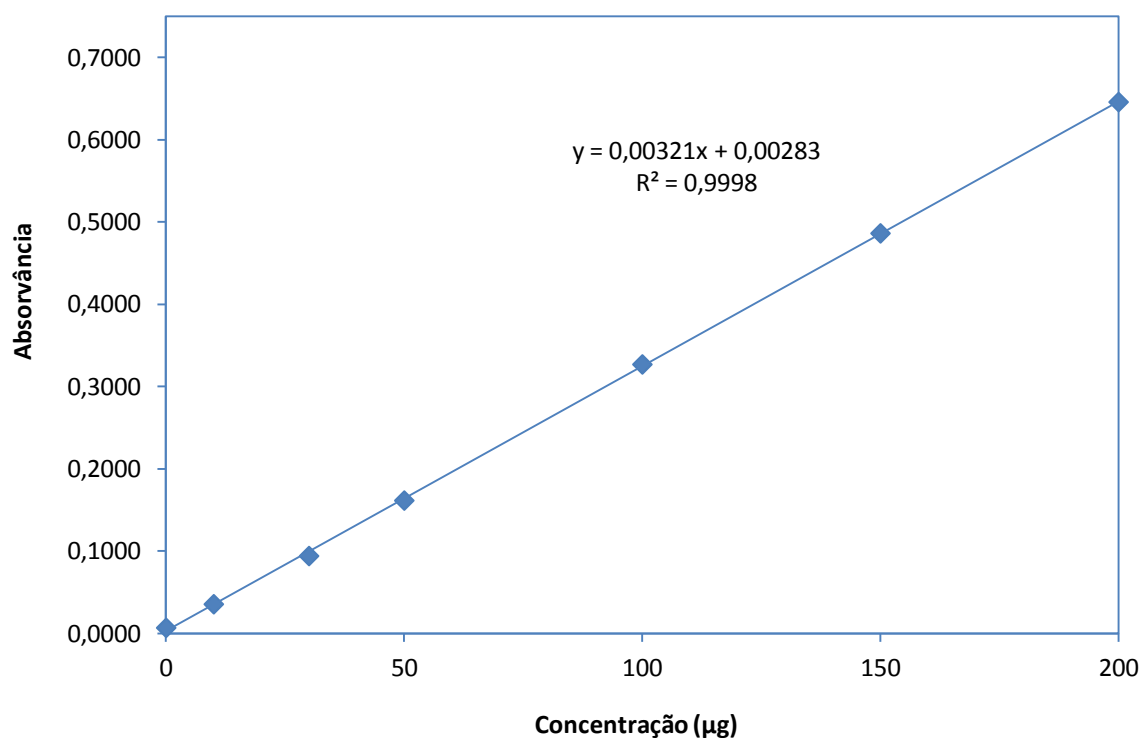


Figura 5.1 – Curva de calibração utilizada na validação do método absorvância vs concentração

5.1.1 Especificidade e seletividade

Por forma a avaliar a especificidade e seletividade do método a implementar, durante a fase de validação foram realizados alguns ensaios de recuperação preparados de acordo com a técnica definida pelo laboratório (Anexo 6): numa ampola de decantação de 500 mL coloca-se 100 mL de amostra (com ou sem diluição), à qual se adiciona o volume de padrão de controlo necessário para se obter a concentração desejada, normalmente 10 mL da solução de 10 mg/L de LAS para se obter um valor de concentração de 100 µg MBAS. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 5.1 e da sua análise podemos afirmar que se trata de um método específico e seletivo uma vez que os valores dos ensaios de recuperação se aproximam dos 100% como é desejado.

Tabela 5.1 – Ensaios de recuperação

Data	$C_{amostra}$ (μg)	$V_{amostra}$ (mL)	$C_{padr\tilde{a}o}$ (μg)	$V_{padr\tilde{a}o}$ (mL)	C_{ER} (μg)	Recuperação (%)
08-03-2012	84,688	100	10	1	94,187	95,0
21-05-2013	24,649	100	10	1	34,355	97,1
14-06-2013	16,452	100	50	5	69,041	105,2
14-06-2013	13,149	100	50	5	63,586	100,9
14-06-2013	21,2275	100	50	5	68,598	94,7
18-06-2013	17,143	100	100	10	115,210	98,1
05-07-2013	15,3635	100	100	10	116,505	101,1
24-09-2013	85,3365	100	100	10	168,258	91,5
27-09-2013	48,3495	100	100	10	140,301	92,0
22-10-2013	13,840	100	100	10	110,489	96,6
22-10-2013	13,090	100	100	10	113,217	101,4

A fórmula que permitiu determinar as taxas de recuperação foi a seguinte:

$$\% \text{ recuperação} = \frac{C_{ER} - C_{amostra}}{C_{padr\tilde{a}o}} \times 100 \quad (\text{Eq.5.1})$$

Onde,

C_{ER} é a concentração obtida no ensaio de recuperação;

$C_{amostra}$ é a concentração referente à contribuição da amostra no ensaio de recuperação. É dada pela concentração da amostra, que é obtida diretamente do ensaio realizado sobre a mesma, a multiplicar pelo seu fator de diluição que é obtido pela divisão do volume de amostra utilizado no ensaio de recuperação ($V_{ER amostra}$) pelo volume total do mesmo (V_{total}). Isto é:

$$C_{amostra} = C_{ensaio da amostra} \times \frac{V_{ER amostra}}{V_{total}} \quad (\text{Eq.5.2})$$

$C_{padrão}$ é a concentração referente à contribuição teórica do padrão no ensaio de recuperação. É dada pela concentração teórica do padrão a multiplicar pelo seu fator de diluição que é obtido pela divisão do volume de padrão utilizado no ensaio de recuperação ($V_{ER\ padrão}$) pelo volume total do mesmo (V_{total}). Isto é:

$$C_{padrão} = C_{ensaio\ do\ padrão} \times \frac{V_{ER\ padrão}}{V_{total}} \quad (\text{Eq.5.3})$$

5.1.2 Quantificação

5.1.2.1 Curvas de calibração

Gama de trabalho

A gama de trabalho foi analisada, apesar de estar definida na referência bibliográfica reconhecida SMEWW (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*) que refere que o método apresenta linearidade de 10 a 200 µg de MBAS.

Para tal foi analisada a estabilidade da gama de trabalho em condições de repetibilidade (leitura de pelo menos 10 padrões com as concentrações de 10 e 200 µg MBAS mesmo dia) e de reprodutibilidade (leitura dos padrões com as concentrações de 10 e 200 µg MBAS em diferentes dias). Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 5.2 e 5.5.

Tabela 5.2 – Estabilidade da gama de trabalho em condições de repetibilidade

Padrão 10 µg Absorvância	Padrão 200 µg Absorvância
0,0362	0,6586
0,0356	0,6780
0,0358	0,6672
0,0343	0,6658
0,0350	0,6544
0,0333	0,6613
0,0339	0,6669
0,0339	0,6652
0,0346	0,6659
0,0343	0,6761
0,0351	0,6771
0,0335	-----

Para verificar a estabilidade da gama de trabalho em condições de repetibilidade determinou-se a média, o desvio-padrão, a variância e o respetivo coeficiente de variação cuja fórmula se apresenta na equação 5.4:

$$CV(\%) = \frac{\text{média}}{\text{desvio - padrão}} \times 100 \quad (\text{Eq.5.4})$$

Através da utilização de *software*, como a folha de cálculo “Microsoft Excel” que permitiu o seu cálculo de forma fácil.

Tabela 5.3 – Valores médios, desvio padrão, variância e coeficiente de variação dos padrões extremos em condições de repetibilidade

	Padrão 10 µg	Padrão 200 µg
Média	0,035	0,667
Desvio Padrão	0,001	0,008
Variância	8,602x10 ⁻⁷	5,735x10 ⁻⁵
CV (%)	2,679	1,136

Também para os mesmos valores foi efetuado o teste de homogeneidade de variâncias recorrendo novamente à folha de cálculo “Microsoft Excel”, através das ferramentas disponíveis (“Dados - Análise Dados – Teste F: duas amostras para variâncias”). Os resultados obtidos apresentam-se na tabela seguinte:

Tabela 5.4 – Resultado do Teste F: duas amostras para variâncias

	Padrão 10 µg	Padrão 200 µg
Média	0,034625	0,666954545
Variância	8,60227E-07	5,73547E-05
Observações	12	11
GI	11	10
F	0,014998367	
P (F <= f) uni-caudal	2,22695E-08	
F_{crítico} uni-caudal	0,350431486	

Deste teste pode-se concluir que a gama de trabalho está bem ajustada pois $F < F_{\text{Crítico}}$ e os padrões extremos apresentam CV inferiores a 10%.

Tabela 5.5 – Estabilidade da gama de trabalho em condições de reprodutibilidade

Data	Padrão 10 µg Concentração	Padrão 200 µg Concentração
01-02-2013	9,994	-----
08-03-2013	9,865	205,184
15-03-2013	11,015	199,763
16-04-2013	9,648	214,342
17-05-2013	-----	202,148
21-05-2013	9,096	198,955
14-06-2013	8,864	195,125
18-06-2013	10,437	201,993

Para a análise da estabilidade da gama de trabalho em condições de reprodutibilidade foi calculada a média, o desvio-padrão, o coeficiente de variação e do erro relativo (Er) dos valores obtidos para os padrões extremos (10 e 200 µg MBAS) em diferentes dias, conforme a tabela seguinte:

Tabela 5.6 – Valores da média, desvio padrão, variância e coeficiente de variação dos padrões extremos em condições de reprodutibilidade

	Padrão 10 µg	Padrão 200 µg
Média	9,846	202,501
Desvio Padrão	0,742	6,086
CV (%)	7,538	3,006
Er (%)	1,545	1,251

O erro relativo em percentagem foi determinado de acordo com a equação

$$Er (\%) = \frac{\text{Valor Experimental} - \text{Valor Teórico}}{\text{Valor Teórico}} \times 100 \quad (\text{Eq.5.5})$$

Em termos de reprodutibilidade, a gama também se encontra bem ajustada uma vez que os padrões extremos da curva, 10 e 200 µg apresentam CV inferiores a 10%.

Linearidade

Para avaliar a linearidade recorreu-se ao modelo estatístico para determinar as equações das curvas de calibração considerando um ajuste de 1ª ordem (ou linear) e um ajuste de 2ª ordem. Para tal utilizou-se folha de cálculo, onde foram introduzidos os valores de concentração e das absorvâncias que permitiram a construção da curva de calibração com ajuste linear. Com as concentrações ao quadrado e os valores de absorvância construiu-se a curva de calibração com ajuste de 2ª ordem (Anexo 10).

A partir desses dados e com a ferramenta “Dados – Análise de Dados – Regressão” foi possível obter os valores dos parâmetros característicos das curvas, assim como os respetivos desvios-padrão residuais, $S_{x/y}$ de 0,00332 e S_{y^2} de 0,00367. Recorrendo à equação 3.5 referida na parte introdutória deste trabalho, considerando $N = 7$, calculou-se a diferença de variâncias (DS^2) e obter o valor teste PG. Esse valor foi comparado com o valor tabelado da distribuição F (1; N-3; 99%) de Snedecor/Fisher para N-1 graus de liberdade, e que sendo menor que o valor tabelado, indica que a curva de calibração obtida apresenta linearidade na gama de trabalho considerada.

Também se pode observar o coeficiente de correlação da curva de calibração, que geralmente é aconselhável que apresente valores superiores a 0,995. A curva de calibração considerada apresenta um valor de 0,9997 indicando assim muito satisfatória a linearidade da curva.

Bandas de dispersão e intervalos de confiança

Conforme descrito na parte introdutória deste trabalho foram calculadas as bandas de dispersão e intervalos de confiança para a curva de calibração considerada, e que graficamente se apresentam conforme a figura seguinte.

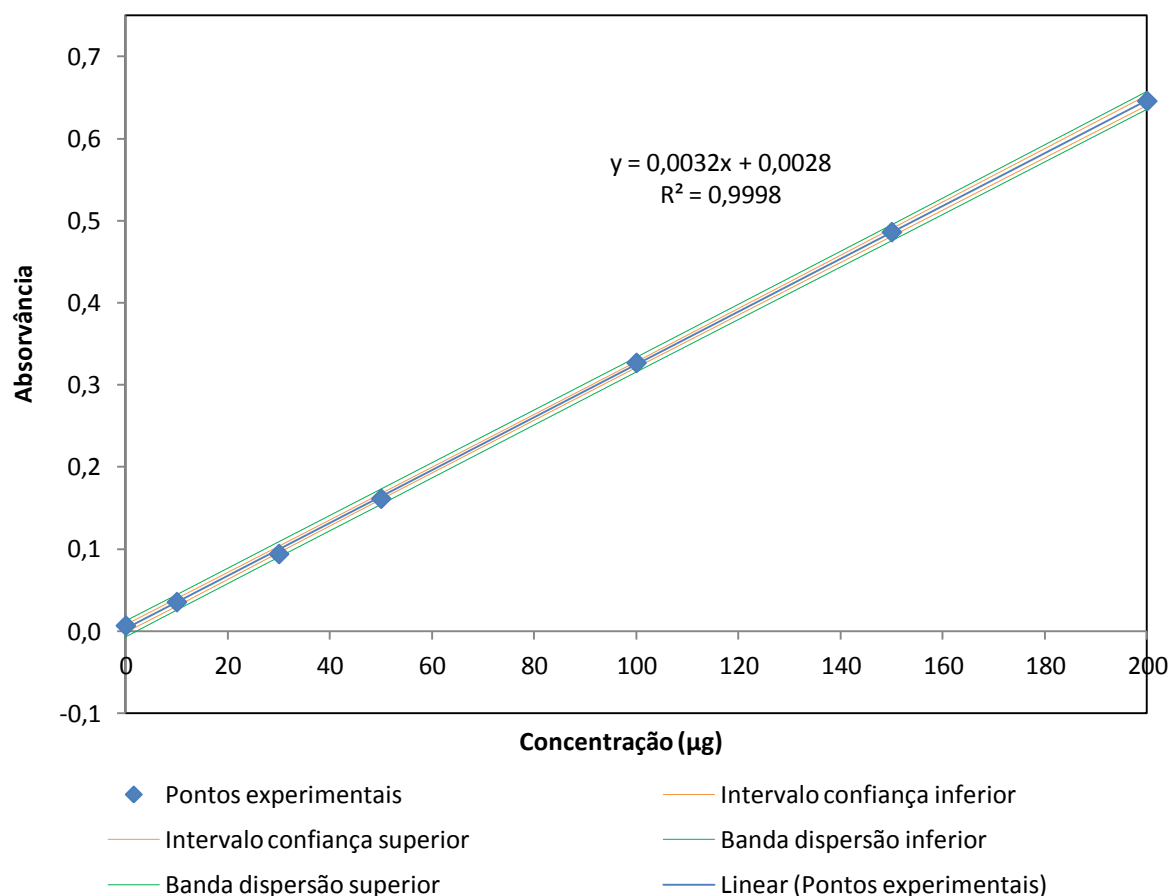


Figura 5.2 – Curva de calibração com bandas de dispersão e intervalos de confiança

Com a determinação das bandas de dispersão e dos intervalos de confiança, a expressão que define a curva de calibração do tipo $y = mx + b$ toma outra forma permitindo estimar o valor de concentração a partir de um valor de absorvância de uma determinada amostra, com um certo grau de incerteza associado.

Assim, teremos:

$$Abs = (0,00322 \pm 0,00001).x + (0,00283 \pm 0,00187)$$

Como se pode verificar na figura 5.2, as bandas de dispersão são estreitas assim como o intervalo de confiança, o que permite afirmar que se trata de um método preciso.

5.1.2.2 Limiares analíticos

Para o método em causa, a determinação do LD não é aplicável e portanto, apenas se procedeu à determinação do LQ. Para efetuar a determinação do mesmo, foi efetuado um levantamento dos valores de brancos preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho, de forma a reproduzir o mais possível a situação de rotina. Esses valores estão apresentados na tabela seguinte:

Tabela 5.7 – Valores dos brancos em unidades de absorvância e de concentração

Data	Branco (abs)	Branco (μg)
30-11-2012	0,0062	0,618
08-03-2013	0,0168	2,756
09-04-2013	0,0073	-0,223
09-04-2013	0,0085	0,154
17-05-2013	0,0032	-0,475
17-05-2013	0,0072	0,718
21-05-2013	0,0180	3,938
21-05-2013	0,0196	4,416

Sabendo que o valor do desvio-padrão residual na curva de calibração utilizada é de 0,0033 e o valor de **b** é 0,0028 (valores determinados anteriormente) foram calculados também os valores médios e desvio-padrão para os brancos conforme a tabela seguinte:

Tabela 5.8 – Parâmetros necessários à determinação dos limiares analíticos

Ordenada na origem	0,0028
Média	1,4878
Desvio-padrão	1,9307
Desvio-padrão residual	0,0033

As determinações do LQ só são possíveis segundo as equações 3.28 e 3.29 referidas na introdução teórica, uma vez que o ponto b) envolve a realização de mais ensaios para se poder determinar o LQ dessa forma. Assim substituindo valores vem:

$$LQ = 1,488 + 10 \times 1,931 = 20,8 \mu g$$

$$LQ = \frac{[10 \times 0,0033]}{0,0028} = 11,7 \mu g$$

Analisando os valores obtidos pelas duas diferentes formas verifica-se que apresentam um grande desvio entre si. Atendendo que a literatura sugere que os laboratórios deverão considerar o primeiro padrão da curva de calibração quantificável como o LQ do método, o laboratório determinou que neste caso corresponderia a 10 μg , valor que se aproxima do caso da alínea c) e que apresentou resultados aceitáveis nos estudos efetuados (tabela 5.9) e também em trabalho de rotina (tabela 5.10).

Tabela 5.9 – Estudo do LQ em condições de repetibilidade

Data	Concentração (μg)
31-05-2013	9,374
31-05-2013	9,187
31-05-2013	9,237
31-05-2013	8,806
31-05-2013	9,014
31-05-2013	8,489
31-05-2013	8,675
31-05-2013	8,675
31-05-2013	8,875
31-05-2013	8,787
31-05-2013	9,037
31-05-2013	8,572

Tabela 5.10 – Valores de LQ obtido em situação de rotina

Data	Concentração (µg)
01-02-2013	9,994
08-03-2013	9,865
15-03-2013	11,015
16-04-2013	9,648
21-05-2013	9,096
14-06-2013	8,864
18-06-2013	10,437
10-09-2013	9,329
13-09-2013	9,555
24-09-2013	9,206
27-09-2013	11,374
15-10-2013	10,610
22-10-2013	9,707

5.1.2.3 Sensibilidade

Tal como foi visto anteriormente, a curva de calibração é definida por um modelo linear, logo a sensibilidade será constante ao longo de toda a gama de trabalho e igual ao declive dessa curva de calibração. As curvas construídas diariamente permitiram obter os seguintes declives apresentados na tabela seguinte:

Tabela 5.11 – Declives das curvas de calibração

Data	Declive
30-11-2012	0,0029
14-12-2012	0,0033
01-02-2013	0,0033
22-02-2013	0,0031
08-03-2013	0,0032
15-03-2013	0,0033
16-04-2013	0,0030
17-05-2013	0,0034
05-07-2013	0,0032

Como se pode observar, o valor do declive mantém-se estável ao longo do tempo, o que também permitiu com os dados obtidos durante a fase de validação determinar uma maior periodicidade para a construção das curvas de calibração.

5.1.3 Precisão

5.1.3.1 Repetibilidade

Para avaliar a repetibilidade do método procedeu-se à leitura de três padrões de LAS, nas concentrações de 10, 100 e 200 µg, num mínimo de 11 medições.

Tabela 5.12 – Leitura de padrões de LAS nas concentrações de 10, 100 e 200 µg em condições de repetibilidade

P10	P100	P200
9,374	97,835	194,966
9,187	94,220	200,765
9,237	96,526	197,534
8,806	95,396	197,130
9,014	99,275	193,731
8,489	96,801	195,786
8,675	97,475	197,454
8,675	94,170	196,938
8,875	99,430	197,158
8,787	94,854	200,202
9,037	96,936	200,482
8,572	101,566	

Com os resultados obtidos determinou-se a média, desvio padrão, o coeficiente de variação e o limite de repetibilidade de cada um considerando um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 5.13 – Valores médios, desvio padrão e coeficiente de variação dos padrões de 10, 100 e 200 µg em LAS em condições de repetibilidade

	P10	P100	P200
Média	8,894	95,040	197,468
Desvio Padrão	0,278	2,257	2,258
CV (%)	3,129	2,325	1,143
Limite de repetibilidade	0,771	6,255	6,258

5.1.3.2 Reprodutibilidade

Apesar do pouco histórico de EIL do método de MBAS do Laboratório, este permitiram determinar um valor aproximado de reprodutibilidade e que deverá ser revisto posteriormente. Para tal procedeu-se ao levantamento dos valores do desvio padrão para cada EIL em que o Laboratório participou e a partir desses efetuou-se o cálculo do limite de reprodutibilidade (R) de acordo com a expressão $R = 2,8 \cdot \sqrt{S_{Ri}^2}$, onde S_{Ri}^2 corresponde ao desvio padrão de reprodutibilidade associado aos resultados de cada laboratório e considerando um intervalo de confiança de 95%. Na tabela seguinte apresenta-se os vários valores de reprodutibilidade obtidos em cada EIL.

Tabela 5.14 – Valores de desvio padrão e limites de reprodutibilidade obtidos nos EIL

Data	S_{Ri}	R
14-12-2012	6,58	18,424
01-02-2013	18,67	52,276
08-03-2013	3,87	10,836
18-06-2013	1,53	4,284

5.1.3.3 Precisão intermédia

O Laboratório ainda não apresentou valor de precisão intermédia, mas com os resultados de amostras realizadas em duplicado na fase de validação é possível fazê-lo, optando-se por recorrer à fórmula 3.38 referida na parte introdutória desta tese, em que o número de amostras ensaiadas (n) é de 23, o número de ensaios efetuados por amostra (N) é 2, a quantidade de amostras (j) toma os valores de 1 a 23, o resultado individual de cada amostra (y_{jk}) e \bar{y}_j representa a média aritmética dos resultados da amostra.

Na tabela seguinte apresenta-se um resumo dos resultados obtidos:

Tabela 5.15 – Valores de duplicados e respetivo tratamento para cálculo da precisão intermédia

Data	x_1	x_2	\bar{x}	$(x_1 - \bar{x})^2$	$(x_2 - \bar{x})^2$	$\sum_{k=1}^2 (y_{jk} - \bar{y}_j)^2$
14-12-2012	24,179	24,43	24,3045	0,016	0,016	0,032
14-12-2012	131,14	131,043	131,0915	0,002	0,002	0,005
22-02-2013	23,008	23,274	23,141	0,018	0,018	0,035
08-03-2013	83,78	85,596	84,688	0,824	0,824	1,649
09-04-2013	15,035	14,53	14,7825	0,064	0,064	0,128
09-04-2013	80,552	76,324	78,438	4,469	4,469	8,938
09-04-2013	208,003	211,58	209,7915	3,199	3,199	6,397
21-05-2013	11,675	13,306	12,4905	0,665	0,665	1,330
21-05-2013	24,069	25,559	24,814	0,555	0,555	1,110
21-05-2013	20,29	21,766	21,028	0,545	0,545	1,089
14-06-2013	17,127	15,777	16,452	0,456	0,456	0,911
14-06-2013	13,518	12,78	13,149	0,136	0,136	0,272
14-06-2013	20,223	22,232	21,2275	1,009	1,009	2,018
18-06-2013	17,538	16,748	17,143	0,156	0,156	0,312
05-07-2013	15,814	14,913	15,3635	0,203	0,203	0,406
10-09-2013	138,456	138,276	138,366	0,008	0,008	0,016
13-09-2013	208,562	205,734	207,148	1,999	1,999	3,999
24-09-2013	99,247	94,975	97,111	4,562	4,562	9,125
24-09-2013	83,631	87,042	85,3365	2,909	2,909	5,817
27-09-2013	48,945	47,754	48,3495	0,355	0,355	0,709
15-10-2013	25,209	24,818	25,0135	0,038	0,038	0,076
22-10-2013	14,306	13,374	13,84	0,217	0,217	0,434
22-10-2013	12,518	13,662	13,09	0,327	0,327	0,654

Somando todos os valores da coluna $\sum_{k=1}^2 (y_{jk} - \bar{y}_j)^2$ estamos em condições de aplicar a fórmula, cujo resultado de precisão intermédia obtido é de 1,41 aproximadamente.

5.1.4 Robustez

A robustez é um parâmetro que não é possível a sua determinação devido aos poucos valores existentes. Só após a correta implementação do método e em situação de rotina será possível a variabilidade de situações que permitem avaliar a robustez do método, ou seja será possível sujeitar o método a pequenas variações que permitem avaliar de que forma o método responde, se afeta ou não a sua exatidão e precisão.

5.2 Validação direta: Exatidão

A exatidão é um parâmetro que pode ser avaliado segundo uma abordagem de avaliação direta. Atendendo às abordagens usualmente utilizadas pelos vários laboratórios, o Laboratório do SMAS de Sintra recorreu aos seus resultados obtidos em EIL de aptidão. Tal como foi referido na parte introdutória desta tese, estes ensaios são frequentemente utilizados para evidenciar a exatidão dos resultados do laboratório (X_{Lab}) por comparação com o valor alvo (X_v) definido pela entidade organizadora e tendo em conta uma unidade de desvio, que neste caso foi o desvio padrão da média dos resultados obtidos por todos os laboratórios participantes. A avaliação desses resultados normalmente é efetuada por cálculo do “Z-Score” e segundo a escala que se apresentam:

$$Z - Score = \frac{X_{Lab} - X_v}{S} \quad (\text{Eq.5.6})$$

$|Z| \leq 2$: *Satisfatório*

$2 \leq |Z| \leq 3$: *Questionável*

$|Z| > 3$: *Incorreto*

Na tabela 5.16 estão os resultados obtidos pelo laboratório, que apesar de serem poucos permitem avaliar a exatidão do método.

Tabela 5.16 – Resultados e Z-Score dos EIL de aptidão

Data	Resultado SMAS de Sintra	Resultado alvo	Z-Score
14-12-2012	65,6	65,8	-0,03
01-02-2013	228	186,7	2,21
08-03-2013	42,3	38,7	0,93
18-06-2013	17,1	15,3	1,18

Analisando os resultados obtidos e tendo em conta a forma em como é efetuada a avaliação pode-se afirmar que o método implementado é bastante exato.

5.3 Incerteza do método de análise

Para a estimativa da incerteza associada ao procedimento analítico utilizou-se a metodologia preconizada no Guia Eurachem, nomeadamente a descrita no apêndice D, a abordagem “Bottom-up” ou “passo-a-passo”. Esta é uma metodologia trabalhosa mas que na ausência de um histórico de dados é a que garante um nível de aproximação mais elevada.

A equação que descreve a mensuranda, C_{final} (concentração final de surfatantes aniónicos em mg/L) é:

$$C_{final} = \frac{LAS_r}{V_{Amostra}} \quad (\text{Eq.5.7})$$

em que

LAS_r é a concentração de LAS em μg

$V_{Amostra}$ é o volume de amostra em mL

Os termos determinantes para o cálculo da incerteza são, segundo a equação acima descrita, a concentração de LAS obtida por interpolação da curva de calibração e o volume de amostra utilizado. Os restantes termos que contribuem para a incerteza do resultado são considerados e integrados na incerteza destes dois termos principais.

Para a aferição das incertezas de cada termo efetuou-se uma análise passo-a-passo e, de forma detalhada, do procedimento experimental. De seguida, apresenta-se essa análise aplicada às águas destinadas ao consumo humano e, posteriormente, a adaptação para as águas residuais.

5.3.1 Estimativa da incerteza para a análise de água de consumo

5.3.1.1 Definição da mensuranda e identificação das fontes de incerteza

A equação que define a mensuranda é a equação 5.7, tal como já foi referido anteriormente. Na figura seguinte estão representadas num diagrama causa-efeito (também conhecido por diagrama de Ishikawa ou diagrama de “espinha de peixe”), as fontes de incerteza identificadas para a determinação em análise.

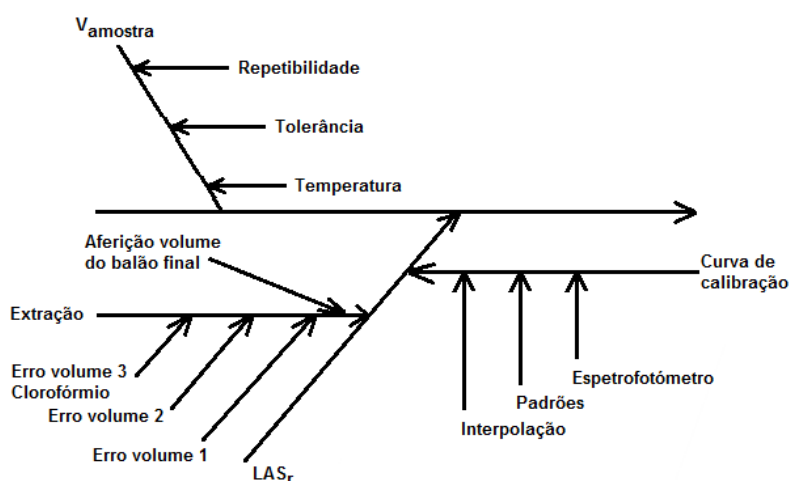


Figura 5.3 – Diagrama causa-efeito com as fontes de incerteza associadas ao método de análise MBAS em estudo

5.3.1.2 Quantificação dos componentes de incerteza

Para se proceder à determinação da incerteza do método foi efetuado um levantamento dos reagentes, equipamentos e material envolvidos, assim como quando aplicável, dos seus erros e tolerâncias (Anexo 11) de forma a se poder avaliar quais os interferentes na exatidão final do resultado.

a) Medição da toma de amostra

A toma de amostra ($V_{amostra}$) necessária à realização do ensaio é medida com recurso a uma proveta graduada de 250 mL que apresenta uma tolerância de ± 1 mL. Os ensaios decorrem a temperaturas de 21°C com uma variação aproximada de 2°C, pelo que o termo da temperatura é negligenciável. Também o termo da repetibilidade da manipulação do material volumétrico é reduzido face à tolerância da medida do volume e à prática dos profissionais envolvidos, podemos assim concluir que a incerteza associada ao $V_{amostra}$ é de

$$U_{V_{amostra}} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0,577 \text{ mL}$$

Assumiu-se uma distribuição retangular do volume devido à sua magnitude elevada e por se tratar da capacidade total da proveta, ou seja, sem continuação de escala. Para maior detalhe recomenda-se a consulta do Apêndice E do Guia Eurachem.

b) Extração com clorofórmio

A toma de amostra medida é colocada numa ampola de decantação de 500 mL à qual são adicionadas 2 gotas de fenolftaleína. A amostra é alcalinizada com uma solução de NaOH e de seguida neutralizada com H_2SO_4 . Na ampola é adicionado ainda 10 mL de clorofórmio, 25 mL do reagente de azul-de-metileno e 5 mL de álcool isopropílico. Estas medições são passos não analíticos, isto é, são passos que não influenciam o resultado final da análise, apenas a extração com clorofórmio poderá influenciar o mesmo.

A adição do clorofórmio é feita com proveta de 10 mL, não sendo o erro associado a esta medição relevante. Só após o contato com a amostra e a extração das substâncias tensoativas nela presente é que a fase de clorofórmio é considerada com representatividade analítica. A fase de extração é realizada com 3 volumes de 10 mL de clorofórmio e considerou-se que apenas a última é relevante para a quantificação da incerteza. Assim, nesta fase podemos ter 3 situações:

Situação 1: Acertar exatamente a zona de separação das duas fases com a parte superior da torneira;

Situação 2: A torneira é fechada antes de todo o clorofórmio ser escoado;

Situação 3: Deixar escoar todo o clorofórmio e deixar que passe uma quantidade mínima da fase aquosa.

A situação 1 é a que se revela como ideal pois não introduz erro na fase de extração. Na situação 2 se não escoar completamente a fase de clorofórmio nas primeiras extrações, ele será posteriormente removido com a última porção. Em relação à situação 3, o fato de passar um pouco da fase aquosa não é gravoso, pois ela ficará retida na ampola seguinte pelo que a última extração será a de maior importância.

Analisando as torneiras utilizadas verificou-se que todas apresentam a mesma morfologia e a sua zona de escoamento tem o perfil apresentado na figura seguinte. (nota: dimensões em mm)

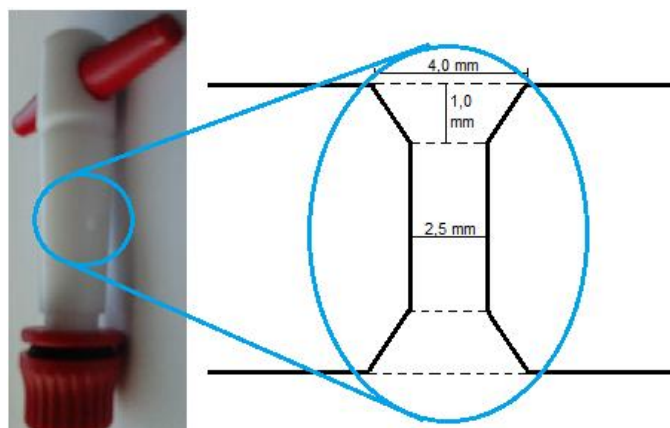


Figura 5.4 – Representação das torneiras das ampolas de decantação utilizadas e ampliação da zona de escoamento

A zona representada a cinzento na figura 5.5 é a zona que foi considerada relevante e poderá influenciar o resultado final.

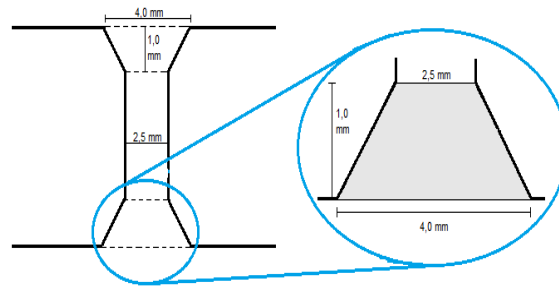


Figura 5.5 – Ampliação da zona final de escoamento da torneira

Sabendo que a região a cinzento apresenta a forma geométrica da figura 5.6:

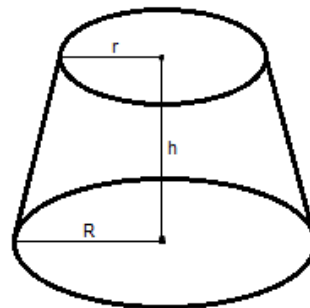


Figura 5.6 – Representação geométrica da região de escoamento final das torneiras

Para determinar o volume desta zona recorreu-se à fórmula de cálculo do volume do tronco de um cone reto (Bronstein, 1979), que é a seguinte:

$$V = \frac{\pi \cdot h}{3} \cdot (R^2 + r^2 + R \cdot r) \quad (\text{Eq.5.8})$$

Onde $R = 2$, $h = 1$ e $r = 1,25$.

Substituindo os valores na expressão do volume tem-se:

$$V = \frac{\pi \cdot 1}{3} (2^2 + 1,25^2 + 2 \times 1,25) \leftrightarrow V = 8,4430 \text{ mm}^3$$

Assim, o erro máximo cometido será assim equivalente ao volume da zona final de escoamento, ou seja, 0,00844 mL. Da experiência transmitida pelos operadores esta zona nunca foi ultrapassada.

Este erro é cometido nas últimas extrações das duas ampolas (de 500 mL e 250 mL), pelo que o erro do volume de clorofórmio será:

$$U_{\text{clorofórmio}} = \sqrt{0,00844^2 + 0,00844^2} \leftrightarrow U_{\text{clorofórmio}} = 0,0119 \text{ mL}$$

No caso do clorofórmio, não foi assumida qualquer função de distribuição a afetar o erro do seu escoamento considerando-se assim a situação mais desfavorável.

O erro do volume de clorofórmio pode ser considerado desprezável, uma vez que este erro representa 0,0398% face aos 60 mL de clorofórmio utilizados, um erro 10 vezes menor que o erro da medição da amostra que é de 0,4% (1 mL em 250 mL) como já foi referido.

c) Aferição do volume final de clorofórmio

As fases de clorofórmio resultantes da 2ª fase de extração são transferidas para um balão de 100 mL, o qual é preenchido com clorofórmio puro. Apesar de esta operação não estar evidenciada na especificação da mensuranda, o erro cometido pode afetar o resultado. Para avaliar a magnitude deste erro opta-se pela sua determinação em termos de % de volume tal como foi feito anteriormente para o processo de extração.

O balão volumétrico de 100 mL apresenta uma tolerância de $\pm 0,1$ mL, ou seja, a incerteza associada a esta medição de volume é:

$$U_{\text{vol. final clorofórmio}} = \frac{0,1}{\sqrt{6}} = 0,0408$$

Mais uma vez esta medição apresenta um erro de 0,0408%, 10 vezes menor que o erro da medição inicial da amostra, pelo que se considerou também desprezável.

d) Erro de interpolação da curva de calibração

Para determinar a equação da curva de calibração utilizou-se o método dos mínimos quadrados. Esta metodologia assume uma relação linear entre o sinal do equipamento e a concentração, assim como a homogeneidade da precisão do equipamento para as várias

concentrações da gama de trabalho (homocedasticidade) e a incerteza desprezável na razão das concentrações dos padrões.

Para a interpolação, a sua incerteza associada é dada pela expressão seguinte quando é feita apenas uma leitura da amostra:

$$S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{b} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{N} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{Eq.5.9})$$

Sendo:

$S_{y/x}$ – Desvio padrão da curva de calibração

b – Declive da curva de calibração

N – Número de padrões da reta

x_i – Valores individuais de concentração de cada padrão

y_0 – Valores individuais de sinal instrumental

\bar{x} – Média dos valores de concentração dos padrões

\bar{y} – Média de valores de y (sinal instrumental)

Quando é efetuada mais que uma leitura a expressão a utilizar é:

$$S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{N} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{Eq.5.10})$$

Sabendo que os extremos da curva são as situações mais desfavoráveis considerou-se para efeitos de cálculo, o terceiro ponto da reta, que corresponde a 30 µg e outro a cerca de 80% do padrão de concentração mais alta da curva de calibração. Para proceder ao cálculo da incerteza associada à interpolação teve-se em conta uma absorvância de 0,0942, que por substituição na equação da curva de calibração corresponde a uma concentração em LAS de 28,388 µg, e outra absorvância de 0,5168 que corresponde a 159,694 µg em LAS aproximadamente.

Aplicando a expressão 5.9 uma vez que apenas é efetuada uma leitura da amostra obtém-se para o primeiro padrão um valor de concentração com incerteza associada de $28,388 \pm 1,3010$ µg e para o padrão de maior concentração $159,694 \pm 1,3861$ µg.

5.3.1.3 Cálculo da incerteza combinada

A incerteza combinada resulta do cálculo que inclui as várias componentes de incerteza até aqui determinadas. Sabendo que a mensuranda é dada pela equação 5.7 e atendendo à lei de propagação de incertezas, conclui-se

$$C_{final} = \frac{LAS_r}{V_{Amostra}} \pm \sqrt{\left(\frac{U_{LAS_r}}{LAS_r}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_{Amostra}}}{V_{Amostra}}\right)^2} \times \frac{LAS_r}{V_{Amostra}} \quad (\text{Eq.5.11})$$

Assim, para uma concentração próxima do primeiro padrão a sua incerteza combinada é:

$$C_{final} = \frac{28,388}{250} \pm \sqrt{\left(\frac{1,3010}{28,388}\right)^2 + \left(\frac{0,577}{250}\right)^2} \times \frac{28,388}{250}$$

Ou seja,

$$C_{final} = 0,113552 \pm 0,005211 \text{ mg/L}$$

Para o padrão de maior concentração temos:

$$C_{final} = \frac{159,694}{250} \pm \sqrt{\left(\frac{1,3861}{159,694}\right)^2 + \left(\frac{0,577}{250}\right)^2} \times \frac{159,694}{250}$$

$$C_{final} = 0,638776 \pm 0,005737 \text{ mg/L}$$

5.3.1.4 Cálculo da incerteza expandida

A incerteza expandida é obtida por multiplicação da incerteza combinada (U_c) por um fator de cobertura (k) adequado que é definido pela equação de Welch-Satterthwaite. (JCGM100, 2008) Atendendo ao elevado número de graus de liberdade envolvidos considera-se um fator de 1,96 para um intervalo de confiança de 95% na distribuição de *Student*. Usualmente este fator aparece na literatura arredondado por excesso para 2. Assim, a incerteza expandida para concentrações junto ao LQ será:

$$U_{\text{menor concentração}} = 0,005211 \times 2 = 0,01042$$

A incerteza expandida para concentrações maiores,

$$U_{\text{maior concentração}} = 0,005737 \times 2 = 0,01147$$

O resultado final da análise obtém-se por associação do valor da incerteza expandida ao valor da concentração em LAS, que para os valores de concentração considerados é:

$$\text{Menor concentração} = (0,113552 \pm 0,01042) \text{ mg/L}$$

$$\text{Maior concentração} = (0,638776 \pm 0,01147) \text{ mg/L}$$

Atendendo às regras de expressão de incertezas preconizadas (Eurachem, 2012), em que estas deverão ser apresentadas com um máximo de 2 algarismos significativos, os resultados finais serão:

$$\text{Menor concentração} = (0,114 \pm 0,010) \text{ mg/L}$$

$$\text{Maior concentração} = (0,639 \pm 0,011) \text{ mg/L}$$

Para o valor de menor concentração a incerteza calculada representa em termos percentuais 8,8 % da mensuranda e para o valor de maior concentração 1,80%, que se consideram valores satisfatórios atendendo ao fato de que usualmente são aceites valores de incerteza entre 20 e 30%.

Como sugestão para diminuir um pouco mais estes valores, a utilização de material de vidro com melhor precisão para medição da toma da amostra, por exemplo, a utilização de duas pipetas volumétricas de 100 mL e uma de 50 mL, cujas tolerâncias são de $\pm 0,08$ mL e $\pm 0,05$ mL, respetivamente. Da soma destes intervalos obtém-se uma tolerância de $\pm 0,21$ mL, valor razoavelmente mais baixo que ± 1 mL da proveta de 250 mL. Outro ponto que efetivamente reduziria a incerteza associada a esta análise seria o aumento do número de leituras (réplicas) no espectrofotómetro, pois o erro de interpolação da curva de calibração iria diminuir bastante. Considerando três réplicas, a incerteza associada à interpolação passaria dos atuais 1,301 (menores concentrações) e 1,386 (maiores concentrações) para 0,881 e 1,003 respetivamente.

5.3.2 Estimativa da incerteza para a análise de água residual sem diluição

As águas residuais poderão ter inúmeras origens apresentando uma diversidade de matrizes, sendo necessário muitas vezes proceder à diluição da amostra consoante a carga tensioativa existente na mesma.

Assim, para a estimativa da incerteza da análise de águas residuais procede-se de igual modo que nas águas de consumo com exceção do ponto *Volume da amostra*, onde se considerou 3 situações: uma de amostra sem diluição e duas de amostra com diluição. Em relação às amostras diluídas serão avaliados dois casos, um mais frequente que é a diluição na proporção de 1:5 e uma diluição de 1:100, de forma a avaliar o impacto do fator de diluição na incerteza do resultado final.

5.3.2.1 Quantificação dos componentes de incerteza

Em amostras em que não é necessária a sua diluição, a toma de amostra é medida com recurso a uma pipeta volumétrica de 100 mL que apresenta uma tolerância de $\pm 0,08$ mL. Tal como já foi visto anteriormente, os ensaios decorrem a temperaturas de 21°C com uma variação aproximada de 2°C, pelo que o termo da temperatura é negligenciável assim como o termo da repetibilidade da manipulação do material volumétrico e a prática dos técnicos envolvidos. Quando se trata do uso de pipeta a literatura recomenda que considere uma distribuição triangular pelo que a incerteza associada ao $V_{amostra}$ é de

$$U_{V_{amostra}} = \frac{0,08}{\sqrt{6}} = 0,03266 \text{ mL}$$

5.3.2.2 Cálculo da incerteza combinada

Uma vez que as restantes condições da análise são iguais, só a fonte de incerteza associada ao $V_{amostra}$ se alterou, então aplicando a lei de propagação de incertezas para uma concentração próxima do primeiro padrão a sua incerteza combinada é:

$$C_{final} = \frac{28,388}{100} \pm \sqrt{\left(\frac{1,3010}{28,388}\right)^2 + \left(\frac{0,03266}{100}\right)^2} \times \frac{28,388}{100}$$

$$C_{final} = 0,283880 \pm 0,013010 \text{ mg/L}$$

E para o padrão de maior concentração temos:

$$C_{final} = \frac{159,694}{100} \pm \sqrt{\left(\frac{1,3861}{159,694}\right)^2 + \left(\frac{0,03266}{100}\right)^2} \times \frac{159,694}{100}$$

$$C_{final} = 1,596940 \pm 0,013871 \text{ mg/L}$$

5.3.2.3 Cálculo da incerteza expandida

Tal como foi feito antes, o valor da incerteza expandida é determinado multiplicando o valor da incerteza combinada pelo fator de cobertura 2:

$$U_{menor \text{ concentração}} = 0,013010 \times 2 = 0,026020$$

A incerteza expandida para concentrações maiores,

$$U_{maior \text{ concentração}} = 0,013871 \times 2 = 0,027742$$

O resultado final da análise obtém-se por associação do valor da incerteza expandida ao valor da concentração em LAS e atendendo às regras de expressão de incertezas preconizadas tem-se:

$$\text{Menor concentração} = (0,284 \pm 0,026) \text{ mg/L}$$

$$\text{Maior concentração} = (1,597 \pm 0,028) \text{ mg/L}$$

5.3.3 Estimativa da incerteza para a análise de água residual com diluição 1:5

5.3.3.1 Quantificação dos componentes de incerteza

Para efetuar a diluição de uma amostra na proporção de 1:5 transfere-se 100 mL da amostra (V_{toma}) para um balão volumétrico de 500 mL ($V_{balão}$). O balão é preenchido com água desmineralizada e após a sua homogeneização é retida a toma de 100 mL da amostra diluída ($V_{amostra\ dil}$) para a ampola de decantação. Tal como já foi indicado anteriormente, a pipeta tem uma tolerância de $\pm 0,08$ mL e o balão apresenta um intervalo de $\pm 0,25$ mL. Mais uma vez, o termo da temperatura é negligenciável, assim como o termo da repetibilidade da manipulação do material volumétrico. Neste caso assume-se que a expressão da concentração final é dada por:

$$C_{final} = \frac{LAS_r}{(V_{Amostra\ dil} \pm U_{V_{Amostra\ dil}}) \times (F_{diluição} \pm U_{F_{diluição}})} \quad (Eq.5.12)$$

Onde o fator de diluição é dado por;

$$F_{diluição} = \frac{V_{toma}}{V_{balão}} \quad (Eq.5.13)$$

O volume da amostra considerado para a determinação da incerteza é dado por:

$$V_{amostra} = V_{amostra\ dil} \times \frac{V_{toma}}{V_{balão}} \quad (Eq.5.14)$$

substituindo,

$$V_{amostra} = 100 \times \frac{100}{500} = 20\text{ mL}$$

Para a determinação da incerteza associada ao $V_{amostra}$, atendendo que trata de uma amostra diluída considerou-se que o material utilizado apresenta uma distribuição triangular. A incerteza associada a cada um será:

$$V_{toma} = 100 \pm \frac{0,08}{\sqrt{6}} = (100 \pm 0,03266)\text{ mL}$$

$$V_{bal\tilde{a}o} = 500 \pm \frac{0,25}{\sqrt{6}} = (500 \pm 0,1021) \text{ mL}$$

$$V_{amostra\ dil} = 100 \pm \frac{0,08}{\sqrt{6}} = (100 \pm 0,03266) \text{ mL}$$

Assim, a expressão de $V_{amostra}$ reescrita com incerteza associada da diluição apresenta-se como:

$$V_{amostra} = (100 \pm 0,03266) \times \frac{(500 \pm 0,1021)}{(100 \pm 0,03266)} \text{ mL}$$

Aplicando a lei da propagação de incertezas tem-se:

$$U_{V_{amostra}} = 20 \times \sqrt{\left(\frac{0,03266}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,1021}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,03266}{100}\right)^2}$$

$$U_{V_{amostra}} = 20 \times \sqrt{2,5500 \times 10^{-7}} = 0,0100995$$

Concluindo, $V_{amostra} = (20 \pm 0,0100995) \text{ mL}$

5.3.3.2 Cálculo da incerteza combinada

Mais uma vez, as restantes condições da análise são idênticas e apenas a incerteza associada ao $V_{amostra}$ se alterou. Os valores de concentração final de um padrão de menor concentração, entrando com o respetivo fator de diluição e sua incerteza combinada determinam-se pela seguinte expressão:

$$C_{final} = \frac{28,388}{20} \pm \sqrt{\left(\frac{1,3010}{28,388}\right)^2 + \left(\frac{0,0100995}{20}\right)^2} \times \frac{28,388}{20}$$

$$C_{final} = 1,4194 \pm 0,065054 \text{ mg/L}$$

E para um de maior concentração temos:

$$C_{final} = \frac{159,694}{20} \pm \sqrt{\left(\frac{1,3861}{159,694}\right)^2 + \left(\frac{0,0100995}{20}\right)^2} \times \frac{159,694}{20}$$

$$C_{final} = 7,98470 \pm 0,069424 \text{ mg/L}$$

5.3.3.3 Cálculo da incerteza expandida

O valor da incerteza expandida para concentrações menores será:

$$U_{menor \text{ concentração}} = 0,065054 \times 2 = 0,13011$$

Para concentrações maiores,

$$U_{maior \text{ concentração}} = 0,069424 \times 2 = 0,13885$$

O resultado final da análise será dado como:

$$\text{Menor concentração} = (1,42 \pm 0,13) \text{ mg/L}$$

$$\text{Maior concentração} = (7,99 \pm 0,14) \text{ mg/L}$$

5.3.4 Estimativa da incerteza para a análise de água residual com diluição 1:100

5.3.4.1 Quantificação dos componentes de incerteza

Para efetuar a diluição de uma amostra na proporção de 1:100 transfere-se 5 mL da amostra (V_{toma}) para um balão volumétrico de 500 mL ($V_{balão}$). O balão é preenchido com água desmineralizada e após a sua homogeneização é retida a toma de 100 mL da amostra diluída ($V_{amostra \ dil}$) para a ampola de decantação. Apesar de já ter sido referido que a pipeta de 100 mL tem uma tolerância de $\pm 0,08$ mL, o balão apresenta um intervalo de $\pm 0,25$ mL e agora mais a pipeta de 5 mL que apresenta uma tolerância de $\pm 0,015$ mL. O termo da temperatura é negligenciável, assim como o termo da repetibilidade da

manipulação do material volumétrico. Tal com na situação anterior, atendendo a que se trata de uma amostra diluída teremos de ter conta o seu fator de diluição. Portanto:

$$V_{amostra} = V_{amostra\ dil} \times \frac{V_{toma}}{V_{balão}} \quad (\text{Eq.5.15})$$

substituindo,

$$V_{amostra} = 100 \times \frac{5}{500} = 1\text{ mL}$$

Considerando que apresentam uma distribuição triangular, a incerteza associada a cada um será:

$$V_{toma} = 5 \pm \frac{0,015}{\sqrt{6}} = (5 \pm 0,00612)\text{ mL}$$

$$V_{balão} = 500 \pm \frac{0,25}{\sqrt{6}} = (500 \pm 0,1021)\text{ mL}$$

$$V_{amostra\ dil} = 100 \pm \frac{0,08}{\sqrt{6}} = (100 \pm 0,03266)\text{ mL}$$

Assim, a expressão de $V_{amostra}$ apresenta-se como:

$$V_{amostra} = (100 \pm 0,03266) \times \frac{(5 \pm 0,00612)}{(500 \pm 0,1021)}\text{ mL}$$

Aplicando a lei da propagação de incertezas tem-se:

$$U_{V_{amostra}} = 1 \times \sqrt{\left(\frac{0,00612}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,1021}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,03266}{100}\right)^2}$$

$$U_{V_{amostra}} = 1 \times \sqrt{1,6483 \times 10^{-6}} = 0,0012839$$

Concluindo, $V_{amostra} = (1 \pm 0,0012839)\text{ mL}$

5.3.4.2 Cálculo da incerteza combinada

Mais uma vez, as restantes condições da análise são idênticas e apenas a incerteza associada ao $V_{amostra}$ se alterou. Assim, o resultado final tendo em conta o fator de diluição e a sua incerteza combinada para um padrão de menor concentração:

$$C_{final} = \frac{28,388}{1} \pm \sqrt{\left(\frac{1,3010}{28,388}\right)^2 + \left(\frac{0,0012839}{1}\right)^2} \times \frac{28,388}{1}$$

$$C_{final} = 28,388 \pm 1,3015 \text{ mg/L}$$

E para um de maior concentração temos:

$$C_{final} = \frac{159,694}{1} \pm \sqrt{\left(\frac{1,3861}{159,694}\right)^2 + \left(\frac{0,0012839}{1}\right)^2} \times \frac{159,694}{1}$$

$$C_{final} = 159,694 \pm 1,4012 \text{ mg/L}$$

5.3.4.3 Cálculo da incerteza expandida

O valor da incerteza expandida para concentrações menores será:

$$U_{menor\ concentração} = 1,3015 \times 2 = 2,6030$$

Para concentrações maiores,

$$U_{maior\ concentração} = 1,4012 \times 2 = 2,8024$$

O resultado final da análise será dado como:

$$\text{Menor concentração} = (28,388 \pm 2,6) \text{ mg/L}$$

$$\text{Maior concentração} = (159,7 \pm 2,8) \text{ mg/L}$$

Após a determinação da incerteza para todas estas situações conclui-se que para concentrações próximas do LQ, estas apresentam um resultado final com uma incerteza de 9,2%, aproximadamente. Para concentrações próximas do padrão mais alto o valor da incerteza associada ao resultado final é menor, cerca de 1,8%

Desta análise surge também, a sugestão da diluição necessária nas águas residuais se efetuar diretamente na ampola de decantação, de forma a eliminar uma fonte de incerteza.



6.
CONSIDERAÇÕES
FINAIS

6.1 Conclusões

Atendendo ao conjunto de dados anteriormente apresentados e tratados pode-se afirmar que o método de análise Azul-de-metileno por Espectrofotometria de Absorção Molecular para determinação de detergentes é um método simples, exato e preciso, que se traduz em resultados confiáveis. Este trabalho permitiu aferir que a incerteza associada está enquadrada nos parâmetros comumente aceites para os ensaios analíticos.

Através dos estudos efetuados para a validação do método foi possível comprovar a validade deste e também definir critérios de aceitação para o trabalho que futuramente o Laboratório irá realizar:

Em relação à gama de trabalho, de 10 e 200 µg está adequadamente ajustada uma vez que o resultado do teste F realizado assim o indicou. Os padrões extremos apresentam CV inferiores a 10% quer em condições de repetibilidade, quer em condições de reprodutibilidade.

Apesar de ser referido em literatura de referência que a curva de calibração considerada apresenta linearidade na gama de trabalho, também foi efetuado o teste F que confirmou a linearidade. Também se verificou pela determinação das bandas de dispersão e dos respetivos intervalos de confiança que o método é bastante preciso atendendo à magnitude das bandas de dispersão face ao valor central.

Ficou estipulado, apesar dos poucos resultados que o Laboratório possui, que por cada série de amostras é efetuado um ensaio de recuperação e que serão aceites considerando valores num intervalo de 80 – 120% considerado aceitável nesta fase inicial de implementação do método.

Relativamente ao LQ o Laboratório estipulou que esse corresponderia ao valor do padrão mais baixo da curva de calibração (10 µg), dado que é o que normalmente se aplica em método com curvas de calibração. Ao efetuar os estudos de repetibilidade e reprodutibilidade, este padrão apresentou resultados satisfatórios permitindo aceitá-lo como LQ e o seu critério de aceitação ficou definido como 25% em relação ao valor teórico, isto é, entre 7,5 a 12,5 µg.

Em relação ao LD, o laboratório não definiu qualquer valor, mas impôs um critério de aceitação para os brancos que deverão apresentar valores de absorvância inferiores a 0,02.

No estudo da sensibilidade, o método revelou-se bastante estável ao longo do tempo permitindo ao Laboratório alargar para semestral a periodicidade para a construção de novas curvas e com critério de aceitação do declive de $0,0032 \pm 0,0005$.

Em termos de estudos repetibilidade, reprodutibilidade e precisão intermédia o método revelou-se preciso. Os estudos de repetibilidade contemplaram toda a gama de trabalho, com ensaios sobre os padrões extremos (10 e 200 µg LAS) e um padrão intermédio (100 µg LAS) tendo-se obtido CV inferiores a 10%. Nos estudos de reprodutibilidade foram avaliados os limites de reprodutibilidade com base nos EIL e, por fim, a precisão intermédia foi determinada recorrendo aos valores de amostras realizadas em duplicado.

A exatidão do método foi avaliada com base no pequeno histórico de EIL que o Laboratório possui tendo-se revelado, um método exato dado que os valores de Z-Score obtidos pelo Laboratório são inferiores a 2, ou seja são resultados satisfatórios.

A robustez do método ainda não é possível avaliar dado que é necessário mais tempo para reunir informação para tal.

Relativamente à incerteza, esta foi determinada pela abordagem “Passo a passo”, que se mostrou bastante trabalhosa, mas que numa fase inicial de implementação de um método onde existe pouco histórico permite um valor mais aproximado da verdadeira incerteza.

O cálculo da incerteza para as duas matrizes, e considerando diferentes fatores de diluição, permitiu concluir que um maior volume de amostra afeta o resultado final numa incerteza menor. No caso de se efetuar diluição verificou-se que quanto maior o grau de diluição maior a incerteza associada. Resumindo, apesar de ser um método demorado, que envolve muito material, com várias condicionantes, nomeadamente ao nível do processo de extração, este é um método com uma incerteza bastante razoável.

De forma resumida, a tabela seguinte demonstra a percentagem de incerteza associada a cada situação estudada:

Tabela 6.1 – Resumo das percentagens de incerteza

Matriz	Concentração em LAS (μg)	% Incerteza
Águas Consumo	28,388	9,18
	159,694	1,80
Águas Residuais sem diluição	28,388	9,17
	159,694	1,74
Águas Residuais com diluição 1:5	28,388	9,17
	159,694	1,74
Águas Residuais com diluição 1:100	28,388	9,17
	159,694	1,75

O método na sua globalidade apresenta-se como um método robusto e confiável que cumpre todas as exigências de validação dos métodos analíticos.

6.2 Sugestões futuras

No desenvolvimento desta tese evidenciou-se importância dos surfatantes nas suas possíveis aplicações, nomeadamente nos produtos de limpeza, e também salientou-se o seu impacto ambiental. Dada a relevância do assunto, atualmente e de futuro, tornam-se necessários estudos que incidam essencialmente no desenvolvimento de novas formulações de detergentes que proporcionem menor impacto no meio ambiente. A identificação de possíveis fontes desses contaminantes, relacionando o tipo de tensioativo, torna-se fulcral na resolução de questões relativas às áreas de saúde pública, meio ambiente e química analítica, assim como para o desenvolvimento de novos e/ou melhores métodos analíticos para determinação dos detergentes. Os esforços devem ainda ser dirigidos para que seja possível estabelecer métodos de controlo mais eficientes e definir valores limites para determinados componentes dos detergentes que são produzidos e lançados no meio ambiente, por não se encontrarem referidos na atual legislação.

De salientar a eventual necessidade de o Laboratório se adaptar a novas alterações, como por exemplo, pequenas modificações da atual técnica e/ou até a implementação de outras novas técnicas que resultam num aumento dos custos do Laboratório, mas que trazem exatidão e precisão dos resultados obtidos mantendo-se sempre na linha da frente no que diz respeito à garantia de satisfação do cliente.

De referir ainda que o Laboratório, para a realização da análise de robustez, irá reunir a informação necessária com base nas condições de realização de ensaios interlaboratoriais futuros. Através destes ensaios é possível recolher a informação necessária (diferentes laboratórios, diferentes analistas, diferentes métodos, diferentes equipamentos e outros sobre a mesma amostra) que normalmente não é realizável dentro de um mesmo laboratório.



7.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7.1 Bibliografia

- 75/440/CEE. (1975). DIRECTIVA DO CONSELHO de 16 de Junho de 1975 relativa à qualidade das águas superficiais destinadas à produção de água potável nos Estados-membros. *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*, Vol.15, Fasc. 01, 123-128.
- 79/869/CEE. (1979). DIRECTIVA DO CONSELHO de 9 de Outubro de 1979 relativa aos métodos de medida e à frequência das amostragens e da análise das águas destinadas à produção de água potável nos Estados-membros. *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*, Vol. 15, Fasc. 02, 146-155.
- Abbott, D. (1962). The Colorimetric Determination of Anionic Surface-active Materials in Water. *Analyst*, Vol.87, 286-293.
- Abbott, D. (1963). A rapid test for anionic detergents in drinking water. *Analyst*, Vol.88, 240-242.
- American Public Health Association. (2012). *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater*. Washington: 22 nd Edition.
- Appel, P. (2000). Modern methods of detergents manufacture. *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 3, N.º 3, 395-405.
- Barwick, V. (2003). Preparation of calibration curves: A guide to best practice.
- Becagli, S., Ghedini, C., Peeters, S., Rottiers, A., Traversi, R., Udisti, R., . . . Temara, A. (2011). MBAS (Methylene Blue Active Substances) and LAS (Linear Alkylbenzene Sulphonates) in Mediterranean coastal aerosols: Sources and transport processes. *Atmospheric Environment*, Vol. 45, 6788-6801.
- Benoliel, M., Aguiar, A., Paiva, C., Santos, E., Hespanhol, I., Jorge, I., . . . Santos, S. (2009). *Livro Azul: Água de Abastecimento – Conceitos, conselhos e recomendações*. Lisboa: Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem de Águas (APDA).
- Bhairi, S., & Mohan, C. (2007). *Calbiochem: Detergents - A guide to the properties and uses of detergents in biology and biochemistry*. San Diego: EMD Biosciences.

- Bruice, P. (2004). *Organic Chemistry*. 4th Edition, Pearson Prentice Hall.
- BS ISO 16262. (2009). *Water quality — Determination of the methylene blue active substances (MBAS) index — Method using continuous flow analysis (CFA)*.
- Çetintürk, K., & Güven, K. (2009). The effect of sodium chloride concentration on the assay of LAS in seawater by MBAS methods. *J. Black Sea/Mediterranean Environment*, 33-45.
- Christian, G. (1994). *Analytical Chemistry*. Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- Colombara, R., Tavares, M., & Massaro, S. (1997). Determinação simultânea de ânions por eletroforese capilar: Características e aplicações. *Química Nova*, Vol. 20, N.º5, 512-518.
- Cropton, R., & Joy, A. (1963). Determination of low concentrations of sodium dodecylbenzenesulphonate. *Analyst*, Vol.88, 516-521.
- Cserhádi, T., Forgács, E., & Oros, G. (2002). Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. *Environment International*, Vol. 28, 337– 348.
- Desai, J., & Banat, I. (1997). Microbial production of surfactants and their commercial potential. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, Vol. 61, N.º1, 47-64.
- DOQ- CGCRE-008. (2007). *Orientação sobre validação de métodos de ensaio*. INMETRO.
- EOSCA. (2000). *Bioaccumulation potential of surfactants*. European Oilfield Speciality Chemicals Association.
- Epton, S. (1947). A new method for the rapid titrimetric analysis of sodium alkyl sulfates and related compounds. *Trans. Faraday Soc.*, Vol.44, 226-230.
- EURACHEM/CITAC. (2012). *Quantifying uncertainty in analytical measurement*. UK.
- Ferreira, A. (2007). *Determinação de compostos prioritários em efluentes líquidos*. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

- Foley, P., Kermanshahi pour, A., Beach, E., & Zimmerman, J. (2012). Derivation and synthesis of renewable surfactants”. *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 70, N.º4, 1405-1608.
- Furton, K. G., & Norelus, A. (1993). Determining the critical micelle concentration of aqueous surfactant solutions. *Journal of Chemical Education*, Vol. 70, N.º 3, 24-257.
- George, A., & White, G. (1999). Optimization of the methylene blue assay for anionics surfactants added to estuarine and marine water. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol.18, N.º10, 2232-2236.
- Gray, J., Kanagy, L., Furlong, E., McCoy, J., & Kanagy, C. (2011). *Determination of the Anionic Surfactant Di(Ethylhexyl) Sodium Sulfosuccinate in Water Samples Collected from Gulf of Mexico Coastal Waters Before and After Landfall of Oil from the Deepwater Horizon Oil Spill, May to October, 2010*. Virginia: U.S. Geological Survey.
- Guia Relacre N.º 3. (1996). Validação de Resultados em Laboratórios Químicos. *Relacre*.
- Guia Relacre N.º 7. (1996). Ensaio Interlaboratoriais em Química. *Relacre*.
- Guia Relacre N.º13. (2000). Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química. *Relacre*.
- Hanif, N., Adnan, S., Latif, M., Zakaria, Z., Abdullahand, M., & Othman, M. (2012). The composition of surfactants in river water and its influence to the amount of surfactants in drinking water. *World Applied Sciences Journal*, Vol.17, N.º 8, 970-975.
- Heinig, K., & Vogt, C. (1999). Determination of surfactants by capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, Vol. 20, 3311-3328.
- Heleno, F., Lima, A., Afonso, R., & Coutrim, M. (2010). Otimização e validação de métodos analíticos para a determinação de BTEX em água utilizando extração por Headspace e microextração em fase sólida. *Quimica Nova*, Vol. 33, N.º 2, 329-336.
- Hennion, M. (1999). Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, Vol. 856, 3–54.

- Huber, L. (2010). *Validation of Analytical Methods*. Germany: Agilent Technologies.
- ICIS, C. (2011). *ICIS World Surfactants Conference*.
- ISO 5725. (1994). *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results (Parts 1 - 6)*.
- ISO 8466-1. (1990). *Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function*.
- ISO 8466-2. (2001). *Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions*.
- JCGM 100. (2008). *Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)*. Geneva, Switzerland.
- Jurado, E., Fernández-Serrano, M., Núñez-Olea, J., Luzón, G., & Lechuga, M. (2006). Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants: Applications to the study of primary biodegradation in aerobic screening tests. *Chemosphere, Vol. 65*, 278–285.
- Lara-Martín, P., Gómez-Parra, A., & González-Mazo, E. (2006). Simultaneous extraction and determination of anionic surfactants in waters and sediments. *Journal of Chromatography A, Vol. 1114*, 205-210.
- Li, K., Landrault, M., Fingas, M., & Llompart, M. (2003). Li, K., Landriault, M., Fingas, M. & Llompart, M. Accelerated solvent extraction (ASE) of environmental organic compounds in soils using a modified supercritical fluid extractor. *Journal of Hazardous Materials, Vol. 102*, 93-104.
- Lin, C. (2004). Determination of critical micelle concentration of surfactants by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A, Vol. 1037*, 467-478.
- Longwell, J., & Maniece, W. (1955). Determination of Anionic Detergents in Sewage, Sewage Effluents and River Waters. *Analyst, Vol. 80*, 167-171.

- Lui, X., Li, A., Zhou, B., Qiu, C., & Rem, H. (2009). Chemiluminescence determination of surfactant Triton X-100 in environmental water with luminol-hydrogen peroxide system. *Chemistry Central Journal*, 3-7.
- Malik, M., Hashim, M., Nabi, F., Thabaiti, S., & Khan, Z. (2011). Anti-corrosion ability of surfactants: A review. *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 6, 1927 – 1948.
- Martínez-Barrachina, S., Alonso, J., Matia, L., Prats, R., & Valle, M. (1999). Determination of Trace Levels of Anionic Surfactants in River Water and Wastewater by a Flow Injection Analysis System with On-Line Preconcentration and Potentiometric Detection. *Analytical Chemistry*, Vol. 71, N.º 17, 3684-3691.
- Massart, D., Vandeginste, B., Deming, S., Michotte, Y., & Kaufman, L. (1990). *Chemometrics: a textbook*. Amsterdam: Elsevier Science.
- Mastroti, R., Sousa, E., Abessa, D., & Sass, V. (1998). Avaliação preliminar da biodegradabilidade de tensoativos aniônicos em água do mar. *Rev. bras. oceanogr.*, Vol.46, N.º 2, 187-193.
- Mishra, M., Muthuprasanna, P., Prabha, K., Rani, P., Babu, I., Chandiran, I., . . . Shalini, S. (2009). Basics and potencial applications of surfactants – A review. *International Journal of PharmTech Research*, Vol. 1, N.º 4, 1354-1365.
- Morita, D., & Santana, J. (2005). II-289 – *Comparação entre o método do azul de metileno e cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) para a determinação das concentrações de surfatantes aniônicos em esgotos sanitários*. Brasil: ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- Morrison, R., Boyd, R., & Silva, M. (1981). *Química Orgânica*. Lisboa: 7ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian.
- Mulligan, C., Yong, R., & Gibbs, B. (2001). Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology*, Vol. 60, 371-380.
- NP EN ISO/IEC 14001. (2012). *Sistemas de gestão ambiental – Requisitos e linhas de orientação para a sua utilização*.

- NP EN ISO/IEC 17025. (2005). *Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração*.
- NP EN ISO/IEC 9001. (2008). *Sistemas de gestão da qualidade - Requisitos*.
- OGC007. (2007). *Guia para a quantificação de incerteza em ensaios químicos*. Instituto Português de Acreditação.
- Olkowska, E., Polkowska, Ż., & Namieśnik, J. (2012). Analytical procedures for the determination of surfactants in environmental samples. *Talanta*, Vol. 88, 1-13.
- Penteado, J., Seoud, O., & Carvalho, L. (2006). Alquilbenzeno sulfonato linear: Uma abordagem ambiental e analítica. *Química Nova*, Vol. 29, N.º 5, 1038-1046.
- Peters, F., Drummer, O., & Musshoff, F. (2007). Validation of new methods. *Forensic Science International*, Vol.165, 216–224.
- Popp, P., Keil, P., Möder, M., Paschke, A., & Thuss, U. (1997). Application of ASE followed by gas chromatography, HPLC and gas chromatography–mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, chlorinated pesticides and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in solid wastes. *Journal of Chromatography A*, Vol.774, 203-211.
- Ribani, M., Bottoli, C., Collins, C., Jardim, I., & Melo, L. (2004). Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, Vol. 27, N.º 5, 771-780.
- Ribeiro, F., Ferreira, M., Morano, S., Silva, L., & Schneider, R. (2008). Panilha de validação: Uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Química Nova*, Vol. 31, N.º 1, 164-171.
- Richter, B., Ezzell, J., Knowles, D., & Hoefler, F. (1997). Extraction of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Environmental Samples Using Accelerated Solvent Extraction (ASE). *Chemosphere*, Vol. 34, N.º 5-7, 975-987.
- Salager, J. (2002). *Surfactants: Types and uses*. Mérida, Venezuela: Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes.

- Schramm, L., Stasiuk, E., & Marangoni, D. (2003). Surfactants and their applications. *Annu. Rep. Prog. Chem, Sect. C*, 99, 3-48.
- Scullion, S., Clench, M., Cooke, M., & Ashcroft, A. (1996). Determination of surfactants in surface water by solid-phase extraction, liquid chromatography and liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Vol. 733, 207-216.
- Seddon, A., Curnow, P., & Booth, P. (2004). Membrane proteins, lipids and detergents: not just a soap opera. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1666, 105 – 117.
- Siggia, S. (1958). Recent advances in the analysis of soaps and synthetic detergents. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, 643-648.
- Silva, R., & Camões, M. (2010). The quality of standars in least squares calibrations. *Analytical Letters*, Vol. 43, 1257-1266.
- Snyder, C. (1995). *The Extraordinary Chemistry of Ordinary Things*. Second Edition, Jonh Wiley & Sons, Inc.
- Theib, A., & Worrell, E. (1999). Surfactant production and use in Germany: Resource requirements and CO2 emissions. *Resources, Conservation and Recycling*, Vol.25, 61-78.
- Ullmann, F., Gerhartz, W., Yamamoto, Y., Campbell, F., Pfefferkorn, R., & Rounsaville, J. (2005). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Versão electrónica.
- Valle, M., Alonso, J., Bartoli, J., & Marti, I. (1988). Spectrophotometric Determination of Low Levels of Anionic Surfactants in Water by Solvent Extraction in a Flow Injection System. *Analyst*, Vol.113, 1677-1681.
- Yang, C., Li, Y., & Huang, C. (2002). Determination of cationic surfactants in water samples by their enhanced resonance light scattering with azoviolet. *Anal Bioanal Chem*, Vol. 374, 868-872.
- Ying, G. (2006). Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International*, Vol.32, 417 – 431.

Yokoyama, Y., Tai, E., & Sato, H. (2011). Spectrometric determination of anionic surfactants in environmental waters based on anisole extraction of their bis[2-(5-chloro-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenolato]cobalt(III) ion pairs. *ANALYTICAL SCIENCES*, Vol. 27, 845-849.

7.2 Webgrafia

SMAS-SINTRA – Síntese Histórica. 2013

Disponível em URL:

<http://www.smas-sintra.pt/index.php?option=comcontent&task=view&id=21&Itemid=46>

Consultado a 20-01-2013

SMAS-SINTRA – Natureza e atribuições. 2013.

Disponível em URL:

http://www.smas-sintra.pt/index.php?option=com_content&task=view&id=20&Itemid=45

Consultado a 20-01-2013

Sistema anfilico – Química – Infoescola. 2013

Disponível em URL:

<http://www.infoescola.com/quimica/sistema-anfilico/>

Consultado a 02-02-2013

Dodecyl sulfate sodium salt for biochemistry and surfactants tests | Merck Millipore Portugal. 2013

Disponível em URL:

http://www.merckmillipore.com/portugal/chemicals/dodecyl-sulfate-sodium-salt/MDA-CHEM112533/p_NFib.s1LBqoAAAEWD.EfVhT1?WFSimpleSearch_NameOrID=151-21-3&BackButtonText=search+results

Consultado a 02-02-2013

Instituto Nacional de Estatística – Resultados definitivos população residente CENSOS 2011

Disponível em URL:

http://www.ine.pt/scripts/flex_definitivos/Main.html

Consultado a 13-03-2013

Processo de fabrico detergentes SOLVAY, 2013

Disponível em URL:

http://www.solvayplastics.com/sites/solvayplastics/EN/vinyls/Vinythai/Pages/Caustic_Soda_Applications.aspx

Consultado a 06-04-2013

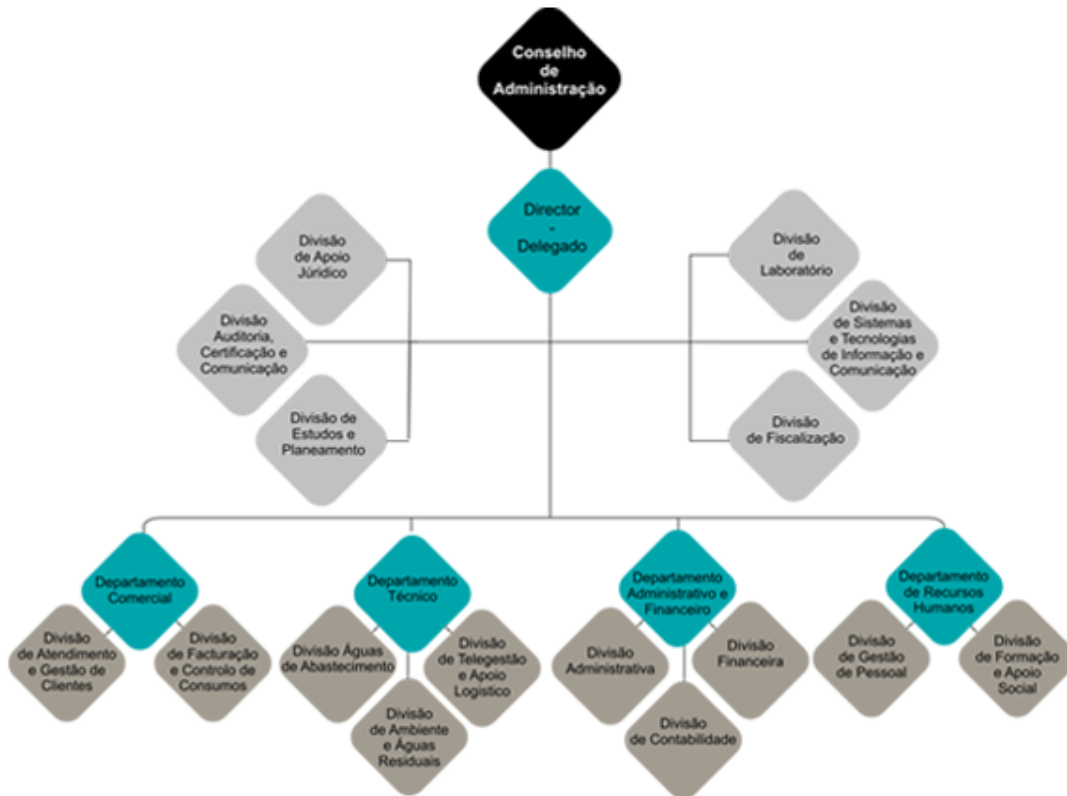


8.
ANEXOS

ANEXO 1

ORGANOGRAMA DOS SMAS DE SINTRA


Este anexo apresenta de seguida a estrutura flexível implementada nos SMAS de Sintra que resultou de uma reorganização das divisões e departamentos existentes, de forma a garantir a qualidade do serviço prestado.



ANEXO 2

SELO DA QUALIDADE ATRIBUIDO AOS SMAS DE SINTRA

Apresenta-se neste anexo o Selo da Qualidade exemplar da água para consumo humano, com o qual os SMAS de Sintra foram presenteados este ano. Este selo pretende distinguir as entidades que asseguram a qualidade da água para consumo através do cumprimento de todos os critérios legislados para o efeito.




Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos

<p>Centro Empresarial Torres de Lisboa Rua Tomás da Fonseca, Torre G – 9º 1600-209 LISBOA PORTUGAL</p> <p>Tel.: +351 210 052 200 Fax: + 351 210 052 258 E-mail: geral@ersar.pt www.ersar.pt</p>	<p>Ex.mo Senhor Presidente do Conselho de Administração SMAS de Sintra Av. Movimento das Forças Armadas, 16 2714-503 SINTRA</p>
---	---

vossa referência	vossa comunicação	nossa referência	nosso processo	data
your reference	your communication	our reference	our process	date
		O-008012/2013		2013-09-20

Assunto **Selos de Qualidade exemplar da água para consumo humano 2013**

subject

Ex.^{mo} Senhor, *Prado*

Como é do conhecimento de V. Ex.^a, foi estabelecida em 2006 uma parceria entre a Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR) e o Jornal Água&Ambiente, com a colaboração da Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem de Águas (APDA), da Associação Portuguesa de Engenharia Sanitária e Ambiental (APESB), da Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos (APRH) e do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), que pretende contribuir para a melhoria da qualidade dos serviços de abastecimento público de água, saneamento de águas residuais urbanas e gestão de resíduos sólidos urbanos através da atribuição anual dos "Prémios de Qualidade de Serviço em Águas e Resíduos", divulgando casos portugueses de excelência.

Neste enquadramento, a partir do corrente ano, e pela primeira vez, são atribuídos selos de *Qualidade exemplar da água para consumo humano*, que pretendem evidenciar as entidades prestadoras de serviços de abastecimento público de água que, no último ano de avaliação regulatória, tenham assegurado uma qualidade exemplar da água para consumo humano, nomeadamente verificando todos os critérios previstos no respetivo regulamento.

Neste quadro, é com muito prazer que comunicamos que **foi atribuído à entidade a que a V. Ex.^a preside o selo de Qualidade exemplar da água para consumo humano 2013.**

Às entidades gestoras a quem é atribuído um selo de qualidade do serviço será entregue um certificado e o direito de usar essa imagem, através da sua utilização na sua imagem institucional, nomeadamente no sítio da Internet, comunicações e publicidade, entre outras aplicações, associando-lhe assim uma marca única identificativa da qualidade do serviço prestado aos utilizadores. Este certificado será entregue em cerimónia pública a realizar no dia **27 de novembro de 2013** no âmbito do evento anual Expo Conferência da Água, promovido pelo Jornal Água&Ambiente, para o qual convidamos desde já V. Ex.^a estar presente.

Será disponibilizada mais informação sobre os selos e a cerimónia de entrega nos sítios da internet da ERSAR, do jornal Água&Ambiente e da conferência.

Com os melhores cumprimentos e felicitações pela atribuição do selo,

O Presidente do Júri,
Chaves
(Jaime Melo Baptista)


1/1

Processo 008012/13 nº 504 706 122

Em futuras comunicações referencie o mesmo número de documento ou de processo

ANEXO 3

ANEXO TÉCNICO DA ACREDITAÇÃO DOS SMAS DE SINTRA

O presente anexo apresenta o resultado do esforço realizado pelo Laboratório nos últimos anos. Neste anexo encontram-se todos os ensaios acreditados realizados nos SMAS de Sintra.

Anexo Técnico de Acreditação N° L0440-1

Accreditation Annex nr.

A entidade a seguir indicada está acreditada como Laboratório de Ensaios, segundo a norma NP EN ISO/IEC 17025:2005

Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra Laboratório de Análises de Água

Endereço Instalações Oficinas da Portela. Av. Almirante Gago Coutinho n° 18
Address 2710-418 Sintra

Contacto Ana Alegria
Contact

Telefone 219119561
Fax 219233762
E-mail ana.alegria@smas-sintra.pt
Internet www.smas-sintra.pt

Resumo do Âmbito Acreditado

Águas
Efluentes Líquidos
Resíduos Sólidos

Accreditation Scope Summary

Waters
Liquid Effluents
Solid Residues

Nota: ver na(s) página(s) seguinte(s) a descrição completa do âmbito de acreditação.

Note: see in the next page(s) the detailed description of the accredited scope.

A validade deste Anexo Técnico pode ser comprovada em
<http://www.ipac.pt/docsig/?37LD-Q611-T89R-AD59>

The validity of this Technical Annex can be checked in the website on the left.

Os ensaios podem ser realizados segundo as seguintes categorias:

- 0 Ensaios realizados nas instalações permanentes do laboratório
- 1 Ensaios realizados fora das instalações do laboratório ou em laboratórios móveis
- 2 Ensaios realizados nas instalações permanentes do laboratório e fora destas

Testing may be performed according to the following categories:

- 0 Testing performed at permanent laboratory premises
- 1 Testing performed outside the permanent laboratory premises or at a mobile laboratory
- 2 Testing performed at the permanent laboratory premises and outside

O IPAC é signatário dos Acordos de Reconhecimento Mútuo da EA e do ILAC

IPAC is a signatory to the EA MLA and ILAC MRA

O presente Anexo Técnico está sujeito a modificações, suspensões temporárias e eventual anulação, podendo a sua actualização ser consultada em www.ipac.pt.

This Annex can be modified, temporarily suspended and eventually withdrawn, and its status can be checked at www.ipac.pt.

Edição n.º 5 • Emitido em 2013-04-02 • Página 1 de 6

Anexo Técnico de Acreditação N° L0440-1

Accreditation Annex nr.

Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra Laboratório de Análises de Água

N° Nr	Produto Product	Ensaio Test	Método de Ensaio Test Method	Categoria Category
ÁGUAS E EFLUENTES LÍQUIDOS <i>WATERS AND LIQUID EFFLUENTS</i>				
1	Águas de Consumo e Naturais	Detecção e Enumeração de Bactérias Coliformes Membrana Filtrante	MI mic 01*(2011-12-28) (ISO 9308-1:2000)	0
2		Detecção e Enumeração de <i>Escherichia coli</i> Membrana Filtrante	MI mic 01*(2011-12-28) (ISO 9308-1:2000)	0
3		Detecção e Enumeração de <i>Pseudomona aeruginosa</i> Membrana Filtrante	MI mic 02*(2011-11-15) (ISO 16266:2006)	0
4		Enumeração de Microrganismos viáveis - Germes a 22°C Incorporação	ISO 6222:1999	0
5		Enumeração de Microrganismos viáveis - Germes a 37°C Incorporação	ISO 6222:1999	0
6		Detecção e Enumeração de Enterococos Membrana Filtrante	ISO 7899-2:2000	0
7	Águas de Consumo, Naturais, Balneares e Residuais (tratadas)	Detecção de <i>Salmonella</i> Membrana Filtrante	ISO 19250:2010	0
8	Águas de Consumo e Naturais	Enumeração de <i>Clostridium perfringens</i> (presuntivo) Membrana Filtrante	EPA/600/R-95/178:1996	0
9		Determinação de Alcalinidade Método Potenciométrico	MI fq 30 (2012-08-06)	0
10		Determinação do teor de Bicarbonato Método Potenciométrico (cálculo)	MI fq 30 (2012-08-06)	0
11	Águas de Consumo, Naturais e Residuais	Determinação de Cloreto Método Potenciométrico	MI fq 29 (2012-08-16)	0
12	Águas de Consumo e Naturais	Determinação de Dureza Método Potenciométrico	MI FQ 02 (2011-11-17)	0
13		Determinação de Cálcio Método Potenciométrico	MI FQ 02 (2011-11-17)	0
14		Determinação de Magnésio Método Potenciométrico	MI FQ 02 (2011-11-17)	0
15		Determinação de Turvação Turbidimetria	MI fq08* (2012-08-16) (ISO 7027:1999 NP EN 27027:1997)	0

Edição n.º 5 • Emitido em 2013-04-02 • Página 2 de 6

Anexo Técnico de Acreditação N° L0440-1

Accreditation Annex nr.

Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra Laboratório de Análises de Água

Nº Nr	Produto Product	Ensaio Test	Método de Ensaio Test Method	Categoria Category
16	Águas de Consumo e Naturais	Determinação de cor Espectrofotometria de Absorção Molecular	Mlfq11* (2010-09-10) (ISO 7887:1994 SMEWW 2120 C)	0
17		Determinação de temperatura Termometria	Mlfq16* (2011-11-21) (SMEWW 2550)	1
18		Colheita de Amostras para Análise de Parâmetros Físico-Químicos constantes deste anexo técnico	ISO 5667-5:2006	1
19		Colheita de Amostras para Análise de Mercúrio	ISO 5667-5:2006	1
20		Colheita de Amostras para Análise de Sódio, Alumínio, Manganês, Zinco, Bário, Boro, Arsénio, Selénio, Cádmio e Antimónio	ISO 5667-5:2006	1
21		Colheita de Amostras para Análise de Chumbo, Níquel, Crómio e Cobre	ISO 5667-5:2006	1
22		Colheita de Amostras para Análise de Carbono Orgânico Total (TOC)	ISO 5667-5:2006	1
23		Colheita de Amostras para Análise de Cianetos (CN)	ISO 5667-5:2006	1
24		Colheita de Amostras para Análise de Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares (HAP)	ISO 5667-5:2006	1
25		Colheita de Amostras para Análise de Pesticidas	ISO 5667-5:2006	1
26		Colheita de Amostras para Análise de Fluoretos	ISO 5667-5:2006	1
27		Colheita de Amostras para Análise de Trihalometanos e outros haletos de alquilo	ISO 5667-5:2006	1
28		Colheita de Amostras para Análise de Bromatos (BrO ₃)	ISO 5667-5:2006	1
29		Colheita de Amostras para Análise de Cheiro e Sabor	ISO 5667-5:2006	1
30		Colheita de Amostras para Análise de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC's): Benzeno, 1,2-dicloroetano	ISO 5667-5:2006	1
31		Colheita de Amostras para Análise de Epicloridrina	ISO 5667-5:2006	1
32		Colheita de Amostras para Análise de Azoto Kjeldahl	ISO 5667-5:2006	1
33		Colheita de Amostras para Análise de Substâncias Tensioactivas - Detergentes	ISO 5667-5:2006	1
34		Colheita de Amostras para Análise de Hidrocarbonetos Dissolvidos	ISO 5667-5:2006	1
35		Colheita de Amostras para Análise de Substâncias Extraíveis com Clorofórmio	ISO 5667-5:2006	1

INSTITUTO PORTUGUÊS DE ACREDITAÇÃO



PORTUGUESE ACCREDITATION INSTITUTE
 Rua António Gâo, 2-5º 2829-513 CAPARICA Portugal
 Tel +351.212 948 201 Fax +351.212 948 202
 acredita@ipac.pt www.ipac.pt

Anexo Técnico de Acreditação N° L0440-1

Accreditation Annex nr.

Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra Laboratório de Análises de Água

N° Nr	Produto Product	Ensaio Test	Método de Ensaio Test Method	Categoria Category
36	Águas de Consumo e Naturais	Colheita de Amostras para Análise de Parâmetros Microbiológicos constantes deste anexo técnico	ISO 19458:2006	1
37	Águas de Consumo	Determinação de Cloro residual Colorimetria	Mlfq10* (2011-11-28) (SMEWW 4500 Cl ⁻)	1
38	Águas de Consumo, Naturais e Residuais	Determinação de Azoto Amoniacal Método Colorimétrico - Espectrofotometria de Absorção Molecular - Fluxo Segmentado	MI FQ 01 (2011-09-19)	0
39		Determinação de Ferro Método Colorimétrico - Espectrofotometria de Absorção Molecular - Fluxo Segmentado	MI FQ 03 (2011-09-19)	0
40		Determinação de Fosfato Método Colorimétrico - Espectrofotometria de Absorção Molecular - Fluxo Segmentado	MI FQ 04 (2010-08-09)	0
41		Determinação de Nitrato Método Colorimétrico - Espectrofotometria de Absorção Molecular - Fluxo Segmentado	MI FQ 05 (2011-09-19)	0
42		Determinação de Nitrito Método Colorimétrico - Espectrofotometria de Absorção Molecular - Fluxo Segmentado	MI FQ 06 (2011-09-19)	0
43		Determinação da Oxidabilidade Método Volumétrico	NP 731:1969	0
44		Determinação de Condutividade Electrometria	Mlfq09* (2010-09-17) (INP EN 27888:1996)	0
45		Determinação de pH Electrometria	Mlfq13* (2008-11-18) (SMEWW 4500 H ⁺)	0
46		Determinação de Sulfatos Espectrofotometria de Absorção Molecular	Mlfq12* (2011-09-19) (LAE 7.49.2)	0
47	Águas Balneares e Residuais (tratadas)	Detecção e enumeração de Enterococos Membrana Filtrante	ISO 7899-2:2000	0
48		Detecção e enumeração de Bactérias coliformes Membrana Filtrante	Mlmic01* (2011-12-28) (ISO 9308-1:2000)	0
49	Águas Naturais, Balneares e Residuais (tratadas)	Detecção e enumeração de Coliformes termotolerantes Membrana Filtrante	Mlmic01* (2011-12-28) (ISO 9308-1:2000)	0
50		Detecção e enumeração de <i>Escherichia coli</i> Membrana Filtrante	Mlmic01* (2011-12-28) (ISO 9308-1:2000)	0

Edição n.º 5 • Emitido em 2013-04-02 • Página 4 de 6

INSTITUTO PORTUGUÊS DE ACREDITAÇÃO



PORTUGUESE ACCREDITATION INSTITUTE
 Rua António Gão, 2-5º 2829-513 CAPARICA Portugal
 Tel +351.212.948.201 Fax +351.212.948.202
 acredita@ipac.pt www.ipac.pt

Anexo Técnico de Acreditação Nº L0440-1

Accreditation Annex nr.

Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra Laboratório de Análises de Água

Nº Nr	Produto Product	Ensaio Test	Método de Ensaio Test Method	Categoria Category
51	Águas Naturais e Residuais	Determinação de sólidos suspensos totais (SST) Gravimetria	Mlfq17* (2011-11-14) (EN 872:2005; SMEVW 2540 D)	0
52		Determinação de Carência Química de Oxigénio (CQO) Digestão e titulação	Mlfq19* (2012-11-20) (HP 4329:1996)	0
53		Determinação de Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO) Manométrica	Mlfq20* (2010-05-26) (SMEVW 5210 D)	0
54	Águas de Consumo, Naturais, Balneares e Residuais	Pesquisa e Quantificação de bactérias coliformes Substrato enzimático (Colilert)	Mmic05 (2012-08-17)	0
55		Pesquisa e Quantificação de coliformes termotolerantes Substrato enzimático (Colilert)	Mmic05 (2012-08-17)	0
56		Pesquisa e Quantificação de <i>Escherichia coli</i> Substrato enzimático (Colilert)	Mmic05 (2012-08-17)	0
57		Pesquisa e Quantificação de Enterococos Substrato enzimático (Enterolert)	Mmic06* (2011-11-15) (ASTM D 6503-99)	0
58	Águas Naturais e Residuais	Determinação de Carência Química de Oxigénio (CQO) Digestão em vaso fechado	MI fq28* (2012-06-22) (ISO 15705:2002)	0
59	Águas de Consumo e Naturais	Pesquisa e Quantificação de <i>Clostridium perfringens</i> Membrana Filtrante	Mmic04* (2012-06-11) (EPA/600/R95/178:1996 EA (UK) Part 6:2010)	0
RESÍDUOS SÓLIDOS SOLID RESIDUES				
60	Lamas	Pesquisa e Quantificação de <i>Escherichia coli</i> Incorporação	Mmic08* (2011-01-19) (ISO 16449-2:2001)	0
61		Pesquisa de <i>Salmonella</i> Incorporação	Mmic07* (2012-12-20) (ISO 6579:2002/ Amd.1:2007)	0
FIM END				

Anexo Técnico de Acreditação N° L0440-1

Accreditation Annex nr.

Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de
Sintra
Laboratório de Análises de Água

N° Nr	Produto Product	Ensaio Test	Método de Ensaio Test Method	Categoria Category
----------	--------------------	----------------	---------------------------------	-----------------------

Notas:

Notes:

- "MI mic nn e MI FQ nn" indicam métodos internos do Laboratório.
- Os métodos internos assinalados com asterisco (*) são realizados com base no(s) documento(s) normativo(s) junto indicado(s).
- Os métodos de filtração por membrana não se aplicam a águas com elevada carga microbiana interferente e matéria em suspensão.
- "SMEWW" indica "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 21st Edition.
- "LAE" indica "L'Analyse des Eaux", Rodier 9e Edition.



Documento assinado
eletronicamente por:
Leopoldo Cortez
Presidente

ANEXO 4

DECRETO-LEI N.º 236/1998'

Apresenta-se de seguida as páginas consideradas mais relevantes, no contexto deste trabalho, do Decreto-Lei 236/1998 de 1 de Agosto. Optou-se por apresentar a página inicial (Introdução, Disposições Finais e Âmbito), as páginas de Siglas e Definições e as páginas relativas aos tensoativos.

Este Decreto-Lei poderá ser consultado na íntegra no Diária da República Eletrónico (www.dre.pt) e mais especificamente no *link*:

<http://dre.pt/pdf1sdip/1998/08/176A00/36763722.pdf>

MINISTÉRIO DO AMBIENTE**Decreto-Lei n.º 236/98**

de 1 de Agosto

Após oito anos de experiência na aplicação do Decreto-Lei n.º 74/90, de 7 de Março, considera-se oportuno proceder a uma revisão do seu regime jurídico no sentido de reforçar a operacionalidade dos objectivos visados com este diploma e resolver o contencioso resultante da incompleta e, por vezes, incorrecta transposição das várias directivas comunitárias relativas à qualidade da água.

Numa perspectiva de protecção da saúde pública, de gestão integrada dos recursos hídricos e de preservação do ambiente, pretende-se também com este novo diploma legal clarificar as competências das várias entidades intervenientes no domínio da qualidade da água, bem como conciliar esta matéria com alterações legislativas que ocorreram após a entrada em vigor do diploma em apreço e que com ele se relacionam, como sejam as alterações decorrentes dos Decretos-Leis n.ºs 45/94, de 22 de Fevereiro, e 46/94, da mesma data, relativos, respectivamente, ao planeamento dos recursos hídricos e ao licenciamento das utilizações do domínio hídrico.

Embora o presente projecto proceda à revogação de um decreto-lei emitido ao abrigo de autorização legislativa, a matéria de que trata não se insere no âmbito da competência legislativa reservada da Assembleia da República, quer porque não cuida do regime de bens do domínio público quer ainda porque se atém ao regime geral das contra-ordenações.

Constituindo as águas superficiais, por princípio, um bem do domínio público e tratando o presente diploma destas águas (a par com outras já de natureza privada), fá-lo ou no âmbito do regime de licenciamento contido no Decreto-Lei n.º 46/94 (autorizado), ou no sentido de garantir uma actuação da Administração que preserve e melhore a qualidade das águas visando potenciar o seu uso público de uma forma que, desde logo, não ponha em causa a saúde pública.

As normas constantes deste diploma atinentes às águas públicas deixam incólume o regime do Decreto-Lei n.º 46/94 — diploma inexistente aquando da emissão do Decreto-Lei n.º 74/90 —, mais não fazendo do que limitar o amplo poder discricionário deixado pelo legislador de 1994 nas mãos da Administração no procedimento tendente à autorização da sua utilização privativa. É, assim, imposta à Administração uma actuação destinada a garantir que, em termos da qualidade da água, as expectativas do utilizador não são postas em causa.

Foi ouvida a Associação Nacional de Municípios Portugueses.

Foram ouvidos os órgãos de governo próprio das Regiões Autónomas dos Açores e da Madeira.

Assim, nos termos do n.º 5 do artigo 112.º e da alínea a) do n.º 1 do artigo 198.º da Constituição, o Governo decreta o seguinte:

CAPÍTULO I**Disposições gerais****Artigo 1.º****Objectivo**

O presente diploma estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger

o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos.

Artigo 2.º**Âmbito**

1 — Para a prossecução do objectivo mencionado no artigo anterior, o presente diploma define os requisitos a observar na utilização das águas para os seguintes fins:

- a) Águas para consumo humano:
 - a1) Águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano;
 - a2) Águas subterrâneas destinadas à produção de água para consumo humano;
 - a3) Águas de abastecimento para consumo humano;
- b) Águas para suporte da vida aquícola:
 - b1) Águas doces superficiais para fins aquícolas — águas piscícolas;
 - b2) Águas do litoral e salobras para fins aquícolas — águas conquícolas;
 - b3) Águas do litoral e salobras para fins aquícolas — águas piscícolas;
- c) Águas balneares;
- d) Águas de rega.

2 — São ainda definidas no presente diploma as normas de descarga das águas residuais na água e no solo, visando a promoção da qualidade do meio aquático e a protecção da saúde pública e dos solos.

3 — São excluídas do âmbito de aplicação do presente diploma as seguintes categorias de água:

- a) Águas minerais naturais;
- b) Águas de nascente, nos parâmetros de qualidade que são contemplados em legislação específica;
- c) Águas utilizadas na recarga de lençóis freáticos;
- d) Águas que pelos usos específicos requeiram características de qualidade diferentes;
- e) Águas para uso industrial, excepto aquelas a que se refere o artigo 20.º;
- f) Águas destinadas a fins terapêuticos, a piscinas e a outros recintos com diversões aquáticas;
- g) Águas de bacias naturais ou artificiais utilizadas para a criação intensiva de peixes.

4 — São ainda excluídas do âmbito de aplicação do presente diploma as seguintes descargas de águas residuais, que são objecto de legislação específica:

- a) Descarga de lodos de dragagem;
- b) Descargas operacionais nas águas do mar territorial, efectuadas a partir de navios;
- c) Imersão de resíduos nas águas do mar territorial, efectuadas a partir de navios;
- d) Descargas de águas que contenham substâncias radioactivas.

5 — A aplicação das disposições do presente diploma não poderá, em caso algum, ter como efeito, directo ou indirecto, a deterioração da qualidade das águas.

Artigo 3.º

Siglas e definições

Para os efeitos do presente diploma entende-se por:

- 1) «Abastecimento particular» — sistema de abastecimento de água que funciona sob responsabilidade particular;
- 2) «Águas balneares» — as águas doces lóxicas e lénticas, comumente designadas de correntes e paradas, assim como a água do mar e as águas estuarinas, que se encontrem classificadas como águas balneares ou, não estando classificadas, onde o banho não esteja interdito e seja habitualmente praticado por um número considerável de banhistas (aproximadamente 100/dia, durante a época balnear);
- 3) «Água de rega» — água superficial ou subterrânea ou água residual, que vise satisfazer ou complementar as necessidades hídricas das culturas agrícolas ou florestais;
- 4) «Águas residuais domésticas» — águas residuais de instalações residenciais e serviços, essencialmente provenientes do metabolismo humano e de actividades domésticas;
- 5) «Águas residuais industriais» — todas as águas residuais provenientes de qualquer tipo de actividade que não possam ser classificadas como águas residuais domésticas nem sejam águas pluviais;
- 6) «Águas residuais urbanas» — águas residuais domésticas ou a mistura destas com águas residuais industriais ou com águas pluviais;
- 7) «CE» — Comissão Europeia;
- 8) «Classificação» — conjunto de acções, realizadas pelos serviços competentes da Administração Pública, tendente a averiguar da adequação das características, actuais ou potenciais, de uma determinada massa de água a um dado uso. Todas as demais utilizações da mesma massa de água são admitidas desde que não ponham em causa a qualidade exigida para o uso para a qual foi classificada;
- 9) «Controlo» — conjunto de acções de avaliação da qualidade da água realizadas com carácter regular pela entidade responsável pela gestão dos recursos hídricos em sistemas naturais ou pela entidade gestora do sistema de abastecimento de água, do sistema de tratamento de águas residuais ou da instalação industrial, com vista à manutenção permanente da sua qualidade em conformidade com a norma ou padrão estabelecido legalmente;
- 10) «Critério de verificação de conformidade da qualidade da água» — conjunto de regras que permitem avaliar se a qualidade da água, determinada nas condições e com a frequência estipulada, cumpre a norma ou padrão de qualidade referente a determinado uso;
- 11) «DGA» — Direcção-Geral do Ambiente;
- 12) «DCS» — delegado concelhio de saúde;
- 13) «DGF» — Direcção-Geral das Florestas;
- 14) «DGFCQA» — Direcção-Geral de Fiscalização e Controlo da Qualidade Alimentar;
- 15) «DGPA» — Direcção-Geral das Pescas e Aquicultura;
- 16) «DGPC» — Direcção-Geral de Protecção das Culturas;
- 17) «DGS» — Direcção-Geral da Saúde;
- 18) «DRA» — direcção regional do ambiente ou direcções regionais do ambiente;
- 19) «DRAg» — direcção regional de agricultura;
- 20) «DRS» — delegado regional de saúde;
- 21) «Entidade gestora do sistema de abastecimento público» ou «entidade gestora» — a entidade responsável pela exploração e funcionamento, e eventualmente também pela concepção e construção, do sistema de abastecimento público de água ou de parte deste sistema, nos termos estabelecidos na legislação aplicável;
- 22) «Enriquecimento natural» — o processo pelo qual uma determinada massa de água recebe do solo certas substâncias nele contidas, sem intervenção humana;
- 23) «Entidade gestora da instalação» — qualquer pessoa, singular ou colectiva, proprietária da instalação industrial ou que proceda à sua exploração por lhe ter sido transmitido esse poder;
- 24) «Época balnear» — o período durante o qual se prevê uma afluência importante de banhistas, tendo em conta os usos locais, considerando eventuais disposições legais ou regulamentares respeitantes à prática de banhos, bem como as condições meteorológicas. Em Portugal continental, o período de tempo compreendido entre 1 de Junho e 30 de Setembro de cada ano, estabelecido de acordo com o artigo 13.º do Decreto-Lei n.º 42 305, de 5 de Junho de 1959, que promulga o Regulamento de Assistência a Banhistas nas Praias, com a nova redacção que lhe foi dada no Decreto n.º 49 007, de 13 de Maio de 1969;
- 25) «Exactidão» — a diferença entre o valor real de um parâmetro e o valor médio experimental obtido, podendo ser expressa em percentagem do valor real;
- 26) «Fiscalização» — conjunto de acções realizadas com carácter sistemático pela entidade que intervém no processo de licenciamento das utilizações da água, com o objectivo de averiguar o cumprimento das disposições legais e especificações técnicas, defender a saúde pública e proteger o ambiente;
- 27) «GRI» — Gabinete de Relações Internacionais do Ministério do Ambiente;
- 28) «ICN» — Instituto da Conservação da Natureza;
- 29) «IGA» — Inspeção-Geral do Ambiente;
- 30) «IGM» — Instituto Geológico e Mineiro;
- 31) «IHERA» — Instituto de Hidráulica, Engenharia Rural e Ambiente;
- 32) «IM» — Instituto de Meteorologia;
- 33) «INAG» — Instituto da Água;
- 34) «Inspeção» — conjunto de acções dirigidas de observação realizadas pela IGA com vista a velar pelo cumprimento das leis, regulamentos, instruções, despachos e demais normas jurídicas ou contratuais que disciplinam as actividades económicas na sua relação com o ambiente;
- 35) «Instalação industrial» ou «instalação» — unidade técnica fixa onde são desenvolvidas uma ou mais actividades industriais ou quaisquer actividades directamente associadas que tenham uma relação técnica com as actividades exercidas no local e que possam ter efeitos sobre as emissões e a poluição.
- 36) «IPIMAR» — Instituto de Investigação das Pescas e do Mar;

- 37) «IPQ» — Instituto Português da Qualidade;
- 38) «Limite de detecção» — o valor mínimo do parâmetro examinado que pode ser detectado;
- 39) «Local de captação» — local onde quaisquer águas são captadas antes de serem submetidas a qualquer tratamento;
- 40) «MA» — Ministério do Ambiente;
- 41) «MADRP» — Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas;
- 42) «Massa de água» — um elemento discreto e homogéneo de águas superficiais ou subterrâneas, como por exemplo um aquífero, lago, reservatório, secção de ribeiro, rio ou canal, estuário ou secção de águas costeiras;
- 43) «Método analítico de referência» — um método que permite determinar com fiabilidade o valor de um parâmetro de uma dada norma de qualidade da água ou norma de descarga relativamente ao qual serão comparados outros métodos analíticos utilizados;
- 44) «MNE» — Ministério dos Negócios Estrangeiros;
- 45) «MS» — Ministério da Saúde;
- 46) «Norma de descarga de águas residuais» ou «norma de descarga» — o conjunto de preceitos, onde se incluem VLE, a observar na descarga das águas residuais na água e no solo visando a sua protecção contra a poluição;
- 47) «Norma ou padrão de qualidade da água» — valores de parâmetros físicos, químicos, biológicos e microbiológicos que definem uma qualidade da água aceite como adequada para determinado uso;
- 48) «Objectivo de qualidade da água» — qualidade pretendida para uma massa de água por um determinado período de tempo ou a alcançar dentro de um determinado prazo;
- 49) «Poluição» — introdução directa ou indirecta, por acção humana, de substâncias ou de calor na água e no solo, susceptíveis de prejudicar a saúde humana ou a qualidade do ambiente e de causar a deterioração dos bens materiais, ou a deterioração ou entraves na fruição do ambiente e na legítima utilização da água e do solo;
- 50) «Precisão» — intervalo no qual se encontram 95% dos resultados das medições efectuadas sobre uma mesma amostra empregando o mesmo método;
- 51) «Qualidade da água» — conjunto de valores de parâmetros físicos, químicos, biológicos e microbiológicos da água que permite avaliar a sua adequação para determinados usos directos ou potenciais;
- 52) «Rejeição ou descarga de águas residuais» — a introdução nas águas ou no solo de águas residuais;
- 53) «SNPC» — Serviço Nacional de Protecção Civil;
- 54) «Sistema de abastecimento de água para consumo humano» ou «sistema de abastecimento» — o conjunto constituído por estruturas e equipamentos destinados, genericamente, à captação, ao tratamento, à adução, ao armazenamento e à distribuição de água para consumo humano, sob a responsabilidade de uma ou mais entidades gestoras ou um particular;
- 55) «Sistema de abastecimento público» — sistema de abastecimento que funciona permanentemente sob a responsabilidade de uma ou mais entidades gestoras;
- 56) «Substância» — qualquer elemento químico ou seus compostos, com excepção de substâncias radioactivas, na acepção da Directiva n.º 80/836/Euratom, de 15 de Julho, e dos organismos geneticamente modificados, na acepção das Directivas n.ºs 90/219/CEE e 90/220/CEE, do Conselho, de 23 de Abril;
- 57) «Substância perigosa» — substância que pertence às famílias e grupos de substâncias constantes das listas I e II do anexo XIX;
- 58) «Valor limite de emissão» ou «VLE» — a massa, expressa em unidades específicas para cada parâmetro, a concentração ou o nível de uma emissão de determinada substância que não deve ser excedido durante um ou mais períodos determinados de tempo por uma instalação na descarga no meio aquático e no solo. Os VLE podem igualmente ser fixados para determinados grupos, famílias ou categorias de substâncias, designadamente os referidos no anexo XIX. A quantidade máxima pode ser expressa, ainda, em unidade de massa do poluente por unidade do elemento característico da actividade poluente (por exemplo, por unidade de massa de matéria-prima ou por unidade de produto);
- 59) «Valor máximo admissível» ou «VMA» — valor de norma de qualidade que não deverá ser ultrapassado;
- 60) «Valor máximo recomendado» ou «VMR» — valor de norma de qualidade que, de preferência, deve ser respeitado ou não excedido;
- 61) «Vigilância sanitária» — conjunto de acções desenvolvidas com vista à avaliação da qualidade da água e à prevenção de riscos para a saúde pública realizadas pelos serviços competentes do MS, sob a coordenação e responsabilidade das autoridades de saúde.
- 62) «Zona balnear» — local onde se situam as águas balneares.

Artigo 4.º

Comissões de acompanhamento

Para acompanhar a execução do estabelecido no presente diploma, nomeadamente no que se refere à sua adaptação ao progresso técnico e científico, serão criadas comissões de acompanhamento (CA) cuja composição será definida por despacho conjunto do Ministro do Ambiente e dos ministros responsáveis pela tutela dos sectores directamente envolvidos.

CAPÍTULO II

Água para consumo humano

SECÇÃO I

Águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano

Artigo 5.º

Objectivo e âmbito

1 — As disposições da presente secção transpõem para o direito nacional a Directiva n.º 75/440/CEE, do Conselho, de 16 de Junho, relativa à qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano, e a Directiva n.º 79/869/CEE, do Conselho, de 9 de Outubro, relativa aos métodos analíticos

3696

DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A

N.º 176 — 1-8-1998

Artigo 83.º

Norma revogatória

1 — É revogado o Decreto-Lei n.º 74/90, de 7 de Março, mantendo-se em vigor as Portarias n.ºs 809/90, de 10 de Setembro, 810/90, de 10 de Setembro, 505/92, de 19 de Junho, 512/92, de 22 de Junho, 1030/93, de 14 de Outubro, 1033/93, de 15 de Outubro, 1049/93, de 19 de Outubro, 895/94, de 3 de Outubro, 1147/94, de 26 de Dezembro, e 423/97, de 25 de Junho.

2 — É revogada a Portaria n.º 632/94, de 15 de Julho.

3 — Os acordos sectoriais, também designados por acordos voluntários, e os contratos de adaptação ambiental celebrados durante a vigência do Decreto-Lei n.º 74/90, de 7 de Março, mantêm-se em vigor até ao seu termo.

4 — A captação de águas subterrâneas destinada ao abastecimento público, independentemente das caracte-

ísticas que revista, carece de título de utilização do domínio hídrico, a emitir nos termos gerais constantes do Decreto-Lei n.º 46/94, de 22 de Fevereiro.

Visto e aprovado em Conselho de Ministros de 4 de Junho de 1998. — *António Manuel de Oliveira Guterres* — *Elisa Maria da Costa Guimarães Ferreira*.

Promulgado em 8 de Julho de 1998.

Publique-se.

O Presidente da República, JORGE SAMPAIO.

Referendado em 14 de Julho de 1998.

O Primeiro-Ministro, *António Manuel de Oliveira Guterres*.

ANEXO I

Qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano

Parâmetros	Expressão dos resultados	A1		A2		A3	
		VMR	VMA	VMR	VMA	VMR	VMA
pH, 25°C	Escala de Sorensen	6,5-8,5	—	5,5-9,0	—	5,5-9,0	—
Cor (após filtração simples)	mg/l, escala Pt-Co	10	(O) 20	50	(O) 100	50	(O) 200
Sólidos suspensos totais	mg/l	25	—	—	—	—	—
Temperatura	°C	22	(O) 25	22	(O) 25	22	(O) 25
Condutividade	µS/cm, 20°C	1 000	—	1 000	—	1 000	—
Cheiro	Factor de diluição, a 25°C	3	—	10	—	20	—
Nitratos (*)	mg/l NO ₃	25	(O) 50	—	(O) 50	—	(O) 50
Fluoretos (1)	mg/l F	0,7-1,0	1,5	0,7-1,7	—	0,7-1,7	—
Cloro orgânico total extraível	mg/l Cl	—	—	—	—	—	—
Ferro dissolvido (*)	mg/l Fe	0,1	0,3	1,0	2,0	1,0	—
Manganês (*)	mg/l Mn	0,05	—	0,10	—	1,00	—
Cobre	mg/l Cu	0,02	(O) 0,05	0,05	—	1,00	—
Zinco	mg/l Zn	0,5	3,0	1,0	5,0	1,0	5,0
Boro	mg/l B	1,0	—	1,0	—	1,0	—
Berílio	mg/l Be	—	—	—	—	—	—
Cobalto	mg/l Co	—	—	—	—	—	—
Níquel	mg/l Ni	—	—	—	—	—	—
Vanádio	mg/l V	—	—	—	—	—	—
Arsénio	mg/l As	0,01	0,05	—	0,05	0,05	0,10
Cádmio	mg/l Cd	0,001	0,005	0,001	0,005	0,001	0,005
Crómio total	mg/l Cr	—	0,05	—	0,05	—	0,05
Chumbo	mg/l Pb	—	0,05	—	0,05	—	0,05
Selénio	mg/l Se	—	0,01	—	0,01	—	0,01
Mercurio	mg/l Hg	0,0005	0,0010	0,0005	0,0010	0,0005	0,0010
Bário	mg/l Ba	—	0,1	—	1,0	—	1,0
Cianetos	mg/l CN	—	0,05	—	0,05	—	0,05
Sulfatos	mg/l SO ₄	150	250	150	(O) 250	150	(O) 250
Cloretos	mg/l Cl	200	—	200	—	200	—
Substâncias tensoactivas (que reagem com o azul-de-metileno).	mg/l, sulfato de lauril e sódio	0,2	—	0,2	—	0,5	—
Fosfatos (*) (2)	mg/l P ₂ O ₅	0,4	—	0,7	—	0,7	—
Fenóis	mg/l C ₆ H ₅ OH	—	0,001	0,001	0,005	0,010	0,100
Hidrocarbonetos dissolvidos ou emulsionados	mg/l	—	0,05	—	0,20	0,50	1,00
Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares	µg/l	—	0,2	—	0,2	—	1,0
Pesticidas totais (paratão, hexaclorociclo-hexano, dieldrina e outros).	µg/l	—	1,0	—	2,5	—	5,0
Carência química de oxigénio (CQO) (*)	mg/l O ₂	—	—	—	—	30	—
Oxigénio dissolvido (*) (3)	% saturação de O ₂	70	—	50	—	30	—
Carência bioquímica de oxigénio a (CBO ₅ , 20°C) (*)	mg/l O ₂	3	—	5	—	7	—
Azoto Kjeldahl (excluindo o azoto de NO ₂ e NO ₃)	mg/l N	1	—	2	—	3	—
Azoto amoniacal	mg/l NH ₄	0,05	—	1,00	1,50	2,00	(O) 4,00
Substâncias extraíveis com clorofórmio	mg/l	0,1	—	0,2	—	0,5	—
Carbono orgânico total (COT)	mg/l C	—	—	—	—	—	—

Parâmetros	Expressão dos resultados	A1		A2		A3	
		VMR	VMA	VMR	VMA	VMR	VMA
Carbono orgânico residual após floculação e filtração através de membrana (5µm).	mg/l C	-	-	-	-	-	-
Coliformes totais	/100 ml	50	-	5 000	-	50 000	-
Coliformes fecais	/100 ml	20	-	2 000	-	20 000	-
Estreptococos fecais	/100 ml	20	-	1 000	-	10 000	-
Salmonelas		Ausência em 5 000 ml	-	Ausência em 1 000 ml	-	-	-

(O) Os limites podem ser excedidos em caso de condições geográficas ou meteorológicas excepcionais (n.º 1 do artigo 10.º).

(*) Os limites podem ser excedidos para os parâmetros marcados com * em lagos de pouca profundidade e baixa taxa de renovação.

(1) Os valores indicados constituem os limites inferior e superior das concentrações, determinados em função da média anual das temperaturas máximas diárias.

(2) Este parâmetro é incluído para satisfazer as exigências ecológicas de certos meios.

(3) Refere-se a um VmR.

VMR — valor máximo recomendado.

VMA — valor máximo admissível.

ANEXO II

Esquemas tipo de tratamento referentes às classes A1, A2 e A3 das águas superficiais

Classe A1 — tratamento físico e desinfecção.

Classe A2 — tratamento físico e químico e desinfecção.

Classe A3 — tratamento físico, químico de afinação e desinfecção.

ANEXO III

Métodos analíticos de referência para águas superficiais

Parâmetros	Expressão dos resultados	Limite de detecção	Precisão (%)	Exactidão (%)	Métodos analíticos de referência (1)
pH, 25°C	Escala de Sorensen	-	0,1	0,2	Electrometria.
Cor (após filtração simples)	mg/l, escala Pt-Co	5	10%	20%	Método fotométrico, após filtração simples, com padrões da escala platina-cobalto.
Sólidos suspensos totais	mg/l	-	5%	10%	Centrifugação (tempo mínimo de cinco minutos; aceleração média de 2800 g a 3200 g), secagem a 105°C e pesagem. Filtração através de membrana filtrante de 0,45 µm, secagem a 105°C e pesagem.
Temperatura	°C		0,5	1,0	Termometria.
Condutividade	µS/cm, 20°C	-	5%	10%	Electrometria.
Cheiro	Factor de diluição, a 25°C	-	-	-	Diluição sucessiva .
Nitratos	mg/l NO ₃	2	10%	20%	Espectrometria de absorção molecular.
Fluoretos	mg/l F	0,05	10%	20%	Espectrometria de absorção molecular. Eléctrodos específicos.
Cloro orgânico total extraível	mg/l Cl				
Ferro dissolvido	mg/l Fe	0,02	10%	20%	Espectrometria atómica após filtração sobre membrana filtrante (0,45 µm). Espectrometria de absorção molecular após filtração sobre membrana filtrante (0,45 µm).
Manganês	mg/l Mn	(2) 0,01	10%	20%	Espectrometria atómica.
		(3) 0,02	10%	20%	Espectrometria atómica. Espectrometria de absorção molecular.

3698						DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A						N.º 176 — 1-8-1998					
Parâmetros	Expressão dos resultados	Limite de detecção	Precisão (%)	Exactidão (%)	Métodos analíticos de referência (1)												
Cobre (10)	mg/l Cu	0,005	10 %	20 %	Espectrometria atómica.												
		(4) 0,02	10 %	20 %	Espectrometria de absorção molecular.												
Zinco (10)	mg/l Zn	(2) 0,01	10 %	20 %	Espectrometria atómica.												
		0,02	10 %	20 %	Espectrometria de absorção molecular.												
Boro (10)	mg/l B	0,1	10 %	20 %	Espectrometria atómica. Espectrometria de absorção molecular ⊗.												
Berílio	mg/l Be	–	–	–													
Cobalto	mg/l Co	–	–	–													
Níquel	mg/l Ni	–	–	–	Espectrometria atómica.												
Vanádio	mg/l V	–	–	–													
Arsénio (10)	mg/l As	(2) 0,002	20 %	20 %	Espectrometria atómica.												
		(5) 0,01			Espectrometria atómica. Espectrometria de absorção molecular.												
Cádmio (10)	mg/l Cd	0,0002 (5) 0,001	30 %	30 %	Espectrometria atómica. Polarografia.												
Crómio total (10)	mg/l Cr	0,01	20 %	30 %	Espectrometria atómica. Espectrometria de absorção molecular.												
Chumbo (10)	mg/l Pb	0,01	20 %	30 %	Espectrometria atómica. Polarografia.												
Selénio (10)	mg/l Se	0,005	–	–	Espectrometria atómica.												
Mercúrio (10)	mg/l Hg	0,001 (5) 0,0002	30 %	30 %	Espectrometria atómica sem chama (vaporização a frio).												
Bário (10)	mg/l Ba	0,02	15 %	30 %	Espectrometria atómica.												
Cianetos	mg/l CN	0,01	20 %	30 %	Espectrometria de absorção molecular.												
Sulfatos	mg/l SO ₄	10	10 %	10 %	Análise gravimétrica. Complexometria com EDTA. Espectrometria de absorção molecular.												
Cloretos	mg/l Cl	10	10 %	10 %	Titulação (método de Mohr). Espectrometria de absorção molecular.												
Substâncias tensoactivas (que reagem com o azul-de-metileno).	mg/l, sulfato de laurilo e sódio	0,05	20 %		Espectrometria de absorção molecular.												
Fosfatos	mg/l P ₂ O ₅	0,02	10 %	20 %	Espectrometria de absorção molecular.												
Fenóis	mg/l C ₆ H ₅ OH	0,0005 (6) 0,001	0,0005 30 %	0,0005 50 %	Espectrometria de absorção molecular . Método de 4-aminoantipirina . Método da paranitranilina .												
Hidrocarbonetos dissolvidos ou emulsionados.	mg/l	0,01	20 %	30 %	Espectrometria no infravermelho após extracção pelo tetracloreto de carbono .												
		(3) 0,04			Gravimetria após extracção por meio de éter de petróleo .												

3702						DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A						N.º 176 — 1-8-1998					
Parâmetros		Expansão dos resultados		VMR		VMA		Métodos analíticos de referência				Observações					
Oxigénio dissolvido ...		% de saturação		-		-		Método de Winkler Eléctrodos específicos				Concentração de oxigénio dissolvido superior a 75% do valor de saturação, com excepção das águas subterrâneas.					
C) Parâmetros relativos a substâncias indesejáveis																	
Anidrido carbónico livre		mg/l CO_2		-		-		Volumetria				A água não deve ser agressiva.					
Nitratos		mg/l NO_3		25		50		Espectrometria de absorção molecular. Eléctrodos específicos.									
Nitritos		mg/l NO_2		-		0,1		Espectrometria de absorção molecular.									
Azoto amoniacal		mg/l NH_4		0,05		0,5		Espectrometria de absorção molecular.									
Azoto Kjeldahl		mg/l N		-		1		Oxidação-volumetria Espectrometria de absorção molecular.				Excluído o azoto de NO_2 e NO_3 .					
Oxidabilidade (MnO_4)		mg/l O_2		2		5		Oxidação com $KMnO_4$ à ebulição durante dez minutos; meio ácido.									
Carbono orgânico total (COT).		mg/l C		-		-						Deve ser investigado tudo o que cause o aumento das concentrações habituais.					
Sulfureto de hidrogénio		$\mu g/l S$		-		Não detectável organolepticamente		Avaliação qualitativa.									
Substâncias extraíveis com clorofórmio.		Resíduo seco mg/l		0,1		-		Extracção líquido-líquido por clorofórmio puro, a pH neutro, e pesagem do resíduo.									
Hidrocarbonetos dissolvidos ou emulsionados.		$\mu g/l$		-		10		Espectrometria de absorção molecular-infravermelho.									
Fenóis (índice de fenol)		$\mu g/l C_6H_5OH$		-		0,5		Espectrometria de absorção molecular. Método da paranitranilina. Método da 4-aminoantipirina.				Excluindo os fenóis naturais que não reagem com o cloro.					
Boro		$\mu g/l B$		1000				Espectrometria atómica. Espectrometria de absorção molecular.									
Substâncias tensoactivas (que reagem com o azul-de-metileno).		$\mu g/l$, sulfato de laurilo e sódio				200		Espectrometria de absorção molecular.									
Outros compostos organoclorados (sem ser os pesticidas).		$\mu g/l$		1								A concentração em compostos halogenados deve ser reduzida, na medida do possível.					
Ferro		$\mu g/l Fe$		50		200		Espectrometria atómica. Espectrometria de absorção molecular.									

3712

DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A

N.º 176 — 1-8-1998

Parâmetros	Expressão dos resultados	Frequência mínima de amostragem e medição
Metais Prata (<i>Ag</i>). Arsénio (<i>As</i>). Cádmio (<i>Cd</i>). Crómio (<i>Cr</i>). Cobre (<i>Cu</i>). Mercúrio (<i>Hg</i>). Níquel (<i>Ni</i>). Chumbo (<i>Pb</i>). Zinco (<i>Zn</i>).	mg/l	Semestral.
Substâncias que afectam o sabor do molusco		
PSP	µg/100 g	Quinzenal ⁽¹⁾ .
DSP	µg/100 g	Quinzenal ⁽¹⁾ .
ASP	µg/g	Quinzenal ⁽¹⁾ .
Coliformes fecais	NMP/100 ml	Trimestral.

⁽¹⁾ Excepto em situações de marés vermelhas, em que o controlo tem de ser feito pelo menos semanalmente.

ANEXO XV

Qualidade das águas balneares

Parâmetros	Expressão dos resultados	VMR	VMA	Frequência mínima de amostragem	Métodos analíticos de referência
Microbiológicos					
Coliformes totais	/100 ml	500	10 000	Quinzenal ⁽¹⁾	Fermentação em tubos múltiplos. Subcultura dos tubos positivos em meios de confirmação. Determinação por NMP (número mais provável). Ou
Coliformes fecais	/100 ml	100	2 000	Quinzenal ⁽¹⁾	Filtração através de membrana e cultura em meio apropriado, tal como ágar de lactose e tergitol, ágar de endo, caldo com <i>teepol</i> a 0,4%, subcultura e identificação de colónias suspeitas. A temperatura de incubação é variável, consoante se pretenda determinar os coliformes totais ou os coliformes fecais.
Streptococos fecais	/100 ml	100	—	⁽²⁾	Método de Litsky. Determinação por NMP. Ou Filtração através de membrana e cultura em meio apropriado.
Salmonelas	/1 l	—	0	⁽²⁾	Concentração por filtração em membrana. Inoculação em meio tipo. Enriquecimento, subcultura em ágar de isolamento e identificação.
Enterovírus	PFU/10 l	—	0	⁽²⁾	Concentração por floculação, filtração ou centrifugação e confirmação.
Físico-químicos					
<i>pH</i>	Escala de Sorensen	—	6-9 (O)	⁽²⁾	Electrometria com calibração a <i>pH</i> 7 e 9.

N.º 176 — 1-8-1998		DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A			3713
Parâmetros	Expressão dos resultados	VMR	VMA	Frequência mínima de amostragem	Métodos analíticos de referência
Cor		—	Sem alteração anormal (O)	Quinzenal (1)	Inspeção visual.
		—	—	(2)	Fotometria e comparação com padrões da escala <i>Pt-Co</i> .
Óleos minerais	mg/l	—	Ausência de manchas visíveis à superfície da água e de cheiro	Quinzenal (1)	Inspeção visual e olfactiva.
		0,3	—	(2)	Extracção a partir de um volume suficiente e pesagem do resíduo seco.
Substâncias tensoactivas (que reagem com o azul de metileno).	mg/l, sulfato de laurilo e sódio	—	Ausência de espuma persistente	Quinzenal (1)	Inspeção visual.
		0,3	—	(2)	Espectrometria de absorção molecular com o azul de metileno.
Fenóis (índice de fenóis) ...	mg/l C_6H_5OH	—	Ausência de cheiro específico	Quinzenal (1)	Verificação da ausência de cheiro específico devido ao fenol.
		0,005	0,05	(2)	Espectrometria de absorção molecular. Método da 4-aminoantipirina (4-AAP).
Transparência	m	2	1 (O)	Quinzenal (1)	Disco de Secchi.
Oxigénio dissolvido	% de saturação de O_2	80-120	—	(2)	Método de Winkler. Ou Método electrométrico.
Resíduos de alcatrão, matérias flutuantes, tais como madeira, plástico, garrafas, recipientes de vidro, de plástico, de borracha ou de outro material. Detritos ou fragmentos.		Ausência	—	Quinzenal (1)	Inspeção visual.
Azoto amoniacal	mg/l NH_4	—	—	(3)	Espectrometria de absorção molecular com reagente de Nessler. Ou Método com o azul de indofenol.
Azoto Kjeldahl	mg/l N	—	—	(3)	Método de Kjeldahl.
Outras substâncias consideradas como indicadores de poluição.					
Pesticidas (paratião, HCH, dieldrina).	mg/l	—	—	(2)	Extracção por solventes apropriados e determinação por cromatografia.
Metais pesados, tais como:	mg/l	—	—	(2)	Espectrometria atómica eventualmente precedida de uma extracção.
Arsénio	<i>As</i>				
Cádmio	<i>Cd</i>				
Crómio	<i>CrVI</i>				
Chumbo	<i>Pb</i>				
Mercurio	<i>Hg</i>				

ANEXO XVIII

Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE (1)
pH (0)	Escala de Sorensen	6,0-9,0 (2)
Temperatura (0)	°C	Aumento de 3°C (3)
CBO ₅ , 20°C (20) (0)	mg/l O ₂	40
CQO (0)	mg/l O ₂	150
SST (0)	mg/l	60
Alumínio	mg/l Al	10
Ferro total	mg/l Fe	2,0
Manganés total	mg/l Mn	2,0
Cheiro	—	Não detectável na diluição 1:20
Cor (0)	—	Não visível na diluição 1:20
Cloro residual disponível:		
Livre	mg/l Cl ₂	0,5
Total	mg/l Cl ₂	1,0
Fenóis	mg/l C ₆ H ₅ OH	0,5
Óleos e gorduras	mg/l	15
Sulfuretos	mg/l S	1,0
Sulfitos	mg/l SO ₃	1,0
Sulfatos	mg/l SO ₄	2000
Fósforo total	mg/l P	10 3 (em águas que alimentem lagoas ou albufeiras) 0,5 (em lagoas ou albufeiras)
Azoto amoniacal	mg/l NH ₄	10
Azoto total	mg/l N	15
Nitratos	mg/l NO ₃	50
Aldeídos	mg/l	1,0
Arsénio total	mg/l As	1,0
Chumbo total	mg/l Pb	1,0
Cádmio total	mg/l Cd	0,2
Crómio total	mg/l Cr	2,0

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE (1)
Crómio hexavalente	mg/l Cr (VI)	0,1
Cobre total	mg/l Cu	1,0
Níquel total	mg/l Ni	2,0
Mercurio total	mg/l Hg	0,05
Cianetos totais	mg/l CN	0,5
Sulfuretos	mg/l S	1,0
Óleos minerais	mg/l	15
Detergentes (sulfato de lauril e sódio)	mg/l	2,0 (4) (5)

(1) VLE — valor limite de emissão, entendido como média mensal, definida como média aritmética das médias diárias referentes aos dias de laboração de um mês, que não deve ser excedido. O valor diário, determinado com base numa amostra representativa da água residual descarregada durante um período de vinte e quatro horas, não poderá exceder o dobro do valor médio mensal (a amostra num período de vinte e quatro horas deverá ser composta tendo em atenção o regime de descarga das águas residuais produzidas).

(2) O valor médio diário poderá, no máximo, estar compreendido no intervalo 5,0-10,0.

(3) Temperatura do meio receptor após a descarga de água residual, medida a 30 m a jusante do ponto de descarga, podendo o valor médio exceder o valor médio mensal do 2.º

(4) O valor médio diário não poderá exceder o dobro do valor médio mensal.

(5) Valor relativo à descarga da unidade industrial para a produção de HCH extração de lindano ou, simultaneamente, produção de HCH e extração de lindano.

ANEXO XIX

Lista I de famílias de grupos de substâncias

A lista I inclui determinadas substâncias individuais que fazem parte das famílias e grupos de substâncias a seguir indicados, a escolher principalmente com base na toxicidade, persistência e bioacumulação, com excepção das que são biologicamente inofensivas ou que se transformam rapidamente em substâncias biologicamente inofensivas:

- 1) Compostos orgânicos de halogéneo e substâncias que podem produzir tais compostos no meio aquático;
- 2) Compostos orgânicos de fósforo;
- 3) Compostos orgânicos de estanho;
- 4) Substâncias em relação às quais se provou que possuem um poder cancerígeno no meio aquático ou por intermédio deste (*);
- 5) Mercúrio e compostos de mercúrio;
- 6) Cádmio e compostos de cádmio;
- 7) Óleos minerais persistentes e hidrocarbonetos de origem petrolífera persistentes;
- 8) Matérias sintéticas persistentes que podem flutuar, ficar em suspensão ou afundar-se e que podem prejudicar qualquer utilização das águas.

(*) Determinadas substâncias enunciadas na lista II ficam incluídas na categoria 4, na medida em que têm um poder cancerígeno.

Lista II de famílias de grupos de substâncias

A lista II inclui:

- As substâncias que fazem parte das famílias e grupos de substâncias constantes da lista I e para as quais os valores limite referidos no artigo 6.º da Directiva n.º 76/464/CEE, de 4 de Maio, não foram fixados;
- Determinadas substâncias individuais e determinadas categorias de substâncias que fazem parte das famílias e grupos de substâncias a seguir enumeradas;

e que têm um efeito prejudicial no meio aquático, que pode, todavia, ser limitado a uma certa zona e que

depende das características das águas de recepção e da respectiva localização.

Famílias e grupos de substâncias referidos no segundo travessão:

- 1) Metalóides e metais a seguir mencionados, assim como os respectivos compostos:

- 1) Zinco;
- 2) Cobre;
- 3) Níquel;
- 4) Crómio;
- 5) Chumbo;
- 6) Selénio;
- 7) Arsénio;
- 8) Antimónio;
- 9) Molibdénio;
- 10) Titânio;
- 11) Estanho;
- 12) Bário;
- 13) Berílio;
- 14) Boro;
- 15) Urânio;
- 16) Vanádio;
- 17) Cobalto;
- 18) Tálcio;
- 19) Telúrio;
- 20) Prata;

- 2) Biocidas e respectivos derivados que não figuram na lista I;
- 3) Substâncias que têm um efeito prejudicial no sabor ou no cheiro dos produtos para o consumo do homem derivados do meio aquático, assim como os compostos susceptíveis de produzir tais substâncias nas águas;
- 4) Compostos orgânicos de silício tóxicos ou persistentes e substâncias que podem produzir tais compostos nas águas, com exclusão dos que são biologicamente inofensivos ou que se transformam rapidamente na água em substâncias inofensivas;

- 5) Compostos inorgânicos de fósforo e fósforo elementar;
6) Óleos minerais não persistentes e hidrocarbonetos de origem petrolífera não persistentes;
- 7) Cianetos, fluoretos;
8) Substâncias que exercem uma influência desfavorável no balanço de oxigénio, designadamente amoníaco e nitritos.

ANEXO XX

Disposições específicas relativas a pesticidas e a compostos organoclorados

De acordo com o disposto na Directiva n.º 84/491/CEE, de 9 de Outubro, relativa aos valores limites e aos objectivos de qualidade para a descarga de hexaclorociclo-hexano, na Directiva n.º 86/280/CEE, de 12 de Junho, relativa aos valores limites e aos objectivos de qualidade para a descarga de tetracloreto de carbono, DDT e pentaclorofenol, e na Directiva n.º 88/347/CEE, de 16 de Junho, relativa aos valores limites e aos objectivos de qualidade para a descarga de substâncias perigosas — aldrina, dialdrina, endrina, isodrina, hexaclorobenzeno, hexaclorobutadieno e clorofórmio —, são indicadas no quadro as normas de qualidade a cumprir nas diversas categorias de água e os respectivos métodos analíticos de referência:

Parâmetros	Expressão dos resultados	VMA	Métodos analíticos de referência
Hexaclorociclo-hexano (HCH) ⁽⁵⁾	µg/l	⁽¹⁾ 20 ⁽²⁾ 100 ⁽³⁾ 50	Cromatografia em fase gasosa, com detecção por captura de electrões, após extracção por solvente adequado e purificação.
Tetracloreto de carbono	µg/l	12	Cromatografia em fase gasosa.
DDT ⁽⁵⁾ :			
Isómero p-p-DDT	µg/l	10	Cromatografia em fase gasosa, com detecção por captura de electrões, após extracção por solvente apropriado.
Total	µg/l	25	
Pentaclorofenol ⁽⁵⁾	µg/l	2	Cromatografia em fase líquida a alta pressão ou cromatografia em fase gasosa, com detecção por captura de electrões, após extracção por solvente apropriado.
Aldrina, dialdrina, endrina e isodrina ⁽⁵⁾ .	µg/l g/l	⁽⁴⁾ 30	Cromatografia em fase gasosa, com detecção por captura de electrões, após extracção por solvente adequado e purificação.
Hexaclorobenzeno (HCB) ⁽⁵⁾	µg/l	0.03	Cromatografia em fase gasosa, com detecção por captura de electrões, após extracção por solvente adequado e purificação.
Hexaclorobutadieno (HCBd) ⁽⁵⁾	µg/l	0.1	Cromatografia em fase gasosa, com detecção por captura de electrões, após extracção por solvente adequado e purificação.
Clorofórmio	µg/l	12	Cromatografia em fase gasosa.

- ⁽¹⁾ Aplicável a águas de estuários, marinhas e territoriais.
⁽²⁾ Aplicável a águas doces superficiais afectadas pelas descargas.
⁽³⁾ Aplicável a águas doces superficiais não afectadas pelas descargas.
⁽⁴⁾ Na totalidade, para as quatro substâncias, com um máximo de 5 ng/l para a endrina.
⁽⁵⁾ A concentração de hexaclorociclo-hexano, DDT, pentaclorofenol, dialdrina e ou dialdrina e ou endrina e ou isodrina e hexaclorobenzeno e hexaclorobutadieno nos sedimentos e ou moluscos e ou crustáceos e ou peixes não deve aumentar de modo significativo com o tempo.

ANEXO XXI

Objectivos ambientais de qualidade mínima para as águas superficiais

Parâmetros	Expressão dos resultados	VMA
<i>pH</i>	Escala de Sorensen	5,0-9,0
Temperatura	°C	30
Variação da temperatura	°C	3
Oxigénio dissolvido	% de saturação	50
CBOD ₅	O ₂ mg/l	5
Azoto amoniacal	N mg/l	1
Fósforo total	P mg/l	1
Cloretos	Cl mg/l	250
Sulfatos	SO ₄ mg/l	250
Clorofenóis	µg/l, por composto	100
Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares	µg/l	100
Substâncias tensoactivas aniónicas	mg/l	0,5

3720

DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A

N.º 176 — 1-8-1998

Parâmetros	Expressão dos resultados	VMA
Pesticidas:		
Total	µg/l	2,5
Por substância individualizada	µg/l	0,5
Bifenilopoliclorados (PCB)		
.....	µg/l	20
Azoto Kjeldhal	N mg/l	2
Cianetos totais	CN mg/l	0,05
Arsénio total	As mg/l	0,1
Cádmio total	Cd mg/l	0,01
Chumbo total	Pb mg/l	0,05
Crómio total	Cr mg/l	0,05
Cobre total	Cu mg/l	0,1
Mercurio total	Hg mg/l	0,001
Níquel total	Ni mg/l	0,05
Zinco total	Zn mg/l	0,5

ANEXO XXII

Métodos analíticos de referência para descarga de águas residuais

Parâmetros	Expressão dos resultados	Limite de detecção — % valor paramétrico	Precisão — % valor paramétrico	Exactidão — % valor paramétrico ±	Métodos analíticos de referência (1)
pH	Escala de Sorensen	10	10	10	Electrometria.
Cor (após filtração simples)	mg/l, escala Pt-Co				Método fotométrico, após filtração simples, com padrões da escala Pt-Co.
Sólidos suspensos totais	mg/l	10	10	10	Centrifugação (tempo mínimo de cinco minutos, aceleração média de 2800 g a 3200 g), secagem a 105°C e pesagem. Filtração através de membrana filtrante de 0,45 µm, secagem a 105°C e pesagem.
Temperatura	°C	10	10	10	Termometria.
Condutividade	µS/cm, 20°C	10	10	10	Electrometria.
Nitratos	mg/l NO ₃	10	10	10	Espectrometria de absorção molecular. Cromatografia iónica. Eléctrodos específicos.
Nitritos	mg/l NO ₂	10	10	10	Espectrometria de absorção molecular. Cromatografia iónica.
Fluoretos	mg/l F	10	10	10	Espectrometria de absorção molecular. Eléctrodos específicos. Cromatografia iónica.
Cloro orgânico total extraível.	mg/l Cl				
Ferro total	mg/l Fe	10	10	10	Espectrometria atómica. Espectrometria de absorção molecular. Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP).
Manganés total	mg/l Mn	(3) 10	10	10	Espectrometria atómica. Espectrometria de absorção molecular.
Cobre total		(4) 10	10	10	Espectrometria de absorção molecular. Espectroscopia de absorção atómica. Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP).
Zinco total	mg/l Zn	10	10	10	Espectrometria de absorção molecular. Espectroscopia de absorção atómica. Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP).
Boro	mg/l B	10	10	10	Espectrometria atómica. Espectrometria de absorção molecular. Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP). ⊗

N.º 176 — 1-8-1998		DIÁRIO DA REPÚBLICA — I SÉRIE-A			3721
Parâmetros	Expressão dos resultados	Limite de detecção — % valor paramétrico	Precisão — % valor paramétrico	Exactidão — % valor paramétrico ±	Métodos analíticos de referência (1)
Berílio	mg/l <i>Be</i>				
Cobalto	mg/l <i>Co</i>	10	10	10	Espectrometria atómica. Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP)
Níquel	mg/l <i>Ni</i>	10	10	10	Espectrometria atómica. Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP)
Vanádio	mg/l <i>V</i>	10	10	10	Espectrometria atómica. Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP)
Arsénio total	mg/l <i>As</i>	10	10	10	Espectrometria atómica com geração de hidretos. Espectrometria de absorção molecular.
Alumínio	mg/l <i>Al</i>	10	10	10	Espectrometria atómica. Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP)
Cádmio total	mg/l <i>Cd</i>	10	10	10	Espectrometria atómica. Polarografia.
Crómio VI	mg/l <i>CrVI</i>	10	10	10	Espectrometria atómica. Espectrometria de absorção molecular.
Chumbo total	mg/l <i>Pb</i>	10	10	10	Espectrometria atómica. Polarografia.
Selénio total	mg/l <i>Se</i>	10	10	10	Espectrometria atómica com geração de hidretos.
Mercúrio total	mg/l <i>Hg</i>	20	10	20	Espectrometria atómica sem chama (vaporização a frio).
Bário total	mg/l <i>Ba</i>	10	10	10	Espectrometria atómica. Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP)
Cianetos totais	mg/l <i>CN</i>	10	10	10	Volumetria. Espectrometria de absorção molecular.
Sulfatos	mg/l <i>SO₄</i>	10	10	10	Análise gravimétrica. Complexometria com EDTA. Espectrometria de absorção molecular.
Cloretos	mg/l <i>Cl</i>	10	10	10	Volumetria. Espectrometria de absorção molecular. Eléctrodos específicos. Cromatografia iónica.
Substâncias tensoactivas (que reagem com o azul-de-metileno).	mg/l, sulfato de laurilo e sódio	10	10	10	Espectrometria de absorção molecular.
Fósforo total	mg/l <i>P</i>	10	10	10	Espectrometria de absorção molecular.
Fenóis	mg/l <i>C₆H₅OH</i>	10	10	10	Espectrometria de absorção molecular . Método da 4-aminoantipirina . Método da paranitranilina .
Hidrocarbonetos totais	mg/l	25	25	10	Espectrometria no infravermelho após extracção com solventes adequados. Gravimetria após extracção com solventes adequados.
Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares.	µg/l	25	25	25	Cromatografia em fase gasosa. Cromatografia líquida de alta eficiência (1).
Pesticidas totais (paratião, hexaclo rociclo-hexano, dieldrina).	µg/l	25	25	25	Cromatografia em fase gasosa ou líquida após extracção por solventes adequados e purificação. Identificação dos constituintes da mistura (?). Determinação quantitativa .

ANEXO 5

DIRETIVA 79/869/CEE

Apresenta-se de seguida as páginas consideradas mais relevantes, no contexto deste trabalho, da Diretiva do Concelho de 9 de Outubro de 1979. Optou-se por apresentar a página inicial e a página onde são apresentados os métodos padrão, nomeadamente o que diz respeito às substâncias tensioativas.

Esta Diretiva poderá ser consultada na íntegra na base EUR-Lex (<http://eur-lex.europa.eu/>) e mais especificamente no *link*:

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:15:02:31979L0869:PT:PDF>

379L0869

Nº L 271/44

Jornal Oficial das Comunidades Europeias

29. 10. 79

DIRECTIVA DO CONSELHO**de 9 de Outubro de 1979****relativa aos métodos de medida e à frequência das amostragens e da análise das águas superficiais destinadas à produção de água potável nos Estados-membros**

(79/869/CEE)

O CONSELHO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS,

Tendo em conta o Tratado que institui a Comunidade Económica Europeia e, nomeadamente, os seus artigos 100º e 235º,

Tendo em conta a proposta da Comissão (1),

Tendo em conta o parecer do Parlamento Europeu (2),

Tendo em conta o parecer do Comité Económico e Social (3),

Considerando que o programa de acção das Comunidades Europeias em matéria de ambiente (4) prevê a normalização ou a harmonização dos métodos de medida a fim de tornar comparáveis os resultados das medidas da poluição realizadas na Comunidade;

Considerando que a Directiva 75/440/CEE do Conselho, de 16 de Junho de 1975, relativa à qualidade das águas superficiais destinadas à produção de água potável nos Estados-membros (5) e, nomeadamente, o nº 2 do seu artigo 5º, prevê a adopção de uma política comunitária no que respeita à frequência das amostragens e à análise dos parâmetros, bem como aos métodos de medida;

Considerando que qualquer disparidade entre as disposições já aplicáveis ou em preparação nos diferentes Estados-membros no que respeita aos métodos de medida e à frequência das amostragens e da análise de cada parâmetro para determinar a qualidade das águas superficiais pode criar condições de concorrência desiguais e ter deste modo uma incidência directa no funcionamento do mercado comum; que é, portanto, conveniente proceder, neste domínio, à aproximação das legislações prevista no artigo 100º do Tratado;

Considerando que se afigura necessário fazer acompanhar esta aproximação de legislações de uma acção da Comunidade, com vista a realizar através de uma regulamentação mais ampla, um dos objectivos da Comunidade no domínio da protecção do meio e da melhoria da qualidade de vida; que é necessário prever, nesse sentido, algumas disposições específicas; que não tendo sido previstos no Tratado os poderes de acção exigidos para esse efeito se deve recorrer ao artigo 235º do Tratado;

Considerando que se afigura necessário fixar, para as análises efectuadas nos Estados-membros, os métodos de medida de referência comuns para determinar os valores dos parâmetros que definem as características físicas, químicas e microbiológicas das águas superficiais destinadas à produção de água potável;

Considerando que, para garantir o controlo da qualidade exigida, há que proceder regularmente a um mínimo de colheitas de amostras de água superficiais a fim de efectuar as medidas dos parâmetros especificados no Anexo II da Directiva 75/440/CEE;

Considerando que a frequência mínima das amostragens e da análise de cada parâmetro deve ser tanto mais elevada quanto maior for o volume das águas captadas e a população abastecida; que a frequência deve ser mais elevada quando, por motivo de deterioração da qualidade das águas, o risco aumenta;

Considerando que o progresso técnico e científico pode tornar necessária uma adaptação rápida de algumas das disposições definidas no Anexo I da presente directiva para ter em conta, nomeadamente, as modificações dos níveis dos parâmetros indicados no Anexo II da Directiva 75/440/CEE; que é conveniente para facilitar a execução das medidas necessárias para este efeito, prever um procedimento que estabeleça uma cooperação estreita entre os Estados-membros e a Comissão no âmbito de um Comité para a Adaptação ao Progresso Técnico e Científico,

(1) JO nº C 208 de 1. 9. 1978, p. 2.

(2) JO nº C 67 de 12. 3. 1979, p. 48.

(3) JO nº C 128 de 21. 5. 1979, p. 4.

(4) JO nº C 112 de 20. 12. 1973, p. 1.


(5) JO nº L 194 de 25. 7. 1975, p. 26.


15/Fasc. 02		Jornal Oficial das Comunidades Europeias				151	
(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	
20	Cádmio ⁽¹⁰⁾ mg/l Cd	0,0002 0,001 ⁽⁵⁾	30 %	30 %	— Espectrofotometria de absorção atómica — Polarografia		
21	Crómio total ⁽¹⁰⁾ mg/l Cr	0,01	20 %	30 %	— Espectrometria de absorção atómica — Espectrofotometria de absorção molecular		
22	Chumbo ⁽¹⁰⁾ mg/l Pb	0,01	20 %	30 %	— Espectrofotometria de absorção atómica — Polarografia		
23	Selénio ⁽¹⁰⁾ mg/l Se	0,005			— Espectrofotometria de absorção atómica		
24	Mercúrio ⁽¹⁰⁾ mg/l Hg	0,0001 0,0002 ⁽⁵⁾	30 %	30 %	— Espectrofotometria de absorção atómica sem chama (vaporização a frio)		
25	Bário ⁽¹⁰⁾ mg/l Ba	0,02	15 %	30 %	— Espectrofotometria de absorção atómica		
26	Cianeto mg/l CN	0,01	20 %	30 %	— Espectrofotometria de absorção molecular		
27	Sulfatos mg/l SO ₄	10	10 %	10 %	— Análise gravimétrica — Complexometria com EDTA — Espectrofotometria de absorção molecular		
28	Cloretos mg/l Cl	10	10 %	10 %	— Titulação (método de Mohr) — Espectrofotometria de absorção molecular		
29	Agentes de superfície (que reagem ao azul de metileno) mg/l (de laurilo sulfato)	0,05	20 %		— Espectrofotometria de absorção molecular		
30	Fosfatos mg/l P ₂ O ₅	0,02	10 %	20 %	— Espectrofotometria de absorção molecular		
31	Fenóis (índice de fenóis) mg/l C ₆ H ₅ OH	0,0005 0,001 ⁽⁶⁾	0,0005 30 %	0,0005 50 %	— Espectrofotometria de absorção molecular — Método da 4-aminoantipirina — Método de la paranitranilina	Vidro	
32	Hidrocarbonetos dissolvidos ou emulsionados mg/l	0,01 0,04 ⁽⁷⁾	20 %	30 %	— Espectrofotometria no infravermelho após extracção pelo tetracloreto de carbono — Gravimetria após extracção por meio do éter de petróleo	Vidro	

ANEXO 6

PROCEDIMENTO TÉCNICO SMAS DE SINTRA

Este anexo inclui o procedimento de análise em vigor no Laboratório dos SMAS de Sintra.

 <p>SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPAIS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas</p>	Procedimentos Técnicos de Físico-Química		Pág. 1/5							
	PT₁₀ – Determinação de Detergentes (Surfactantes Aniónicos) como substâncias ativas ao azul de metileno (MBAS)		Ed. 01	Rev. 02						
(Método Interno MI ₁₀ 33, baseado no SMEWW 5540 C)										
Cópia Não Controlada										
ÂMBITO DE APLICAÇÃO										
Documento válido apenas no dia da impressão										
Este procedimento destina-se a descrever a metodologia a ser seguida na determinação de detergentes (surfactantes aniónicos) como substâncias ativas ao azul-de-metileno (MBAS), por Espectrofotometria de Absorção Molecular, em águas destinadas a produção de água para consumo humano, em águas de consumo humano e águas residuais, numa gama de trabalho de 10 a 200 µg MBAS, ou 0,1 a 2 mg/L MBAS.										
PRINCÍPIO DO MÉTODO										
Impresso a 15-11-2013 22:12:00										
O princípio deste método baseia-se na reação entre os surfactantes aniónicos e o catião azul-de-metileno, que se transfere, quando em equilíbrio, da solução aquosa para uma solução orgânica líquida imiscível, ocorrendo a formação do par iónico (surfactante aniónico/catão azul-de-metileno). A intensidade da cor azul na fase orgânica mede a quantidade de surfactante aniónico existente na fase aquosa.										
O método consiste em 3 extrações sucessivas da amostra (solução aquosa em meio ácido) com excesso de azul-de-metileno, para o clorofórmio (fase orgânica), seguindo-se uma lavagem aquosa e leitura da cor azul no clorofórmio por espectrofotometria de absorção molecular a cerca de 652 nm.										
INTERFERÊNCIAS										
Todas as espécies MBAS (substâncias ativas ao azul-de-metileno) presentes na amostra podem causar interferências positivas, desde que não sejam surfactantes aniónicos mas tenham afinidade com o azul-de-metileno. Outras interferências positivas são os sulfonatos orgânicos, os sulfatos, os carboxilatos, os fenóis, os tiocianatos inorgânicos, os cianatos, os nitratos e os cloretos, porque podem formar pares iónicos com o azul-de-metileno e passarem para o clorofórmio (fase orgânica). A anulação das interferências positivas é feita pelo processo de lavagem que é tão eficaz quanto menor for a extratibilidade dos pares iónicos para a fase orgânica; sendo que este processo de lavagem, elimina praticamente, todos os cloretos e nitratos presentes na amostra.										
As interferências negativas resultam da presença na amostra de surfactantes catiónicos e outros catiões, tais como as aminas, dado que estas espécies competem em paralelo com o azul-de-metileno na formação de pares iónicos.										
Os sulfuretos, muitas vezes presentes em águas destinadas a produção de água para consumo humano, podem reagir com o azul-de-metileno formando um produto final da redução descolorado, o que torna a análise impossível. Esta interferência deve ser previamente eliminada pela oxidação com peróxido de hidrogénio.										
PREPARAÇÃO DA AMOSTRA / COLHEITA E CONSERVAÇÃO										
A amostra deverá ser colhida em frasco de vidro (mínimo 250 mL), previamente descontaminado com uma solução etanólica de ácido clorídrico a 10% (m/m), e lavado separadamente sem detergente. Recomenda-se a conservação da amostra por refrigeração, para períodos inferiores a 48 horas. Para períodos superiores é necessária a adição de conservantes, sendo a adição de solução de formaldeído a 40% (v/v) em percentagem de 1% (v/v) adequada para períodos de conservação até 4 dias, aconselhando-se a saturação com clorofórmio para períodos até 8 dias.										
As amostras não devem ser colhidas através de uma camada de espuma.										
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Elaborado</th> <th>Aprovado</th> <th>Entrada em Vigor</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">ML</td> <td style="text-align: center;">CL</td> <td style="text-align: center;">23-09-2013</td> </tr> </tbody> </table>			Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor	ML	CL	23-09-2013		
Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor								
ML	CL	23-09-2013								

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	Procedimentos Técnicos de Físico-Química		Pág. 2/5	
	PTeq – Determinação de Detergentes (Surfactantes Aniônicos) como substâncias ativas ao azul de metileno (MBAS)		Ed. 01	Rev. 02

PROCEDIMENTO

- Arranque do Aparelho**

Cópia Não Controlada
Documento válido apenas no dia da impressão

Iniciar o arranque do aparelho de acordo com o indicado no procedimento auxiliar PAFQ19 – Instruções para o funcionamento do espectrofotómetro.

O espectrofotómetro deve ser ligado com suficiente antecedência para garantir a sua estabilidade.

As células devem estar bem limpas com clorofórmio antes e depois das medições. A linha de base do aparelho deve ser estabelecida com clorofórmio na célula de leitura.

- Preparação da Retra de Calibração**

Preparar os padrões para a construção da curva de calibração colocando 100 mL de água desionizada diretamente na ampola de decantação, à qual se adiciona o volume de padrão, em mL, consoante a tabela abaixo:

Volume da solução padrão LAS 10 mg/L	Quantidade de LAS (µg)
0	0
1	10
3	30
5	50
10	100
15	150
20	200

Iniciar leitura dos padrões para a construção da curva de calibração.

- Padrões de controlo a utilizar para a validação da curva de calibração**

Preparar uma solução padrão de controlo a partir de material comercial de lote e/ou marca diferente da utilizada para efetuar a calibração, de acordo com o definido no PAFQ18 – Controlo de Qualidade Interno – Espectrofotometria – Cor, Sulfatos e Detergentes.

NOTA: Todas as soluções padrão devem ser agitadas com muito cuidado para evitar a formação de espuma e garantir uma distribuição homogénea do surfactante em toda a solução.

- Toma para Ensaio e determinação**

Amostras de água de consumo – 250 mL
Amostras de águas residuais – 100 mL de amostra já diluída

- Extração**

Numa ampola de decantação de 500 mL, junta-se à amostra/padrão, 2 gotas de solução indicadora de fenolftaleína e alcaliniza-se a amostra com adição, gota a gota, de NaOH 1N, até ao aparecimento da cor rosa.

Descorar a solução rosada com adição, gota a gota, de H₂SO₄ 1 N.

Adicionar 10 mL de clorofórmio e 25 mL do reagente azul-de-metileno, assim como 5 mL de álcool isopropílico (propanol-2) para eliminar emulsões que possam aparecer.


Agitar a ampola, vigorosamente durante cerca de 30 segundos, e deixar separar as fases por repouso.

Antes de escoar a camada de clorofórmio, rodar levemente a ampola com a amostra e deixar repousar novamente.

Escoar a fase orgânica (clorofórmio) para uma ampola de decantação de 250 mL e repetir a extração 2 vezes usando 10 mL de clorofórmio, de cada vez.

Juntar as fases orgânicas na mesma ampola de 250 mL, adicionar 50 mL de solução de lavagem e agitar vigorosamente durante 30 segundos.

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
ML	CL	23-09-2013

 <p>SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas</p>	Procedimentos Técnicos de Físico-Química		Pág. 3/5	
	PT_{EQ} – Determinação de Detergentes (Surfactantes Aniônicos) como substâncias ativas ao azul de metileno (MBAS)		Ed. 01	Rev. 02

Deixar separar as fases por repouso, agitar mais uma vez a ampola e fazer escoar a camada de clorofórmio, para um balão volumétrico de 100 mL, através de um funil de vidro com 10 mL de vidro.

Extrair a solução de lavagem, mais 2 vezes, com 10 mL de clorofórmio de cada vez, removendo a fase orgânica para o balão de 100 mL. Proceder da mesma forma com o clorofórmio de forma a garantir que toda a amostra é transferida para o balão. Perfaz-se o volume com clorofórmio agitando no final.

Ler a absorvância desta amostra final, no espectrofotómetro a cerca de 652 nm, usando células de 1 cm de percurso óptico. As células são lavadas com a solução a ler 2 vezes antes de se fazer a leitura da absorvância. Acerta-se o zero com clorofórmio, sendo a absorvância lida contra o clorofórmio, incluindo a do zero.

Impresso a 15-11-2013 22:12:00

- Ensaio em Branco**

Para o ensaio em branco, procede-se da mesma forma como para as amostras, substituindo a toma de ensaio por 100 mL de água ultra pura.
- Ensaio de Recuperação**

Para o ensaio de recuperação por adição de padrão, coloca-se o volume necessário de amostra (100 ou 250 mL) e pipeta-se 1 mL da solução de concentração 10 mg/L em LAS para a ampola de decantação, procedendo da mesma forma como para as amostras.

RESULTADOS

Os resultados deverão ser expressos em mg/L em MBAS.

$$C_{\text{final}}(\text{mg/L}) = \frac{\mu\text{g.LAS}}{\text{Volume.amostra}}$$

Os resultados deverão ser apresentados de acordo com o indicado no procedimento PA_{EQ}015 – Apresentação de Resultados.


CONTROLO DE QUALIDADE


A periodicidade e o critério de aceitação para o controlo de qualidade encontram-se definidos no PA_{EQ}18 – Controlo de Qualidade Interno – Espectrofotometria – Cor, Sulfatos e Detergentes.

REAGENTES

Reagente	Prazo de Validade das Soluções Condições de Conservação
Solução Stock de LAS (Dodecil Sulfato de Sódio - 1,00 mL = 1,00 mg LAS) Pesar 1,00 g de LAS, dissolver em água ultrapura e diluir a 1000 mL. Armazenar no frigorífico para minimizar a biodegradação.	1 semana
Solução Padrão de LAS (Dodecil Sulfato de Sódio - 1,00 mL = 10,0 µg LAS) Pipetar 10,00 mL da solução stock de LAS para um balão volumétrico de 1000 mL e aferir até ao traço.	diariamente
Solução indicadora de fenoltaleína a 1% em etanol [preparada no Laboratório ou adquirida comercialmente] Dissolver 0,1 g de fenoltaleína em 100 mL de álcool etílico.	2 meses (quando preparada no laboratório)
Solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 1 N = 1 M	6 meses

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
ML	CL	23-09-2013

 <p>SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPAIS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas</p>	Procedimentos Técnicos de Físico-Química		Pág. 4/5	
	PT₁₀ – Determinação de Detergentes (Surfactantes Aniónicos) como substâncias ativas ao azul de metileno (MBAS)		Ed. 01	Rev. 02
Reagente		Prazo de Validade das Soluções		
		Condições de Conservação		
Dissolver 40,00 g de hidróxido de sódio em água destilada num balão volumétrico de 1000 mL e perfazer o volume.				
Solução de Ácido Sulfúrico 1 N		6 meses		
Medir 28 mL de ácido sulfúrico 95-97% para um balão volumétrico de 1000 mL e perfazer o volume.				
Solução de Ácido Sulfúrico 6 N		6 meses		
Medir 168 mL de ácido sulfúrico 95-97% para um balão volumétrico de 1000 mL e perfazer o volume.				
Solução stock de Azul de Metileno		1 semana		
Dissolver 100 mg de azul de metileno em 100 mL de água destilada. Cobrir o balão com papel de alumínio e guardar no frigorífico. Impresso a 15-11-2013 22:12:00				
Solução Corante de Azul de Metileno		diária		
Transferir 30 mL da Solução Stock de azul de metileno para um balão volumétrico de 500 mL. Juntar 500 mL de água destilada, 41 mL de ácido sulfúrico 6 N e 50 g de dihidrogenofosfato de sódio monohidratado. Agitar até à dissolução completa e perfazer o volume a 1000 mL.				
Solução de Lavagem		diária		
Juntar 41 mL de ácido sulfúrico 6 N a 500 mL de água destilada num balão volumétrico de 1000 mL. Juntar 50 g de dihidrogenofosfato de sódio monohidratado, agitando até à sua completa dissolução e perfazer o volume a 1000 mL.				
Solução Etanólica de Ácido Clorídrico a 10% (m/m)		diária		
Num balão de 1000mL colocar 127 mL de Ácido Clorídrico 32% e completar com Etanol a 96%.				
Nota: O clorofórmio é uma substância tóxica e carcinogénica (suspeita). Tomar as medidas apropriadas contra a inalação e a exposição da pele.]				
ACÇÕES PREVENTIVAS E CORRECTIVAS				
Sempre que o procedimento ou parte dele não seja integralmente cumprido, deverá ser acionado o procedimento definido para o trabalho não conforme, bem como para ações corretivas caso sejam necessárias.				
IMPRESSOS ASSOCIADOS				
I ₀ 001 – Controlo de Água para Consumo Humano – Controlo de Inspeção				
I ₀ 003 – Controlo de Água Natural Bruta – Captação				
I ₀ 004 – Análise de Água – Exploração ou Cliente Externo				
I ₀ 005 – Controlo de Águas Residuais – Controlo de ETARs – SMAS de Sintra				
I ₀ 014 – Preparação de Reagentes				
DOCUMENTOS COMPLEMENTARES				
PA _{FQ} 01 – Controlo de Qualidade Interno – Físico-Química				
PA _{FQ} 02 – Calibração Analítica - Físico-Química				
PA _{FQ} 03 – Padrões de Controlo - Físico-Química				
PA _{FQ} 04 – Ensaio de Recuperação - Físico-Química				
PA _{FQ} 05 – Cartas de Controlo - Físico-Química				
PA _{FQ} 15 – Apresentação de Resultados				
Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor		
ML	CL	23-09-2013		

 <p>SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas</p>	Procedimentos Técnicos de Físico-Química PT_{EQ} – Determinação de Detergentes (Surfactantes Aniónicos) como substâncias ativas ao azul de metileno (MBAS)	Pág. 5/5	
		Ed. 01	Rev. 02

PA_{EQ}18 - Controlo de Qualidade Interno – Espectrofotometria – Cor, Sulfatos e Detergentes
PA_{EQ}19 – Instruções para o funcionamento do Espectrofotómetro

Cópia Não Controlada

REFERÊNCIAS NORMATIVAS Documento válido apenas no dia da impressão

SMEWW 22Ed – 5540 C Anionic Surfactants as MBAS
NP EN 903:1996 Qualidade da água – Determinação de agentes tensioativos aniónicos por medição do índice do azul de metileno SAAM (ISO 7875-1 1984 modificada)

Impresso a 15-11-2013 22:12:00

HISTORIAL DE EDIÇÕES / REVISÕES


Edição/Revisão	Alterações Introduzidas	Entrada em vigor
01/00	Documento Novo	25-06-2012
01/01	Definição do âmbito. Maior detalhe no princípio do método. Alteração da preparação do ensaio de recuperação. Correção da elaboração da sol. de azul de metileno e adição da sol. etanólica. Atualização de ref. normativas.	28-06-2013
01/02	Alteração do procedimento de extração e na execução do ensaio de recuperação.	23-09-2013


Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
ML	CL	23-09-2013


ANEXO 7


NOVO PROCEDIMENTO TÉCNICO


De seguida apresenta-se o procedimento elaborado com base no existente, onde foram introduzidas algumas modificações que se revelaram importantes e que ficam como sugestão ao Laboratório.




 <p>SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas</p>	Procedimento de Análise		Pág. 1/10	
	Determinação de Detergentes (Surfatantes Aniónicos) como substâncias ativas ao azul-de-metileno (MBAS)		Ed. XX	Rev. XX
INDICE				
<p>1. ÂMBITO DE APLICAÇÃO.....2</p> <p>2. PRINCÍPIO DO MÉTODO2</p> <p>3. INTERFERÊNCIAS.....2</p> <p>4. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA / COLHEITA E CONSERVAÇÃO2</p> <p>5. PROCEDIMENTO.....3</p> <p>6. RESULTADOS.....4</p> <p>7. CONTROLO DE QUALIDADE.....4</p> <p>8. REAGENTES e SOLUÇÕES.....5</p> <p>9. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS.....6</p> <p>10. EQUIPAMENTO DE PROTEÇÃO INDIVIDUAL10</p> <p>11. ACÇÕES PREVENTIVAS E CORRECTIVAS10</p> <p>12. IMPRESSOS ASSOCIADOS.....10</p> <p>13. DOCUMENTOS COMPLEMENTARES10</p> <p>14. REFERÊNCIAS e NORMATIVOS.....10</p> <p>15. HISTORIAL DE EDIÇÕES / REVISÕES10</p>				
Elaborado		Aprovado		Entrada em Vigor
XX		XX		XX-XX-XXXX




 <p>SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas</p>	Procedimento de Análise		Pág. 2/10	
	Determinação de Detergentes (Surfatantes Aniônicos) como substâncias ativas ao azul-de-metileno (MBAS)		Ed. XX	Rev. XX
<p>1. ÂMBITO DE APLICAÇÃO</p> <p>Este procedimento destina-se a descrever a metodologia a ser seguida na determinação de detergentes (surfatantes aniônicos) como substâncias ativas ao azul-de-metileno (MBAS), por Espectrofotometria de Absorção Molecular, em águas destinadas a produção de água para consumo humano, em águas de consumo humano e águas residuais, numa gama de trabalho de 0,1 a 2 mg/L MBAS.</p>				
<p>2. PRINCÍPIO DO MÉTODO</p> <p>O princípio deste método baseia-se na reação entre os surfatantes aniônicos e o catião azul-de-metileno, que se transfere, quando em equilíbrio, da solução aquosa para uma solução orgânica líquida imiscível, ocorrendo a formação do par iónico (surfatante aniónico/catão azul-de-metileno).</p> <p>O método consiste em 3 extrações sucessivas da amostra (solução aquosa em meio ácido) com excesso de azul-de-metileno, para o clorofórmio (fase orgânica), seguindo-se uma lavagem aquosa em meio ácido. A intensidade da cor azul na fase orgânica é proporcional à quantidade de surfatante aniónico existente na fase aquosa e é lida espectrofotometricamente de absorção molecular (UV-Vis) na zona do máximo de absorção do azul de metileno, cerca de 652 nm.</p>				
<p>3. INTERFERÊNCIAS</p> <p>Todas as espécies MBAS (substâncias ativas ao azul-de-metileno) presentes na amostra podem causar interferências positivas, desde que não sejam surfatantes aniônicos mas tenham afinidade com o azul-de-metileno. Outras interferências positivas são os sulfonatos orgânicos, os sulfatos, os carboxilatos, os fenóis, os tiocianatos inorgânicos, os cianatos, os nitratos e os cloretos, porque podem formar pares iónicos com o azul-de-metileno e passarem para o clorofórmio (fase orgânica). A anulação das interferências positivas é feita pelo processo de lavagem que é tão eficaz quanto menor for a extratabilidade dos pares iónicos para a fase orgânica; sendo que este processo de lavagem, elimina praticamente, todos os cloretos e nitratos presentes na amostra.</p> <p>As interferências negativas resultam da presença na amostra de surfatantes catiónicos e outros catiões, tais como as aminas, dado que estas espécies competem em paralelo com o azul-de-metileno na formação de pares iónicos.</p> <p>Os sulfuretos, muitas vezes presentes em águas destinadas a produção de água para consumo humano, podem reagir com o azul-de-metileno formando um produto final da redução descolorado, o que torna a análise impossível. Esta interferência deve ser previamente eliminada pela oxidação com peróxido de hidrogénio.</p>				
<p>4. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA / COLHEITA E CONSERVAÇÃO</p> <p>A amostra deverá ser colhida em frasco de vidro (mínimo 250 ml), previamente descontaminado com uma solução etanólica de ácido clorídrico a 10% (m/m), e lavado separadamente sem detergente. Recomenda-se a conservação da amostra por refrigeração, para períodos inferiores a 48 horas. Para períodos superiores é necessária a adição de conservantes, sendo a adição de solução de formaldeído a 40% (v/v) em percentagem de 1% (v/v) adequada para períodos de conservação até 4 dias, aconselhando-se a saturação com clorofórmio para períodos até 8 dias. As amostras não devem ser colhidas através de uma camada de espuma.</p>				
<p>Refrigeração até 48 h. Maiores períodos implicam conservação específica.</p>				
Elaborado		Aprovado		Entrada em Vigor
XX		XX		XX-XX-XXXX


 <p>SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas</p>	Procedimento de Análise		Pág. 3/10																	
	Determinação de Detergentes (Surfatantes Aniônicos) como substâncias ativas ao azul-de-metileno (MBAS)		Ed. XX	Rev. XX																
<p>5. PROCEDIMENTO</p> <p>5.1 Arranque do Aparelho</p> <p>Iniciar o arranque do aparelho de acordo com o indicado no procedimento auxiliar PA_{FQ19}.</p> <p>O espectrofotómetro deve ser ligado com suficiente antecedência para garantir a sua estabilidade.</p> <p>As células devem estar bem limpas com clorofórmio antes e depois das medições. A linha de base do aparelho deve ser estabelecida com clorofórmio na célula de leitura.</p> <p>5.2 Preparação da Reta de Calibração</p> <p>Preparar os padrões para a construção da curva de calibração colocando 100 ml de água desionizada diretamente na ampola de decantação, à qual se adiciona o volume de padrão, em ml, consoante a tabela abaixo:</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>Volume da solução padrão LAS de 10 mg/L</th> <th>Quantidade de LAS (µg)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>10</td></tr> <tr><td>3</td><td>30</td></tr> <tr><td>5</td><td>50</td></tr> <tr><td>10</td><td>100</td></tr> <tr><td>15</td><td>150</td></tr> <tr><td>20</td><td>200</td></tr> </tbody> </table> <p>Após a preparação dos padrões, estes seguem a metodologia descrita no ponto 5.5.</p> <p>5.3 Padrões de controlo a utilizar para a validação da curva de calibração</p> <p>Preparar uma solução padrão de controlo a partir de material comercial de lote e/ou marca diferente da utilizada para efetuar a calibração, de acordo com o definido no PA_{FQ18}.</p> <p>NOTA: Todas as soluções padrão devem ser agitadas com muito cuidado para evitar a formação de espuma e garantir uma distribuição homogénea do surfatante em toda a solução.</p> <p>5.4 Toma para ensaio e determinação</p> <p>Amostras de água de consumo – 250 ml Amostras de águas residuais – 100 ml de amostra (com ou sem diluição)</p> <p>5.5 Extração</p> <p>Numa ampola de decantação de 500 ml junta-se à amostra/padrão 2 gotas de solução indicadora de fenolftaleína e alcaliniza-se a amostra com adição, gota a gota, de NaOH 1N, até ao aparecimento da cor rosa. De seguida descora-se a solução rosada com adição, gota a gota, de H₂SO₄ 1 N. Adiciona-se 10 ml de clorofórmio, 25 ml do reagente azul-de-metileno e 5 ml de álcool isopropílico (propanol-2). Este último é adicionado para eliminar emulsões que possam aparecer.</p>			Volume da solução padrão LAS de 10 mg/L	Quantidade de LAS (µg)	0	0	1	10	3	30	5	50	10	100	15	150	20	200	<p>PA_{FQ19} – Instruções para o funcionamento do espectrofotómetro.</p> <p>O clorofórmio a usar durante o ensaio deverá ser preferencialmente do mesmo lote.</p> <p>PAFQ18 – Controlo de Qualidade Interno – Espectrofotometria – Cor, Sulfatos e Detergentes.</p> <p>Na manipulação das águas residuais deverão ser usadas luvas e máscara.</p> <p>Na manipulação das soluções de NaOH e H₂SO₄ deverão ser impreterivelmente usados óculos de protecção.</p>	
Volume da solução padrão LAS de 10 mg/L	Quantidade de LAS (µg)																			
0	0																			
1	10																			
3	30																			
5	50																			
10	100																			
15	150																			
20	200																			
Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor																		
XX	XX	XX-XX-XXXX																		

 Laboratório de Análise de Águas	Procedimento de Análise Determinação de Detergentes (Surfatantes Aniônicos) como substâncias ativas ao azul-de-metileno (MBAS)		Pág. 4/10	
			Ed. XX	Rev. XX
<p>Agita-se a ampola, vigorosamente durante cerca de 30 segundos, e deixa-se separar as fases por repouso.</p> <p>Antes de escoar a camada de clorofórmio, rodar levemente a ampola com a amostra e deixar repousar novamente.</p> <p>Escoar a fase orgânica (clorofórmio) até ao nível da torneira, para uma segunda ampola de decantação de 250 ml e lavar a ponta da primeira ampola com um pouco de clorofórmio, de forma a garantir que não há perdas da fase de interesse. Repete-se a extração mais 2 vezes usando 10 ml de clorofórmio em cada e na última extração pode-se deixar escoar um pouco mais além do início da torneira, mas sem deixar passar a fase aquosa.</p> <p>Depois de reunir todas as fases orgânicas na mesma ampola de 250 ml adiciona-se 50 ml de solução de lavagem e agita-se vigorosamente durante 30 segundos e deixa-se separar as fases por repouso.</p> <p>Agita-se mais uma vez a ampola e faz-se escoar a camada de clorofórmio, para um balão volumétrico de 100 ml, através de um funil de vidro com lã de vidro previamente lavado com clorofórmio para remoção de possíveis interferências.</p> <p>Extrai-se novamente a solução de lavagem, com mais 2 vezes 10 ml de clorofórmio, removendo sempre a fase orgânica para o balão de 100 ml. Procede-se a uma lavagem da lã de vidro com clorofórmio, de forma a garantir que toda a fase orgânica é transferida para o balão. Perfaz-se o volume com clorofórmio agitando para garantir a homogeneidade da amostra.</p> <p>Por fim efetua-se a leitura da absorvância no espectrofotómetro a cerca de 652 nm, usando células de 1 cm de percurso ótico. As células são lavadas com a solução 2 vezes antes de se fazer a leitura devendo-se garantir que não há formação de bolhas nas células, assim como, se estão corretamente limpas. Acerta-se a linha de base com clorofórmio, sendo este a solução de referência para as amostras, incluindo a do zero.</p> <p>5.6 Ensaio em Branco</p> <p>Para o ensaio em branco, procede-se da mesma forma como para as amostras e padrões substituindo a toma de ensaio por 100 ml de água ultra pura.</p> <p>5.7 Ensaio de Recuperação</p> <p>Para efetuar o ensaio de recuperação coloca-se o volume necessário de amostra (100 ou 250 ml) e pipeta-se 10 ml da solução de concentração 10 mg/L em LAS para a ampola de decantação. De seguida procede-se da mesma forma como para os padrões e amostras.</p> <p>6. RESULTADOS</p> <p>Os resultados deverão ser expressos em mg/L em MBAS. Para tal, o valor em LAS retirado por interpolação na curva de calibração é dividido o volume de amostra colocado na ampola, de acordo com a expressão seguinte:</p> $C_{final}(mg/L) = \frac{\mu g.LAS}{Volume.amostra}$ <p>Caso a amostra tenha sido sujeita a diluição é necessário multiplicar o resultado pelo fator de diluição.</p> <p>7. CONTROLO DE QUALIDADE</p> <p>A periodicidade e o critério de aceitação para o controlo de qualidade encontram-se definidos no PAFQ18.</p>			<p>Algumas amostras poderão necessitar de mais tempo para a separação das fases</p> <p>No caso de ficarem algumas gotas da solução de clorofórmio no tubo de descarga da ampola este deverá ser lavado com um pouco de clorofórmio para a segunda ampola de decantação.</p> <p>Esta equação está adequada para a utilização das seguintes unidades:</p> <ul style="list-style-type: none"> - C_{final} em mg/L - [LAS] em μg - Volume da amostra em mL <p>PAFQ18 – Controlo de Qualidade Interno – Espectrofotometria – Cor, Sulfatos e Detergentes</p>	
Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor		
XX	XX	XX-XX-XXXX		

 <p>SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas</p>	Procedimento de Análise		Pág. 5/10	
	Determinação de Detergentes (Surfatantes Aniônicos) como substâncias ativas ao azul-de-metileno (MBAS)		Ed. XX	Rev. XX
8. REAGENTES e SOLUÇÕES				
Solução	Concentração	Conservação	Validade	
Solução Stock de LAS (Dodecil Sulfato de Sódio) Pesar 1,00 g de LAS, dissolver em água ultrapura e diluir a 1000 ml.	1 g/L	Frigorífico (Para minimizar a biodegradação)	1 semana	
Solução Padrão de LAS (Dodecil Sulfato de Sódio) Pipetar 10,00 ml da solução stock de LAS para um balão volumétrico de 1000 ml e aferir até ao traço.	10 mg/L	Bancada	1 dia	
Solução indicadora de fenolftaleína [Preparada no Laboratório ou adquirida comercialmente] Dissolver 0,1 g de fenolftaleína em 100 ml de álcool etílico.	1% em etanol	Ao abrigo da luz	2 meses quando preparada no laboratório	
Solução de Hidróxido de Sódio Dissolver 40,00 g de hidróxido de sódio em água destilada num balão volumétrico de 1000 ml e perfazer o volume.	1 N	Ao abrigo da luz	6 meses	
Solução de Ácido Sulfúrico Medir 28 ml de ácido sulfúrico 95-97% para um balão volumétrico de 1000 ml e perfazer o volume.	1N	Ao abrigo da luz	6 meses	
Solução de Ácido Sulfúrico Medir 28 ml de ácido sulfúrico 95-97% para um balão volumétrico de 1000 ml e perfazer o volume.	6N	Ao abrigo da luz	6 meses	
Solução stock de Azul-de-metileno Dissolver 100 mg de azul-de-metileno em 100 ml de água destilada.		Cobrir o balão com papel de alumínio e guardar no frigorífico.	1 semana	
Solução corante de Azul-de-metileno Transferir 30 ml da Solução Stock de azul-de-metileno para um balão volumétrico de 500 ml. Juntar 500 ml de água destilada, 41 ml de ácido sulfúrico 6 N e 50 g de dihidrogenofosfato de sódio monohidratado. Agitar até à dissolução completa e perfazer o volume a 1000 ml.		Bancada	1 dia	
Solução de lavagem Juntar 41 ml de ácido sulfúrico 6 N a 500 ml de água destilada num balão volumétrico de 1000 ml. Juntar 50 g de dihidrogenofosfato de sódio monohidratado, agitando até à sua completa dissolução e perfazer o volume a 1000 ml.		Bancada	1 dia	
Solução Etanólica de Ácido Clorídrico Num balão de 1000ml colocar 127 ml de Ácido Clorídrico 32% e completar com Etanol a 96%.	10% (m/m)	Hotte	1 dia	
<p>Nota: O clorofórmio é uma substância tóxica e carcinogénica (suspeita). Tomar as medidas apropriadas contra a inalação e a exposição da pele.</p>				
Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor		
XX	XX	XX-XX-XXXX		




 SMAS SINTRA SERVIÇO ANÁLISES DE ÁGUA Laboratório de Análise de Águas		Procedimento de Análise		Pág. 8/10	
		Determinação de Detergentes (Surfatantes Aniônicos) como substâncias ativas ao azul-de-metileno (MBAS)		Ed. XX	Rev. XX
Reagente	Pictograma	Advertências de perigo	Recomendações de prudência		
Azul-de-metileno		H302 Nocivo por ingestão	P281 Usar o equipamento de proteção individual exigido		
Dodecil sulfato de sódio (Merck)		H228 Sólido inflamável	P210 Manter afastado do calor/faisca/chama aberta/superfícies quentes - Não fumar		
		H302 Nocivo por ingestão	P280 Usar luvas de proteção/vestuário de proteção/ proteção ocular/proteção facial		
		H311 Tóxico em contato com a pele	P302 + P352 Se entrar em contato com a pele lavar com sabonete e água abundantes		
		H315 Provoca irritação cutânea	P304 + P340 Em caso de inalação retirar a vítima para uma zona ao ar livre e mantê-la em repouso numa posição que não dificulte a respiração		
		H319 Provoca irritação ocular grave	P305 + P351 + P338 Se entrar em contato com os olhos enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contato retire-as se tal for possível. Continuar a enxaguar.		
Dihidrogenofosfato de sódio monohidratado		H335 Pode provocar irritação das vias respiratórias	P309 + P310 Em caso de exposição ou de indisposição contactar imediatamente um centro de informação anti-venenos ou um médico		
		Substância não considerada como perigosa de acordo com GHS	Não aplicável		
Elaborado		Aprovado	Entrada em Vigor		
XX		XX	XX-XX-XXXX		

 SMAS SINTRA <small>SERVIÇOS ANALÍTICOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA</small> Laboratório de Análise de Águas		Procedimento de Análise		Pág. 9/10
		Determinação de Detergentes (Surfatantes Aniônicos) como substâncias ativas ao azul-de-metileno (MBAS)		Ed. XX
Rev. XX				
Reagente	Pictograma	Advertências de perigo	Recomendações de prudência	
Dodecil sulfato de sódio (Sigma)		H228 Sólido inflamável H302 Nocivo por ingestão H311 Tóxico em contato com a pele	P210 Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes - Não fumar P261 Evitar respirar as poeiras P280 Usar luvas de proteção/vestuário de proteção/ proteção ocular/proteção facial P305 + P351 + P338 Se entrar em contato com os olhos enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contato retire-as se tal for possível. Continuara a enxaguar.	
		H315 Provoca irritação cutânea H318 Provoca lesões oculares graves H335 Pode provocar irritação das vias respiratórias	P312 Caso sinta indisposição contate um centro de informação anti-venenos ou um médico	
Etanol 96 %		H225 Líquido e vapor facilmente inflamáveis	P210 Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes - Não fumar P233 Manter recipiente bem fechado P240 Ligação à terra/equipotencial do recipiente e do equipamento receptor P241 Utilizar equipamento elétrico/de ventilação/de iluminação/.../à prova de explosão P242 Utilizar apenas ferramentas antichispa P501 de acordo com a Diretiva 94/62/CE e 2008/98/CE.	
Elaborado XX	Aprovado XX	Entrada em Vigor XX-XX-XXXX		

 LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE ÁGUAS	Procedimento de Análise	Pág. 10/10	
	Determinação de Detergentes (Surfatantes Aniónicos) como substâncias ativas ao azul-de-metileno (MBAS)	Ed. XX	Rev. XX

10. EQUIPAMENTO DE PROTEÇÃO INDIVIDUAL

Na realização desta técnica existem determinados cuidados a ter nomeadamente em relação à proteção do técnico que executa. Para tal torna-se obrigatório para a execução da mesma, o uso de óculos, bata e luvas, sendo de carácter opcional, a utilização de máscara ou, se houver condições para tal, a realização sob um sistema extrativo de ar adequado para o efeito, por exemplo, em hotte.

11. ACÇÕES PREVENTIVAS E CORRECTIVAS

Sempre que o procedimento ou parte dele não seja integralmente cumprido, deverá ser acionado o procedimento definido para o trabalho não conforme, bem como para ações corretivas caso sejam necessárias.

12. IMPRESSOS ASSOCIADOS

Ia001 – Controlo de Água para Consumo Humano – Controlo de Inspeção
 Ia003 – Controlo de Água Natural Bruta – Captação
 Ia004 – Análise de Água – Exploração ou Cliente Externo
 Ia005 – Controlo de Águas Residuais – Controlo de ETARs – SMAS de Sintra
 Ia014 – Preparação de Reagentes

13. DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

PA_{FQ}01 – Controlo de Qualidade Interno – Físico-Química
 PA_{FQ}02 – Calibração Analítica - Físico-Química
 PA_{FQ}03 – Padrões de Controlo - Físico-Química
 PA_{FQ}04 – Ensaio de Recuperação - Físico-Química
 PA_{FQ}05 – Cartas de Controlo - Físico-Química
 PA_{FQ}15 – Apresentação de Resultados
 PA_{FQ}18 - Controlo de Qualidade Interno – Espectrofotometria – Cor, Sulfatos e Detergentes
 PA_{FQ}19 – Instruções para o funcionamento do Espectrofotómetro

14. REFERÊNCIAS e NORMATIVOS

SMEWW 22Ed – 5540 C Anionic Surfactants as MBAS
 NP EN 903:1996 Qualidade da água – Determinação de agentes tensoativos aniónicos por medição do índice do azul-de-metileno SAAM (ISO 7875-1 1984 modificada)

15. HISTORIAL DE EDIÇÕES / REVISÕES

Edição/Revisão	Alterações Introduzidas	Entrada em vigor
XX/XX	Documento Novo	XX-XX-XXXX

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
XX	XX	XX-XX-XXXX

ANEXO 8

RELATÓRIO DE ENSAIO

O presente anexo demonstra como o Laboratório emite os seus resultados aos seus clientes. A este relatório estão associadas todas as informações quer do cliente, quer da amostra como por exemplo, data da colheita, tipo de amostragem, apreciação final do cumprimento da legislação, entre outros.

ANÁLISE BACTERIOLÓGICA/FÍSICO QUÍMICA DE ÁGUA

Relatório de Ensaios Nr: 3035/2013

Versão: 1

Requisitante da Análise:

Morada: -

Boletim provisório

Local de Colheita:

Data de Entrada: 18/10/2013

Colheita efetuada por:

Data de Início da Análise: 18/10/2013

Data de Colheita: 18/10/2013

Data Fim Análise: 24/10/2013

Tipo de amostra: Indústria

AMOSTRAGEM

Colheita, transporte e preservação da amostra de acordo com as normas referidas

Colheita de amostras para análise de parâmetros físico-químicos	ISO 5667-5:2006
Colheita de amostras para análise de parâmetros microbiológicos	ISO 19458:2006

Parâmetros de Campo

Tipo de Amostragem Composta

N.º Horas Amostra Composta 24

RESULTADOS

Ensaio	Resultado	Unidade	VMA	VMR
pH	8,7 a 22 ° C	Escala de Sorensen	>= 5,5 e <= 9,5	---
Electrometria MI fq 13 (2008-11-18) (SMEWW 4500 H+)				
Condutividade	9x10 ²	µS/cm a 20°C	3000	---
Electrometria MI fq 09 (2010-09-17) (NP EN 27888:1996)				
CBO - Carencia Bioquímica de Oxigénio MI fq 20 (2010-05-26) SMEWW 5210 D	2x10 ²	mg/L O ₂	800	300
CQO - Carencia Química de Oxigénio MI fq 28 (2012-06-22)(ISO 15705:2002)	4x10 ²	mg /L O ₂	1200	600
Detergentes * MI fq 33 (2013-09-23)	1,38	mg MBAS/L	15	2
Temperatura * Termometria MI fq 16 (2011-11-21) (SMEWW 2550)	22	°C	30	---

Apreciação:

Os parâmetros analisados cumprem os requisitos do Regulamento de Descarga dos SMAS de Sintra

MI - Método Interno;

SMEWW=Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Ed;

LAE - L'analyse de l'eau. J. Rodier 9 Ed

VMA - Valor máximo admissível de acordo com o regulamento de descarga dos SMAS de Sintra.

VMR - Valor máximo recomendado de acordo com o regulamento de descarga dos SMAS de Sintra.

O ensaio assinalado com * não está incluído no âmbito da acreditação.

O ensaio assinalado com # foi subcontratado em laboratório com ensaio não acreditado.

O ensaio assinalado com ## foi subcontratado em laboratório com ensaio acreditado.

A apreciação de resultados não está incluída no âmbito da acreditação.

Colheita, preservação e transporte não incluídos no âmbito da acreditação.

Os resultados referem-se exclusivamente às amostras analisadas.

Não é permitida a reprodução parcial ou integral deste documento sem a autorização expressa do Laboratório.



ANÁLISE BACTERIOLÓGICA/FÍSICO QUÍMICA DE ÁGUA

Relatório de Ensaios Nr: 3035/2013

Versão: 1

Parâmetros de Campo

Tipo de Amostragem Composta

N.º Horas Amostra Composta 24

RESULTADOS

Ensaio	Resultado	Unidade	VMA	VMR
--------	-----------	---------	-----	-----

Sintra, 25-10-2013

A Diretora do Laboratório

A Responsável Técnica

MI - Método Interno;
 SMEWW=Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Ed;
 LAE - L'analyse de l'eau. J. Rodier 9 Ed
 VMA - Valor máximo admissível de acordo com o regulamento de descarga dos SMAS de Sintra.
 VMR - Valor máximo recomendado de acordo com o regulamento de descarga dos SMAS de Sintra.

O ensaio assinalado com * não está incluído no âmbito da acreditação.
 O ensaio assinalado com # foi subcontratado em laboratório com ensaio não acreditado.
 O ensaio assinalado com ## foi subcontratado em laboratório com ensaio acreditado.
 A apreciação de resultados não está incluída no âmbito da acreditação.
 Colheita, preservação e transporte não incluídos no âmbito da acreditação.
 Os resultados referem-se exclusivamente às amostras analisadas.
 Não é permitida a reprodução parcial ou integral deste documento sem a autorização expressa do Laboratório.

Smas Sintra: Av. Almirante Gago Coutinho, 18 | 2710-418 | Tel: 219119000 | Fax: 219233762
 smas-sintra.pt | E-mail: geral@smas-sintra.pt

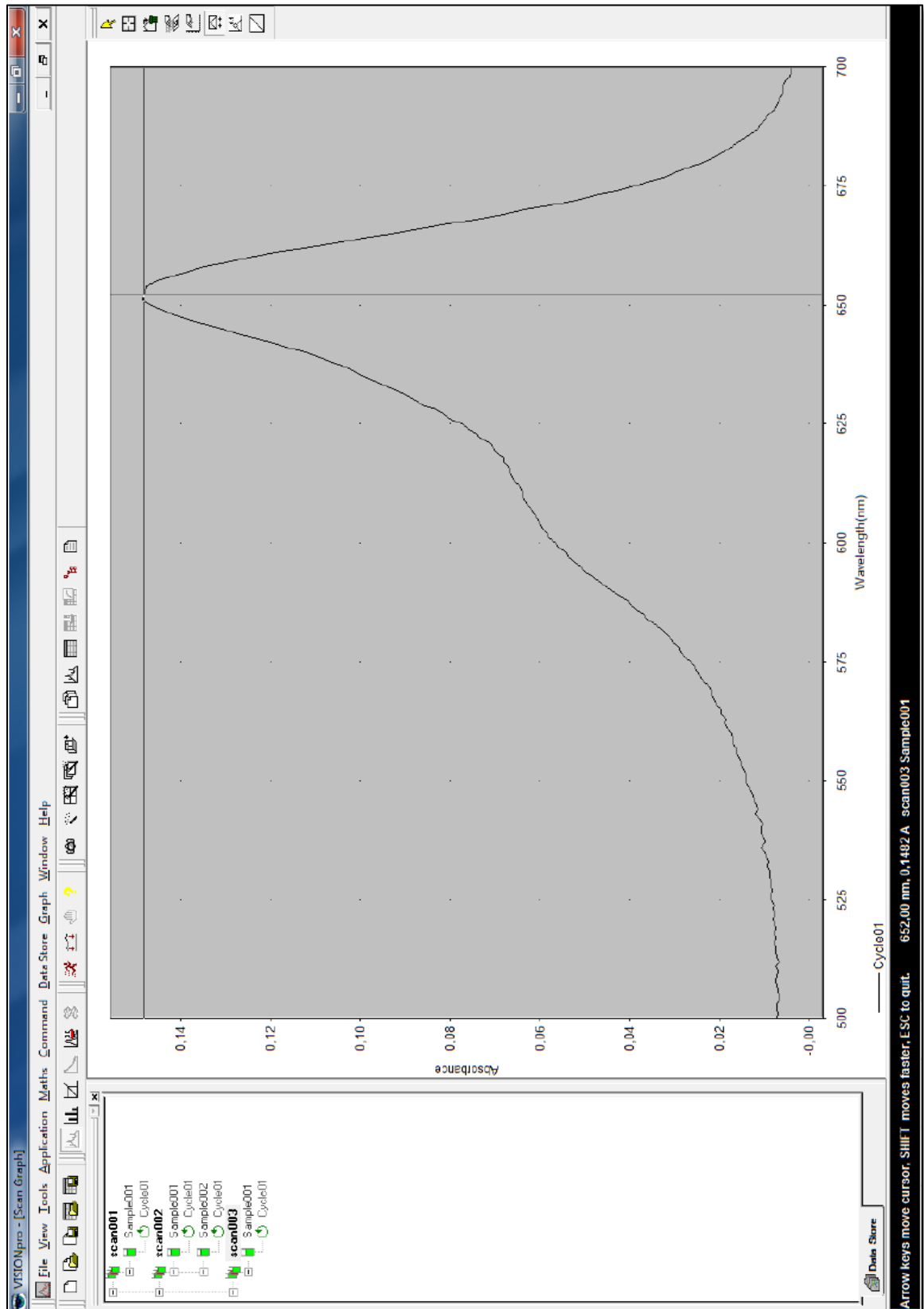
IG065 Rev. 03 05-03-2013

Pág. 2 de 2

ANEXO 9

ESPETRO DO MÁXIMO DE ABSORÇÃO DO AZUL DE METILENO

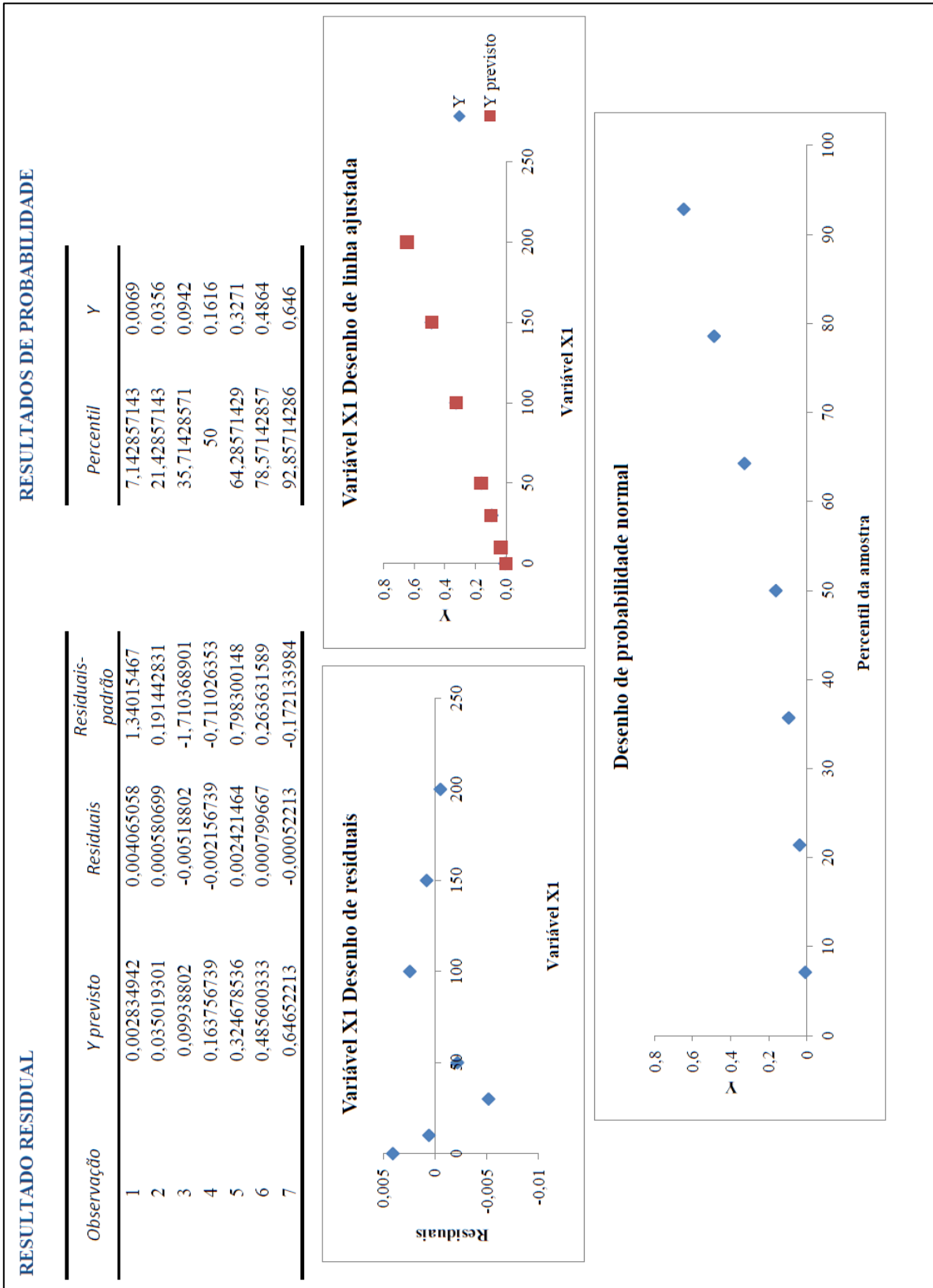
Para a implementação do método procedeu-se à determinação do comprimento de onda onde o azul-de-metileno apresenta o seu máximo de absorção. Essa determinação foi efetuada recorrendo ao *software* existente tendo-se obtido o espetro que se apresenta neste anexo.

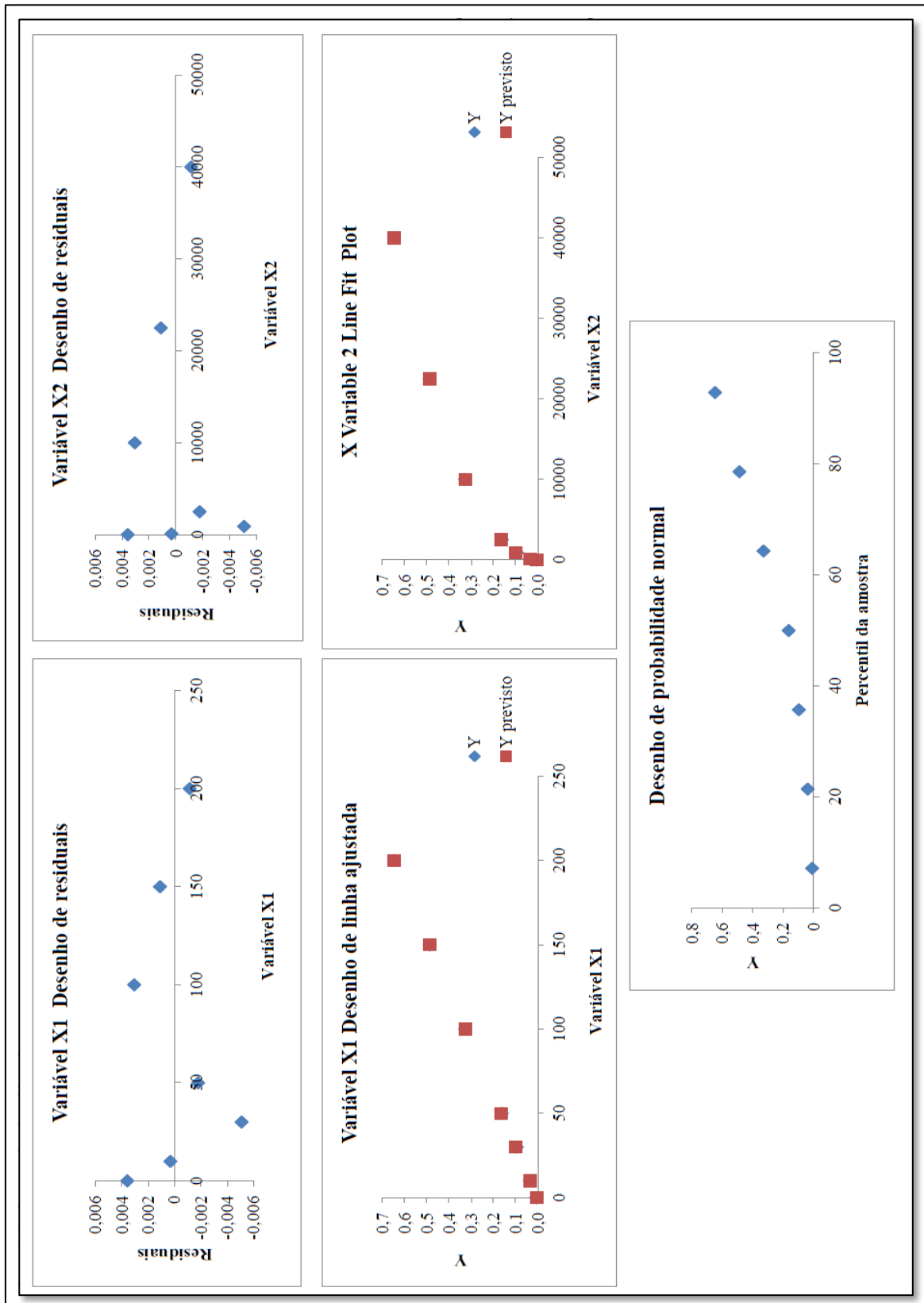


ANEXO 10

ESTUDO DA LINEARIDADE DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

Apresenta-se de seguida os *outputs* produzidos pelo ficheiro *EXCEL* pré-definido para os estudos de linearidade de curvas de calibração necessários nas fases de validação dos métodos.





ANEXO 11

TABELA DE TOLERÂNCIAS DO MATERIAL UTILIZADO

De seguida estão apresentadas as tolerâncias retiradas do material de vidro utilizado na determinação de detergentes. Estas tolerâncias são válidas para temperaturas de 20°C.

	Tolerância
Pipeta volumétrica 1 mL AS (Normax ou Brand)	0,008 mL
Pipeta volumétrica 5 mL AS (Normax ou Brand)	0,015 mL
Pipeta volumétrica 10 mL AS (Normax ou Brand)	0,02 mL
Pipeta volumétrica 15 mL AS (Normax ou Brand)	0,03 mL
Pipeta volumétrica 20 mL AS (Normax ou Brand)	0,03 mL
Pipeta volumétrica 25 mL AS (Normax ou Brand)	0,03 mL
Pipeta volumétrica 30 mL AS (Normax ou Brand)	0,03 mL
Pipeta volumétrica 50 mL AS (Normax ou Brand)	0,05 mL
Pipeta volumétrica 100 mL AS (Normax ou Brand)	0,08 mL
Balão volumétrico 100 mL	0,10 mL
Balão volumétrico 250 mL	0,15 mL
Balão volumétrico 500 mL	0,25 mL
Balão volumétrico 1000 mL	0,40 mL
Proveta de vidro de 10 mL	0,10 mL
Proveta de vidro de 50 mL	0,50 mL
Proveta de vidro de 100 mL	0,50 mL
Proveta de vidro de 250 mL	1,0 mL
Balança analítica Mettler Toledo AB204-s/Fact	1,0 mg

ANEXO 12

PROCEDIMENTOS AUXILIARES

De seguida são apresentados os procedimentos auxiliares associados ao procedimento técnico existente.

PA_{FQ}15 (Ed01Rev13) _Apresentação de resultados

Neste procedimento encontra-se descrito para cada parâmetro, qual o método utilizado assim como a norma que serviu de referência para o desenvolvimento de cada um. É indicado também qual o tipo de matriz (águas de consumo humano, não tratadas ou residuais) a que se aplicam, as unidades em que são expressos os resultados e a incerteza de cada método de análise. A gama de trabalho e o limite de quantificação também se encontram aqui definidos, assim como a situação de cada parâmetro em termos de acreditação (se é acreditado ou não, ou em fase de acreditação).


PA_{FQ}18 (Ed01Rev05) _Controlo de Qualidade Espectrofotometria

Este procedimento engloba o controlo de qualidade de três parâmetros efetuados por Espectrofotometria de Absorção Molecular, nomeadamente os detergentes. A existência deste procedimento permite uma consulta facilitada através de um quadro resumo do controlo de qualidade e sua periodicidade para a determinação de detergentes de uma amostra.

PA_{FQ}19 (Ed01Rev00) _Instruções de funcionamento espectrofotómetro

Este procedimento foi elaborado com instruções passo a passo para um manuseamento facilitado do espectrofotómetro.

PA_{FQ}15 (Ed01Rev13) _Apresentação de resultados

 <p>SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPAIS DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA ESANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas</p>	<p>Procedimentos Auxiliares de Físico-Química</p> <p>PA_{FQ}15 – Apresentação de Resultados</p>		<p>Pág. 1/5</p>	
			Ed. 01	Rev. 13

I

Cópia Não Controlada

Documento válido apenas no dia da impressão

ÂMBITO DE APLICAÇÃO
Este procedimento destina-se a definir a forma como será feita a apresentação de resultados, nos diferentes parâmetros analisados no laboratório.

Impresso a 16-11-2013 19:50:00

DESCRIÇÃO
Encontra-se esquematizado num quadro por parâmetro, o método/ norma de referência, o âmbito de aplicação, as unidades usadas, a incerteza (se estiver estimada), o intervalo de valores e o limite de quantificação do método.

PROCEDIMENTO
Descrito no quadro seguinte, nas páginas 2, 3 e 4 do Procedimento.


ACÇÕES PREVENTIVAS E CORRECTIVAS
Sempre que o procedimento ou parte dele não seja integralmente cumprido, deverá ser accionado o procedimento definido para o trabalho não conforme, bem como accionadas acções correctivas caso sejam necessárias.


IMPRESSOS ASSOCIADOS


DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

REFERÊNCIAS NORMATIVAS
OGC007 Guia para a quantificação da incerteza em ensaios químicos
SMEWW 21Ed, 1050 Expression of results

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	23-09-2013

 <p>SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas</p>	Procedimentos Auxiliares de Físico-Química PA_{FC}15 – Apresentação de Resultados		Pág. 2/5	
			Ed. 01	Rev. 13
<p>Cópia Não Controlada</p> <p>HISTORIAL DE EDIÇÕES / REVISÕES</p> <p>Documento válido apenas no dia da impressão</p>				
Edição/Revisão	Alterações Introduzidas			Entrada em vigor
01/00	Documento novo Impresso a 16-11-2013 19:50:00			24-06-2008
01/01	Alteração nos parâmetros "em fase de acreditação" para "acreditado"			06-11-2008
01/02	Indicação dos valores da incerteza nos parâmetros do cloro residual, condutividade, cor, pH, sulfatos e turvação			22-11-2008
01/03	Actualização do logótipo. Actualização dos valores de incertezas, casas decimais e acreditação dos parâmetros: azoto amoniacal, cloro residual, cor, condutividade, ferro, fosfato, nitrato, nitrito, oxidabilidade, pH, sulfatos, temperatura e turvação			15-08-2009
01/04	Alteração do limite de quantificação da turvação			17-11-2009
01/05	Alteração da incerteza do parâmetro dos Sulfatos			26-11-2009
01/06	Alteração Parâmetros acreditados e limite de quantificação da Cor			12-03-2010
01/07	Incertezas CBO5, CQO, SST e pH. Alterações nas casas decimais.			17-05-2010
01/08	Ensaio Acreditado (CBO5, CQO, SST), Métodos AQUAKEM (NH ₄ , PO ₄ , NO ₂ , SO ₄),			30-05-2011
01/09	Max 3 algarismos significativos.			26-09-2011
01/10	Actualização de incertezas (nas gamas de Lq) e casas decimais			28-12-2011
01/11	Retirada indicação do número de casas decimais a apresentar. Introdução de novos parâmetros.			03-07-2013
01/12	Acerto da incerteza da Cor e de Fósforo total			09-07-2013
01/13	Acerto da incerteza de detergentes. Incerteza de Azoto amoniacal, Nitratos e nitritos AQUAKEM			23-09-2013
Elaborado		Aprovado		Entrada em Vigor
CL		CL		23-09-2013

 SMAS SINTRA <small>SERVIÇOS DE ANÁLISES QUÍMICAS</small> <small>LABORATÓRIO DE ANÁLISES QUÍMICAS</small> <small>Laboratório de Análises de Água</small>		Procedimentos Auxiliares de Físico-Química PA_{FQ15} – Apresentação de Resultados					Pág. 4/5 Ed. 01 Rev. 13	
		PARÂMETRO	MÉTODO / NORMA DE REFERÊNCIA	APLICAÇÃO / ÂMBITO	UNIDADES	INCERTEZA	GAMA	LIMITE QUANTIFICAÇÃO
Condutividade	Electrometria / NP EN 27888	AR	µS/cm	5,8%		-	Acreditado	
Cor	e.a.m. / ISO 7887	AR	mg/L Pt-Co	10,8%		5	Acreditado	
				12%		5	em fase de acreditação	
Detergentes	Extração e e.a.m. Mifa 33	Impresso a 16-11-2013 19:50:00 C,NT,AR	mg/L MBAS	29%	0,1	0,1	em fase de acreditação	
				23%	0,1 - 2			
Ferro	e.a.m. - FS / Método Interno Mlc03 (Skalar Methods catnr. 409-004)	C, NT, AR	µgFe/L	11,5%	30	30	Acreditado	
				7,5%	>30			
				11,5%	0,030	0,03	Acreditado	
				7,5%	>0,03			
Dureza	Potenciometria / Método Interno Mlc02 (Application Bulletin NP125/2 e - Método)	C, NT	mgCaCO ₃ /L	11,5%	26	26	Acreditado	
				2,9%	> 26			
Fosfato	e.a.m. - FS / Método Interno Mlc04 (Skalar Methods catnr. 503-326w/r)	C, NT	mgP ₂ O ₅ /L	11,5%	0,15	0,15	Acreditado	
				3,9%	>0,15			
				11,5%	1	1	Acreditado	
				3,9%	>1			
Fosfato	Colorimetria - Método Interno Mlc02 (Method I.D PHO Aquakem)	C, NT, AR	mgPO ₄ /L	11,5%	>0,30	0,3	Não	
Fosforo Total	Digestão e e.a.m. - FS. SKALAR - NI 31	AR	mgP/L	11,7%	>0,44	0,44	em fase de acreditação	
Magnésio	Potenciometria / Método Interno Mlc02 (Application Bulletin NP125/2 e - Método)	C, NT	mgMg/L	11,5%	4	4	Acreditado	
				5,7%	>4			
Oxidabilidade	Volumeira / Método Interno Mlc07 (NP 731 modificada com adaptações da ISO 8467)	C, NT, AR	mgO ₂ /L	11,5%	1	1	Acreditado	
				8,6%	>1			
Oxigénio Dissolvido (OD)	Electrometria / SMEWW 4500 O G	C, NT, AR	mgO ₂ /L	-	-	-	Não	
Nitrato	e.a.m. - FS / Método Interno Mlc05 (Skalar Methods catnr. 461-350)	C, NT, AR	mgNO ₃ /L	11,5%	1	1	Acreditado	
				3,5%	>1			


 SMAS SINTRA SERVIÇOS ANÁLITICOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SPINA Laboratório de Análises de Água		Procedimentos Auxiliares de Físico-Química PAR 15 – Apresentação de Resultados				Pág. 5/5 Ed. 01 Rev. 13	
		PARÂMETRO	MÉTODO / NORMA DE REFERÊNCIA	APLICAÇÃO / ÂMBITO	UNIDADES	INCERTEZA	GAMA
Nitrato	Colorimetria - Método Interno M1634 (Method I.D PHO Aquakem)	C, NT, AR	mgNO ₃ /L	17,6% 12%	0,5 0,5 - 5	0,5	em fase de acreditação
Nitrito	e.a.m. - F.S / Método Interno M1636 (Skalar Methods catnr. 461-350)	C, NT, AR	mgNO ₂ /L	11,5% 4,7%	0,030 >0,030	0,03	Acreditado
Nitrato	Colorimetria - Método Interno M1623 (Method I.D NITRI Aquakem)	C, NT, AR	mgNO ₂ /L	18,6% 12%	0,04-0,50 0,50-25	0,04	em fase de acreditação
pH **Nota	Electrometria / SMEWW 4500-H ⁺ B	C, NT, AR	Escala Sorensen	0,1	2 - 11	-	Acreditado
Potássio	Fotometria de chama / SMEWW 3500 K B	C, NT	mg/L	-	<10 ≥10	0,5	não
Sódio	Fotometria de chama / SMEWW 3500 Na B	C, NT	mg/L	-	<10 ≥10	1	não
Sólidos dissolvidos totais	Gravimetria / SMEWW 2540 B	C, NT	mg/L	-	-	-	não
Sólidos Sedimentáveis	Volumetria / SMEWW 2540 F	AR	mL/L	-	-	-	não
SST	Gravimetria / SMEWW 2540 B	NT, AR	mg/L	11,5%	-	2	Acreditado
Sulfatos	e.a.m. / J. Rodier	C, NT, AR	mg/L	11,5% 5,6%	9 >9	9	Acreditado
Sulfatos	Colorimetria - Método Interno M1624 (Method I.D NITRI Aquakem)	C, NT, AR	C, NT, AR	11,5%	>5	5	não
Temperatura	Termometria / SMEWW 2550 B	C, NT, AR	°C	0,5	-	-	Acreditado
Turvação	Turbidimetria - Método Nefelométrico / NP EN 27027	C, NT	NTU	11,5% 9,5%	0,5 >0,5	0,5	Acreditado

Cópia Não Controlada
Documento válido apenas no dia da impressão

Impresso a 16-11-2013 19:50:00
C, NT, AR

Os resultados são apresentados de acordo com as incertezas de forma a apresentarem apenas um algarismo afeto de incerteza
 **Nota - A temperatura de medição do pH é apresentada arredondada à unidade.

PA_{FQ}18 (Ed01Rev05) _Controlo de Qualidade Espectrofotometria

 <p>SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPAIS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas</p>	Procedimentos Auxiliares de Físico-Química		Pág. 1/3	
	PA_{FQ}18 – Controlo de Qualidade Interno – Espectrofotometria – Cor, Sulfatos e Detergentes		Ed. 01	Rev. 05

I

Cópia Não Controlada

Documento válido apenas no dia da impressão

ÂMBITO DE APLICAÇÃO

Este procedimento destina-se a descrever o controlo de qualidade interno a ser efectuado e o critério de aceitação estabelecido na área da físico-química em métodos de espectrofotometria sendo da responsabilidade de cada um dos analistas o seu cumprimento.

Impresso a 16-11-2013 19:55:00

DESCRIÇÃO

O controlo da qualidade interno efectuado a cada parâmetro está definido no quadro abaixo. A periodicidade desse controlo e o critério de aceitação estabelecido para cada um está igualmente definido.


PROCEDIMENTO

Quadro 1 – Parâmetro Sulfatos

Controlo de Qualidade	Periodicidade	Critério de aceitação
Recta de calibração	Mensal	$r > 0,999$; Declive: definido na Carta de Controlo
Padrão de controlo 9 (Lq)		10% desvio em relação ao valor teórico
Padrão de controlo 30	Por cada série de amostras	Definido na Carta de Controlo
Padrão de controlo 39	Recta guardada	5% desvio em relação ao valor teórico
Branco	Por cada série de amostras	$< 0,0005$ abs
Duplicado		Definido na Carta de Controlo
Ensaio de recuperação		80% a 120%

Nota: Auto zero realizado com água UP. Branco efectuado com água UP e reagentes.

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
ML	CL	08-07-2013

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPAIS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	Procedimentos Auxiliares de Físico-Química PA_{FQ}18 – Controlo de Qualidade Interno – Espectrofotometria – Cor, Sulfatos e Detergentes		Pág. 2/3	
			Ed. 01	Rev. 05

Quadro 2 – Parâmetro Detergentes

Cópia Não Controlada

Documento válido apenas no dia da impressão

Controlo de Qualidade	Periodicidade	Critério de aceitação
Reta de calibração	Semestral	$r > 0,999$ declive $0,0032 \pm 0,0005$
Padrão de controlo 100 µg/L	Por cada nova recta Impresso a 16-11-2013 19:55:00	15% desvio em relação ao valor teórico
Padrão de controlo 10 µg/L	Por cada série de amostras com uso de recta guardada	25% desvio em relação ao valor teórico
Padrão de controlo 200 µg/L		10% desvio em relação ao valor teórico
Branco	Por cada série de amostras	< 0,02 abs
Duplicado (nota A)		20% diferença entre duplicados
Ensaio de recuperação		80% a 120%

Nota A: Preferencialmente em águas residuais

Quadro 3 – Parâmetro Cor


Controlo de Qualidade	Periodicidade	Critério de aceitação
Recta de calibração	Trimestral	$r > 0,999$ Declive $0,0013 \pm 0,0002$
Branco	Diária	< 0,3 Lq
Padrão de controlo 5 mg/L Pt-Co		10% desvio em relação ao valor teórico
Padrão de controlo 10 mg/L Pt-Co		Definido na Carta de Controlo
Padrão de controlo 25 mg/L Pt-Co	Recta guardada	Definido na Carta de Controlo
Duplicados	Por cada série de amostras quantificáveis	10% diferença entre duplicados
Ensaio de recuperação com padrão de controlo de 10 mg/L Pt-Co		80% a 120%

Nota: Quando todas as amostras analisadas são inferiores ao Lq é suficiente a leitura do padrão Lq e do Branco.

ACÇÕES PREVENTIVAS E CORRECTIVAS

Sempre que o procedimento ou parte dele não seja integralmente cumprido, deverá ser accionado o procedimento definido para o trabalho não conforme, bem como accionadas acções correctivas caso sejam necessárias.

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
ML	CL	08-07-2013

 <p>SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas</p>	Procedimentos Auxiliares de Físico-Química		Pág. 3/3	
	PA_{FQ}18 – Controlo de Qualidade Interno – Espectrofotometria – Cor, Sulfatos e Detergentes		Ed. 01	Rev. 05

Cópia Não Controlada
Documento válido apenas no dia da impressão

IMPRESSOS ASSOCIADOS

IQ008 – Duplicados – Registo de Resultados
IQ009 – Cartas de Controlo – Indivíduos e Amplitudes Móveis
IQ010 – Ensaios de Recuperação – Registos de Resultados

DOCUMENTOS COMPLEMENTARES Impresso a 16-11-2013 19:55:00

PA_{FQ}01 – Controlo de Qualidade Interno
PA_{FQ}02 – Calibração Analítica
PA_{FQ}03 – Padrões de Controlo
PA_{FQ}04 – Ensaios de Recuperação
PA_{FQ}05 – Cartas de Controlo
PA_{FQ}15 – Apresentação de Resultados []

REFERÊNCIAS NORMATIVAS


SMEWW 21Ed, 1020 Quality Assurance

HISTORIAL DE EDIÇÕES / REVISÕES

Edição/Revisão	Alterações Introduzidas	Entrada em vigor
01/00	Documento novo	18-11-2008
01/01	Padrão do Iq da cor passa de 2,5 para 5 mg/L PtCo	17-05-2010
01/02	Diminuição do CQ Sulfatos e Cor: Periodicidade da recta passa a mensal; duplicados, padrão de controlo de 30 e ensaio de recuperação, por série de amostras; padrão de controlo mais alto apenas para rectas guardadas. Método simplificado para a Cor	10-09-2010
01/03	Esclarecimento de autozero e branco. CA Branco sulfatos em Abs. Retirado duplicados no método simplificado	19-09-2011
01/04	Introdução do controlo de qualidade do parâmetro [dos detergentes Retirado o método simplificado da cor	25-06-2013
01/05	Detergentes: ajuste na periodicidade	08-07-2013

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
ML	CL	08-07-2013

PA_{FQ}19 (Ed01Rev00) _Instruções de funcionamento espectrofotómetro

	Procedimentos Auxiliares de Físico-Química		Pág. 1/2	
	PA_{FQ}19 – Instruções para o funcionamento do espectrofotómetro		Ed. 01	Rev. 00

ÂMBITO DE APLICAÇÃO


Este procedimento destina-se a descrever o procedimento e instruções para o uso do espectrofotómetro e respectivo software (VISIONpro). **Cópia Não Controlada**

Documento válido apenas no dia da impressão

PROCEDIMENTO Impresso a 16-11-2013 19:53:00

- Entrar no programa Visionpro.
- Abrir a última calibração do método pretendido, escolhendo os seguintes passos:
 - Seleccionar a opção "File" na barra de menu do programa;
 - Seleccionar a opção "Open";
 - Seleccionar a opção "Calibration";
 - Seleccionar a pasta de documentos "Quantificação";
 - Seleccionar a pasta de documentos "Cor" / "Sulfatos" (dependendo do ensaio a realizar);
 - Seleccionar o ficheiro associado à última calibração efectuada através da data.
- Ligar a lâmpada de U.V./Vis: na barra de menus, carregar no item "Command", seguido de "Remote Control" – lâmpada ligada.
- Rectificar o comprimento de onda e se o "Sipper Method" está em modo "On". Seleccionar a opção "File" na barra de menu do programa, seguido das opções "Open" e "Sipper Method". Na pasta "Método Sipper", seleccionar a opção correspondente ao tamanho de célula indicado para o método a usar.
- A opção "Sipper Mode" para a realização da análise tem que estar seleccionada em "Sip and Run". Para a lavagem da célula seleccionar a opção "Mode Continuous".
- Colocar a célula adequada ao método no 1.º suporte, colocando a solução de referência (água desionizada) no 2.º suporte
- Fazer o ajuste do valor zero ou linha de base seleccionando a opção "Baseline/Zero", carregando no ícone correspondente na barra de atalhos horizontal do programa.
- Começar a leitura dos padrões da recta seleccionando a opção "Calibrate", o 1.º item da barra de atalhos lateral direita do programa. No final da calibração, gravar ficheiro com os dados da calibração e imprimir os dados e recta obtidos.
- Fazer a leitura das amostras seleccionando a opção "Run" da barra de atalhos horizontal do programa. No final da análise, gravar e imprimir os resultados.
- Desligar a lâmpada seleccionando a opção "Command", seguido de "Local Control".

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
ND	CL	18-11-2008

 <p>Laboratório de Análises de Água</p>	Procedimentos Auxiliares de Físico-Química PA_{FQ}19 – Instruções para o funcionamento do espectrofotómetro		Pág. 2/2	
			Ed. 01	Rev. 00

ACÇÕES PREVENTIVAS E CORRECTIVAS

Não aplicável

Cópia Não Controlada

Documento válido apenas no dia da impressão

IMPRESSOS ASSOCIADOS

Não aplicável

Impresso a 16-11-2013 19:53:00

DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

PT_{FQ} – Determinação da Cor – Método Espectrofotométrico (MI_{FQ}11)

PT_{FQ} – Determinação de Sulfatos – Método Nefolométrico (MI_{FQ}12)

REFERÊNCIAS NORMATIVAS

Não aplicável

HISTORIAL DE EDIÇÕES / REVISÕES

Edição/Revisão	Alterações Introduzidas	Entrada em vigor
01/00	Documento novo	18-11-2008

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
ND	CL	18-11-2008