



**ISEL**

Instituto Superior de Engenharia de Lisboa  
Área Departamental de Engenharia Química



## **Desenvolvimento de métodos de análise físico-química em águas usando um analisador multiparamétrico AQUAKEM**

Célia Maria Mendes da Luz

(Licenciada em Engenharia Química – Ambiente e Qualidade)

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

Orientadores:

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

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Fernando Pereira Gomes  
Arguente: Prof. Doutor Ruben Anacoreta Elvas Leitão  
Vogal: Prof. Doutor Manuel José de Matos

**Setembro de 2015**

## **Agradecimentos**

Desejo expressar o meu sincero agradecimento e reconhecimento a todos os que me ajudaram ao longo destes anos de Mestrado e que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional.

Agradeço ao Doutor Manuel José de Matos, meu orientador, por ter aceitado orientar o meu Trabalho Final de Mestrado, e agradeço pelo apoio, acompanhamento e transmissão de conhecimento, pela disponibilidade em esclarecer as minhas dúvidas, tal como em relação a outras disciplinas em que tive a sorte de o ter como meu professor. Agradeço, também, toda a ajuda efetuada na revisão final deste documento.

Não poderei deixar de expressar o meu agradecimento à Engenheira Ana Alegria, pelo apoio e encorajamento no tema proposto. Agradeço-lhe ter aceitado ser orientadora neste trabalho.

A presente tese foi elaborada com o apoio dos 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.

Um agradecimento muito especial às minhas grandes amigas de curso, que partilharam comigo alegrias e vicissitudes todos estes anos e as quais garanto que nunca esquecerei.

Por último, agradeço a um conjunto de pessoas que são e serão insubstituíveis em todas as fases da minha vida, o meu marido e os meus filhos, os meus tios, o meu irmão e a minha mãe.

Muito obrigada a todos.

## Resumo

O objetivo desta tese é a implementação e validação dos métodos para determinação de sulfato, alcalinidade e cloreto em águas para consumo humano, águas naturais doces e águas residuais usando um autoanalisador multiparamétrico Aquakem no Laboratório dos Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra (SMAS de Sintra).

A análise de sulfatos no Aquakem baseia-se na precipitação do sulfato, em meio ácido, como sulfato de bário. O precipitado obtido é estabilizado com uma solução de gelatina ou Tween 20 e a suspensão homogénea é então medida no Aquakem, a um comprimento de onda de 420 nm, contra uma reta de calibração.

A alcalinidade no Aquakem é determinada pela medição da absorvância de um complexo formado pela amostra com o azul de bromofenol (pigmento aniónico), numa solução tampão com pH 3,5. O aumento de cor é proporcional ao aumento de alcalinidade na amostra e é medido a 600 nm.

O princípio do método de análise de cloreto no Aquakem baseia-se na reação do cloreto com o tiocianato de mercúrio (II) que forma um composto não iónico. Os iões de tiocianato libertados reagem em solução ácida com o nitrato de ferro (II) formado um complexo corado castanho avermelhado cuja coloração é posteriormente medida a 480nm. Esta concentração é relacionada com a concentração de cloreto por uma curva de calibração.

Amostras das diferentes matrizes foram analisadas no Aquakem e os resultados obtidos nos diferentes métodos implementados foram comparados com os resultados obtidos em métodos já acreditados, e foram considerados equivalentes. Amostras provenientes de ensaios interlaboratoriais revelaram resultados satisfatórios em todos os métodos.

Com base nestes resultados obtidos e pelo cumprimento dos critérios estabelecidos nos procedimentos de validação de métodos analíticos foi possível a validação destes métodos implementados no laboratório do SMAS de Sintra.

Palavras-chave:

Sulfato, alcalinidade, cloreto, Aquakem, SMAS de Sintra.

## **Abstract**

The objective of this work is the implementation and validation of methods for sulphate, alkalinity and chloride determination in drinking water, fresh water and wastewater using an auto analyser Aquakem in the SMAS de Sintra laboratory.

The sulphate analysis on Aquakem is based on precipitating the sulphate, in acid solution, as barium sulphate. The obtained precipitate is stabilized with a gelatine solution or Tween 20, and the suspension is then measured at a wavelength of 420 nm, against a calibration curve.

Alkalinity on Aquakem is determined by measuring the absorbance of a complex formed by the sample with bromophenol blue (anionic pigment), using a buffer solution of pH 3.5. The colour increase is proportional to the increase of alkalinity in the sample and is measured at 600 nm.

The principle of chloride analysis on Aquakem is based on the reaction of the chloride with thiocyanate mercury (II) forming a non-ionic compound. The released thiocyanate ions react in acid solution with the iron (II) nitrate forming a reddish brown complex whose colour is subsequently measured at 480 nm. This concentration is proportional to the chloride concentration using a calibration curve.

Different matrices samples were analysed in Aquakem and the results obtained in the Aquakem methods were compared with the results obtained from methods previously accredited, and were considered equivalent. Samples from interlaboratory tests showed satisfactory results in all methods.

Based on these results and on the fulfilment of the criteria set out in the analytical methods validation procedures was possible to validate these methods implemented in the laboratory of SMAS Sintra.

Key words:

Sulphate, alkalinity, chloride, Aquakem, SMAS de Sintra

## Glossário e abreviaturas

ANOVA	Análise de variância
AOAC	Associação Oficial de Químicos Analíticos ( <i>Association of Official Analytical Chemists, United States</i> )
CV	Coefficiente de variação
DAAR	Divisão de ambiente e águas residuais
DPR	Desvio padrão relativo
EAM	Espectrofotometria de Absorção Molecular
EIL	Ensaio Interlaboratoriais
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
Eurachem	Rede de organizações Europeias, com o objetivo de estabelecer um sistema de rastreabilidade internacional das medições químicas e a promoção de práticas de boa qualidade
FDA	Agência de alimentos e medicamentos ( <i>United States Food and Drug Agency</i> )
ICH	Conferência Internacional sobre Harmonização ( <i>International Conference on Harmonization</i> )
IEC	Comissão Eletrotécnica Internacional ( <i>International Electrotechnical Commission</i> )
INE	Instituto Nacional de Estatística
IPAC	Instituto Português de Acreditação
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> )
LD	Limite de deteção
LQ	Limite de quantificação
MRC	Material de Referência Certificado
PIC/S	Pharmaceutical Inspection Cooperation Scheme
r	Coefficiente de correlação
r <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação
Relacre	Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
S	Desvio padrão
SMAS	Serviços Municipalizados de Água e Saneamento
SMEWW	Métodos Padronizados para a Análise de Águas e Águas Residuais ( <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> )
t	t de Student
U	Incerteza expandida
USGS	Estudos Geológicos dos Estados Unidos ( <i>United States Geological Survey</i> )
UV-Vis	Ultravioleta - visível

## Índice de texto

<b>1. Enquadramento do tema</b> .....	1
1.1. Laboratório dos SMAS de Sintra.....	2
<b>2. Validação de Métodos</b> .....	4
2.1. Seletividade/especificidade .....	5
2.2. Quantificação .....	6
2.2.1. Curva de calibração .....	6
2.2.1.1. Gama de trabalho.....	7
2.2.1.2. Linearidade.....	8
2.2.1.3. Intervalos de confiança em modelos lineares.....	9
2.2.1.4. Intervalos de confiança em modelos não lineares.....	12
2.2.2. Limiares analíticos .....	15
2.2.2.1. Limite de deteção.....	15
2.2.2.2. Limite de quantificação .....	16
2.2.3. Sensibilidade .....	17
2.3. Precisão .....	18
2.3.1. Repetibilidade .....	18
2.3.2. Precisão intermédia .....	19
2.3.3. Reprodutibilidade.....	21
2.4. Exatidão (veracidade).....	21
2.5. Incerteza.....	23
2.5.1. Passo a Passo.....	24
2.5.2. Dados de ensaios interlaboratoriais.....	25
2.5.3. Dados de validação e controlo de qualidade .....	26
<b>3. Parâmetros analíticos a validar</b> .....	27
3.1. Análise de Sulfatos em águas .....	27
3.1.1. Técnicas analíticas .....	27
3.2. Análise da Alcalinidade em águas .....	28
3.2.1. Técnicas analíticas .....	30
3.3. Análise de Cloretos em águas .....	31
3.3.1. Técnicas analíticas .....	32
<b>4. Modelos de cálculo concebidos</b> .....	34
4.1. Modelo de calibração para funções 1ª ordem e cálculo das bandas de dispersão .....	34
4.2. Modelo de calibração para funções 2ª ordem e cálculo das bandas de dispersão .....	36
4.3. Modelo de incerteza Step by Step .....	37
4.4. Modelo de incerteza baseado na ISO 11352.....	45
<b>5. Validação dos métodos analíticos implementados</b> .....	53
5.1. Análise de Sulfatos .....	53
5.1.1. Seletividade .....	53
5.1.2. Quantificação .....	55
5.1.2.1. Curva de calibração .....	55
5.1.2.2. Limiares analíticos .....	57
5.1.2.3. Sensibilidade .....	58

5.1.3. Precisão .....	59
5.1.4. Exatidão .....	60
5.1.5. Incertezas .....	62
5.2. Análise de Alcalinidade .....	65
5.2.1. Seletividade .....	65
5.2.2. Quantificação .....	66
5.2.2.1. Curva de calibração .....	66
5.2.2.2. Limiares analíticos .....	68
5.2.2.3. Sensibilidade .....	70
5.2.3. Precisão .....	71
5.2.4. Exatidão .....	72
5.2.5. Incertezas .....	74
5.3. Análise de Cloretos .....	77
5.3.1. Seletividade .....	77
5.3.2. Quantificação .....	77
5.3.2.1. Curva de calibração .....	77
5.3.2.2. Limiares analíticos .....	81
5.3.2.3. Sensibilidade .....	83
5.3.3. Precisão .....	84
5.3.4. Exatidão .....	86
5.3.5. Incertezas .....	89
<b>6. Estudo económico .....</b>	<b>93</b>
<b>7. Conclusões .....</b>	<b>100</b>
<b>8. Referências bibliográficas .....</b>	<b>103</b>
<b>9. Anexos .....</b>	<b>106</b>
9.1. Legislação .....	107
Deliberação n.º 758/2014 .....	107
Decreto-Lei n.º 83/2011 .....	122
Decreto-Lei n.º 306/2007 .....	126
9.2. Anexo Técnico .....	145
Anexo Técnico da Acreditação .....	145
9.3. Procedimentos Técnicos e Auxiliares .....	151
Determinação da alcalinidade e Bicarbonato – método potenciométrico .....	152
Determinação da alcalinidade – método colorimétrico – Aquakem .....	157
Determinação de Cloretos - método potenciométrico .....	161
Determinação de Cloretos - método colorimétrico – Aquakem .....	165
Determinação de Sulfatos - método nefelométrico .....	169
Determinação de Sulfatos - método colorimétrico – Aquakem .....	172
Controlo de Qualidade Interno na potenciometria e volumetria .....	176
Controlo de Qualidade Interno na espectrofotometria – Cor, sulfato e Detergentes .....	179
Controlo de Qualidade Interno no Aquakem .....	182
9.4. Relatório de Ensaio .....	187

**Índice de figuras**

Figura 1 - Complexo Oficinal e Laboratorial dos SMAS de Sintra.....	1
Figura 2 - Equipamento Aquakem no Laboratório dos SMAS de Sintra .....	3
Figura 3 - Curva de calibração (in Miller & Miller, 2010) .....	6
Figura 4 - Intervalos de confiança no modelo linear, in ISO 8466-1:1990 .....	12
Figura 5 - Intervalo de confiança para a função de calibração de 2ª ordem, in ISO 8466-2:2001 .....	14
Figura 6 - Expressão dos limiares analíticos, in Agilent (2010) .....	15
Figura 7 - Modelo para calibração linear: página de função polinomial de 2º grau .....	34
Figura 8 - Modelo para calibração linear: página 1 de função linear.....	35
Figura 9 - Modelo para calibração linear: página 2 de função linear.....	35
Figura 10 - Modelo para calibração polinomial de 2ª ordem .....	37
Figura 11 - Contribuição das componentes de incerteza para a incerteza total .....	39
Figura 12 - Cálculo de incerteza de sulfato pelo Step by Step (pág. 1) .....	40
Figura 13 - Cálculo de incerteza de sulfato pelo Step by Step (pág. 2) .....	41
Figura 14 - Cálculo de incerteza de alcalinidade pelo Step by Step (pág. 1).....	42
Figura 15 - Cálculo de incerteza de alcalinidade pelo Step by Step (pág. 2).....	43
Figura 16 - Cálculo de incerteza de Cloreto pelo Step by Step (pág. 1) .....	44
Figura 17 - Cálculo de incerteza de cloreto pelo Step by Step (pág. 2).....	45
Figura 18- Estimativa da incerteza de sulfatos pela ISO 11352:2012 .....	48
Figura 19 - Estimativa da incerteza de Cloreto na gama baixa pela ISO 11352:2012 .....	49
Figura 20 - Estimativa da incerteza de Cloretos na gama alta pela ISO 11352:2012 .....	50
Figura 21 - Estimativa da incerteza de alcalinidade pela ISO 11352:2012, pág. 1 .....	51
Figura 22 - Estimativa da incerteza de alcalinidade pela ISO 11352:2012, pág. 2 .....	52
Figura 23 - Interferência da Cor na análise de sulfatos.....	54
Figura 24 Comparação da calibração com ajuste linear ou polinomial de 2ª ordem .....	56
Figura 25 - Intervalo de confiança, com ajuste linear .....	57
Figura 26 - Comparação de métodos por regressão linear .....	60
Figura 27 - Frequência dos ensaios de recuperação de sulfatos .....	62
Figura 28 - Componentes de incerteza na análise de sulfatos.....	62
Figura 29 - Comparação da calibração com ajuste linear ou polinomial de 2ª ordem .....	67
Figura 30 - Intervalo de confiança, com ajuste linear .....	68
Figura 31 - Comparação de métodos por regressão linear .....	73
Figura 32 - Frequência dos ensaios de recuperação de Alcalinidade .....	74
Figura 33 - Componentes de incerteza na análise de alcalinidade .....	75
Figura 34 - Comparação da calibração com ajuste linear ou polinomial de 2ª ordem na gama baixa .....	79
Figura 35 - Comparação da calibração com ajuste linear ou polinomial de 2ª ordem na gama alta.....	80
Figura 36 - Intervalo de confiança, com ajuste quadrático, para cloretos na gama baixa .....	81
Figura 37 - Intervalo de confiança, com ajuste quadrático, para cloretos na gama alta .....	81
Figura 38 - Comparação de métodos por regressão linear.....	87
Figura 39 - Frequência dos ensaios de recuperação de Cloretos.....	89
Figura 40 - componentes de incerteza na análise de cloretos.....	89

### Índice de tabelas

Tabela 1 - Ensaio de recuperação com amostras reais, com o padrão de 20 mg/L .....	54
Tabela 2 - Ensaio de sulfatos de amostras coradas analisadas por dois métodos .....	54
Tabela 3 - Avaliação da gama de trabalho em condições de repetibilidade.....	55
Tabela 4 - Avaliação da gama de trabalho em condições de repetibilidade intermédia .....	56
Tabela 5 - Valores de ensaios de Branco.....	57
Tabela 6 - Avaliação do padrão de concentração 5 mg/L, em condições de rotina .....	58
Tabela 7 - Declive das retas de calibração de sulfatos.....	59
Tabela 8 - Leitura dos padrões de controlo, em condições de precisão intermédia, e avaliação .....	59
Tabela 9 - Participações interlaboratoriais na análise de Sulfatos no Aquakem .....	60
Tabela 10 - Resultados de Sulfatos obtidos pelo método UV-Vis e pelo método de Aquakem .	61
Tabela 11 - Relação de resultados de Sulfatos obtidos pelo método UV-Vis e pelo método Aquakem .....	61
Tabela 12 - Precisão intermédia estimada a partir de replicados de diversas amostras.....	64
Tabela 13 - Exactidão estimada a partir de ensaios de recuperação.....	64
Tabela 14 - Ensaio de recuperação com amostras reais, com o padrão de 30 mg/L .....	65
Tabela 15 - Teste da gama de trabalho em condições de precisão intermédia .....	66
Tabela 16 - Avaliação da gama de trabalho em condições de repetibilidade intermédia .....	66
Tabela 17 - Valores de ensaios de Branco e avaliação.....	68
Tabela 18 - Avaliação do padrão de concentração 15 mg/L, em condições de repetibilidade ..	69
Tabela 19 - Avaliação do padrão de concentração 15 mg/L, em condições de rotina .....	69
Tabela 20 - Declive das retas de calibração .....	70
Tabela 21 - Leitura dos padrões de controlo, em condições de repetibilidade.....	71
Tabela 22 - Leitura dos padrões de controlo, em condições de precisão intermédia .....	72
Tabela 23 - Resultados de Alcalinidade obtidos pelo método potenciométrico e pelo método de Aquakem .....	73
Tabela 24 - Relação entre os resultados de Alcalinidade obtidos pelo método potenciométrico e pelo método Aquakem.....	73
Tabela 25 - Precisão intermédia estimada a partir de replicados de diversas amostras.....	75
Tabela 26 - Exactidão estimada a partir de ensaios de recuperação do padrão de 30 mg/L .....	76
Tabela 27 - Ensaio de recuperação com amostras reais, com os padrões de 5 e de 20 mg/L .	78
Tabela 28 - Avaliação da gama de trabalho em condições de precisão intermédia.....	78
Tabela 29 - Avaliação da gama de trabalho em condições de repetibilidade intermédia .....	79
Tabela 30 - Valores de ensaios de Branco.....	82
Tabela 31 - Avaliação do padrão de concentração 2 mg/L, em condições de repetibilidade ....	82
Tabela 32 - Avaliação do padrão de concentração 2 mg/L, em condições de rotina .....	83
Tabela 33 - Declives das curvas de calibração na gama baixa .....	83
Tabela 34 - Declives das curvas de calibração na gama alta.....	84
Tabela 35 - Leitura dos padrões de controlo, em condições de repetibilidade.....	85
Tabela 36 - Leitura dos padrões de controlo, em condições de precisão intermédia .....	85
Tabela 37 - Leitura dos padrões de controlo, em condições de repetibilidade.....	86
Tabela 38 - Leitura dos padrões de controlo, em condições de precisão intermédia .....	86
Tabela 39 - Participações interlaboratoriais na análise de Cloretos no Aquakem.....	87
Tabela 40 - Resultados de Cloretos obtidos pelo método potenciométrico e pelo método de Aquakem .....	88

Tabela 41 - Relação entre os resultados de Cloretos obtidos pelo método potenciométrico e pelo método Aquakem.....	88
Tabela 42 - Precisão intermédia estimada a partir de replicados de diversas amostras, na gama baixa .....	90
Tabela 43 - Exactidão estimada a partir de ensaios de recuperação, na gama baixa.....	91
Tabela 44 - Precisão intermédia estimada a partir de replicados de diversas amostras, na gama alta.....	91
Tabela 45 - Exactidão estimada a partir de ensaios de recuperação, na gama alta .....	91
Tabela 46 - Custos da determinação de Sulfatos no Aquakem.....	96
Tabela 47 - Custos da determinação de Sulfatos no espectrofotometro UV-vis.....	96
Tabela 48 - Custos da determinação da Alcalinidade no Aquakem .....	97
Tabela 49 - Custos da determinação da Alcalinidade por potenciometria .....	97
Tabela 50 - Custos da determinação de Cloreto no Aquakem.....	98
Tabela 51 - Custos da determinação de Cloreto por potenciometria.....	98

## 1. Enquadramento do tema

Os SMAS de SINTRA são um serviço público de interesse local com autonomia administrativa, financeira e técnica, sendo explorados sob a forma de serviço municipalizado, no âmbito do Município de Sintra.

Criados em Maio de 1946, os Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra são a maior entidade autárquica distribuidora de água em Portugal, com cerca de 185.000 clientes ativos e um volume médio de água movimentada de 75.000 m<sup>3</sup>/dia. Servem uma população residente de 377.835 habitantes (Censos 2011, INE) distribuídos por uma área de 320 km<sup>2</sup>. A nível nacional é o segundo concelho com mais população.

Dispõe, atualmente, de 52 reservatórios de água em exploração e 14 estações de tratamento de águas residuais domésticas em funcionamento.



*Figura 1 - Complexo Oficial e Laboratorial dos SMAS de Sintra*

As suas atribuições desenvolvem-se fundamentalmente nos seguintes domínios:

- a) Captação, adução, tratamento e distribuição de água para consumo público;
- b) Construção, ampliação, manutenção e gestão do sistema de abastecimento de água para consumo público;
- c) Recolha, drenagem, tratamento e destino final das águas residuais urbanas;
- d) Construção, ampliação, manutenção e gestão do sistema de drenagem de águas residuais urbanas;
- e) Recolha e transporte de resíduos sólidos urbanos (RSU) a destino adequado.

Como reconhecimento do trabalho desenvolvido os SMAS de Sintra foram, pelo 2º ano, distinguidos com o selo de “Qualidade exemplar de água para consumo humano”. Este prémio, atribuído pela ERSAR (Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos) e outros parceiros, é uma forma de destacar as entidades distribuidoras que tenham cumprido com os parâmetros essenciais de qualidade previstos pelo regulamento durante o último ano de avaliação.

Os objetivos de qualidade e sustentabilidade ambiental sempre foram prioridades nos SMAS de Sintra e obtiveram a certificação do Sistema de Gestão Integrada de Qualidade e Ambiente,

pelas normas ISO 9001:2008 e ISO 14001:2012, garantido a melhoria contínua dos serviços. Pretendem obter em breve o reconhecimento da Segurança pelas OHSAS 18001:2007.

### **1.1. Laboratório dos SMAS de Sintra**

Os SMAS de Sintra iniciaram em 1985 a criação do seu Laboratório para o controlo da qualidade microbiológica da água de consumo humano, quando esta questão ainda não era prioritária a nível nacional. O laboratório cresceu ao longo dos anos e passou a efetuar também parâmetros físico-químicos, com um aumento contínuo de amostras e de análises realizadas.

Também as matrizes analisadas são atualmente mais diversificadas, e para além de águas de consumo e águas naturais, passou a analisar águas de piscina, águas de mar, águas residuais (das ETAR do concelho e de indústrias) e lamas de ETAR.

Com a construção do complexo oficial e laboratorial em 2006 foi pedida a Acreditação do Laboratório dos SMAS de Sintra pela norma EN ISO / EC 17025:2005 e tem continuado o seu desenvolvimento. Em 2008 o Laboratório ficou finalmente acreditado: 20 parâmetros! Obteve a acreditação de mais 11 parâmetros e amostragem em Janeiro de 2010. Durante o ano de 2010 foi preparada a extensão da acreditação de mais 3 parâmetros físico-químicos e 4 microbiológicos e alteração de 2, que se obteve em Fevereiro de 2011. No decorrer de 2011 não foi solicitada a extensão de mais parâmetros, devido essencialmente a problemas com o equipamento de análise multiparamétrico Aquakem. Em 2012 obteve-se a extensão de mais 2 parâmetros microbiológicos, e alteração de 1 microbiológico, e 2 parâmetros físico-químico. Em 2013 obteve-se a extensão da acreditação para 1 parâmetro microbiológico e 6 parâmetros físico-químicos. Em 2014 solicitou-se um grande número de extensões, em microbiologia e físico-química devido à matriz de águas de piscina, que foi concedido. Neste momento estão 52 parâmetros acreditados nas diferentes matrizes e a acreditação da colheita. Para 2015 prevê-se o aumento no número de extensões.

O laboratório depende diretamente da Diretora Delegada, tal como referido na Deliberação nº 256/2015 do Diário da República 2ª Série de 5 de março, com a nova estrutura nuclear, tendo as atribuições de acordo com a Deliberação nº 257/2015 de 5 de março, com a nova estrutura flexível.

As principais atribuições do Laboratório de Análise de Águas são as seguintes:

- Efetuar o controlo da qualidade da água para consumo humano de modo a alertar para a ocorrência de situações não conformes, tendo em conta a Legislação aplicável, e proceder à divulgação trimestral dos resultados;
- Efetuar o controlo da qualidade das águas de captação (subterrâneas e superficiais) de modo a alertar para qualquer situação que implique a alteração do processo de tratamento;
- Efetuar o controlo da qualidade das águas residuais nas respetivas estações de tratamento (ETAR) de modo a alertar para situações que possam dar origem ao não cumprimento das normas de licenciamento de descarga na linha de água;

- Efetuar o controlo da qualidade de águas de mar e ribeiras de modo a alertar para situações que possam dar origem ao não cumprimento das normas de licenciamento de descarga na linha de água das ETAR municipais;
- Efetuar o controlo da qualidade de descargas de efluentes industriais na rede de coletores municipais de modo a assegurar a fiscalização efetuada pela DAAR de acordo com o Regulamento (municipal) de Drenagem de Águas Residuais Industriais;
- Colaborar com toda a Organização através do fornecimento da informação que produz sobre a qualidade da água bem como no tratamento de reclamações da qualidade da água;
- Dar resposta a pedidos específicos de análises por parte de clientes, quer internos, quer externos.

A legislação atual torna obrigatório que os laboratórios que fazem análises para controlo da qualidade da água de consumo (DL n.º 306/2007) e também de água natural (DL n.º 83/2011) sejam acreditados. Também as licenças de descarga das ETAR do concelho exigem que as análises sejam efetuadas por laboratórios com sistema de gestão da qualidade implementado. Esta situação torna imperativo que o Laboratório dos SMAS de Sintra aumente os parâmetros acreditados, de forma a diminuir os custos da subcontratação desses ensaios a laboratórios com o parâmetro acreditado.



*Figura 2 - Equipamento Aquakem no Laboratório dos SMAS de Sintra*

Neste trabalho pretende-se descrever a implementação e validação da determinação da Alcalinidade, de Cloretos e de Sulfatos no multianalisador Aquakem, no Laboratório dos SMAS de Sintra. Estes parâmetros foram objeto de extensão da acreditação na auditoria IPAC de Setembro de 2014, e estão acreditados desde Fevereiro. Pretende-se aumentar os parâmetros realizados no Aquakem, de forma a rentabilizar a sua aquisição.

## 2. Validação de Métodos

O objetivo de qualquer análise é obter resultados consistentes, fiáveis e precisos. A validação de métodos analíticos desempenha um papel fundamental para atingir este objetivo. Os resultados da validação de um método podem ser usados para avaliar a aplicabilidade, fiabilidade e precisão dos resultados analíticos, que é parte de uma boa prática analítica. A validação de métodos analíticos é também obrigatória em regulamentos e legislações que têm impacto nos laboratórios. (Agilent, 2010)

Segundo a Norma NP EN ISO/IEC 17025, Validação é a confirmação, através de exame e apresentação de evidência objetiva, de que os requisitos específicos relativos a uma dada utilização são cumpridos. A validação de um método analítico permite demonstrar que o método é “adequado ao uso” pretendido.

A validação de métodos tem recebido considerável interesse na literatura, devido a comités industriais e agências reguladoras. Organismos como a United States Food and Drug Administration (FDA), obrigam à validação de métodos. Pharmaceutical Inspection Cooperation Scheme (PIC/S) and Europe também torna obrigatória a validação de métodos. A Conferencia Internacional para Harmonização, (ICH), teve início em 1990 para convergência das autoridades regulatórias da Europa, Japão e Estados Unidos e peritos da indústria farmacêutica para a discussão científica e técnica na pesquisa e desenvolvimento de fármacos. E criou um guia para a validação detalhada de métodos analíticos. A Farmacopeia dos Estados Unidos dedica dois capítulos à validação de métodos. A norma ISO/IEC 17025 que especifica os requisitos para a acreditação de laboratórios de ensaio ou calibração, refere a obrigatoriedade da validação de métodos analíticos. (Agilent, 2010)

Os métodos analíticos têm que ser validados, avaliados ou revalidados antes da utilização inicial na rotina do laboratório, ou se transferidos para outro laboratório, ou quando há alteração das condições em que o método foi inicialmente validado (por exemplo mudança de equipamento).

A validação de métodos analíticos e a qualificação instrumental são igualmente importantes para assegurar resultados credíveis e exatos. A qualificação instrumental significa definir, testar e confirmar que o equipamento é adequado ao método a ser validado. A validação do método no equipamento qualificado é realizada para provar que o método funciona como pretendido. Um instrumento específico é combinado com um método específico para efetuar a validação. (Agilent, 2010)

Os testes laboratoriais exigidos para a validação de métodos foram definidos em diferentes grupos de trabalho de comissões nacionais e internacionais. Infelizmente, algumas das definições variam entre as diferentes organizações. Por isso, os laboratórios devem ter um glossário com definições sobre a sua compreensão dos termos.

Neste trabalho que integra a validação de métodos com vista à sua acreditação pelo IPAC pela ISO/IEC 17025:2005 são usadas as definições consideradas nesta norma, tal como os parâmetros de validação considerados necessários.

Foi publicado em 2000 o Guia Relacre nº 13 com o objetivo de uniformizar os critérios usados na demonstração que um método de ensaio, nas condições em que é praticado, tem as características para produzir um resultado com a qualidade mínima exigida. Neste documento estabelecem-se as linhas de orientação a seguir pelos laboratórios químicos em Portugal, que pratiquem métodos internos de ensaio.

Um planeamento sugerido para a validação de um método (DOQ-CGCRE-008, 2011) passa pelo seguinte:

- a) Definir aplicação, objetivo e âmbito do método;
- b) Definir os parâmetros de validação e os critérios de aceitação;
- c) Verificar se o desempenho do equipamento está compatível com o exigido pelo método em estudo;
- d) Qualificar os materiais (por exemplo padrões e reagentes);
- e) Planear os testes de validação, incluindo o tratamento estatístico;
- f) Efetuar os testes de validação e o seu tratamento. Todos os testes realizados e os resultados obtidos devem ficar registados para consulta futura;

Considero importante que este planeamento incluia ainda:

- g) Avaliar os resultados obtidos e proceder a ajustes no método ou critérios de aceitação, se necessário;
- h) Repetir os testes de validação necessários, se o método tiver sofrido alterações;
- i) Definir o Procedimento Técnico do método.

## **2.1. Seletividade/especificidade**

A ICH define a "Especificidade" como "a capacidade de avaliar de forma inequívoca o analito na presença de componentes que se espera estejam presentes. Normalmente, isso pode incluir impurezas, produtos de degradação, matriz, etc. A IUPAC e AOAC usam o termo "Seletividade" para o mesmo significado e reserva-se o uso de "Específico" para os procedimentos que produzem uma resposta para apenas um único analito. ISO / IEC provavelmente tem a mesma conceção porque requer um método para ser "seletivo", em vez de específico. (Agilent, 2010)

As técnicas analíticas que podem medir a resposta do analito na presença de todos os componentes potenciais de amostra devem ser utilizadas para a validação de seletividade. Nem sempre é possível demonstrar que um único procedimento analítico é específico para um analito particular. Neste caso, uma combinação de dois ou mais processos de análise é recomendada para atingir o nível necessário de discriminação.

Estes testes indicam a capacidade do método para identificar, e quantificar, um analito em particular numa mistura de diversos componentes, sem interferência de outras substâncias. Fazem-se testes de recuperação, com uma amostra de matriz complexa dividida em várias tomas, às quais se adicionam quantidades conhecidas e crescentes de analito de forma a

avaliar toda a gama de trabalho. Estas amostras devem ser analisadas em duplicado e em condições de repetibilidade.

Considera-se que um método é seletivo quando na prática se verifica que as taxas de recuperação dos testes estão próximas de 100%, dentro de um intervalo aceitável que não deve exceder 80 e 120%. O critério deste intervalo é definido pelo laboratório, considerando a metodologia aplicada e o histórico dos ensaios de recuperação. Em alguns casos o intervalo pode ser alargado de acordo com as características do método ou pode ser significativamente reduzido. (Guia Relacre 13, 2000)

## 2.2. Quantificação

Para validar a quantificação são avaliados a curva de calibração, (gama de trabalho e linearidade), limiares analíticos, e sensibilidade

### 2.2.1. Curva de calibração

Calibração é um dos passos mais importantes em análise química. Apenas com um procedimento correto de calibração é possível obter-se um resultado com boa exatidão e precisão. Exceto em alguns, poucos, métodos (por exemplo gravimetria) a concentração do analito não pode ser determinada diretamente, mas apenas através de outra medição. (Massart, 1990)

A calibração analítica é um processo que relaciona a resposta de um equipamento com a concentração conhecida do analito. O eixo vertical representa a resposta do equipamento e o eixo horizontal a concentração do analito, porque se assume que os erros de concentração são desprezáveis face ao sinal do equipamento. Após a elaboração da curva de calibração é determinada por interpolação a concentração do analito na amostra.

A calibração analítica deve ser efetuada aquando da análise e o laboratório deve ter critérios de aceitação para avaliação da linearidade e estabilidade entre calibrações. Em alternativa, e após a obtenção de um histórico, o laboratório pode usar uma reta guardada, desde que cumpra o critério de aceitação de padrões de controlo, na altura em que se efetua a análise. (Guia Relacre 13, 2000)

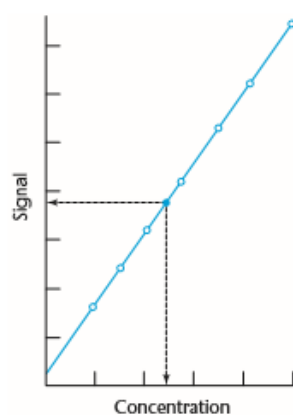


Figura 3 - Curva de calibração (in Miller & Miller, 2010)

Recomenda-se o uso da norma ISO 8466-1 para modelos lineares (retas de calibração) e a norma ISO 8466-2 para modelos polinomiais de 2º grau.

### 2.2.1.1. Gama de trabalho

A ICH define a gama de trabalho de um procedimento analítico como o intervalo entre a concentração superior à inferior de analito na amostra para as quais tenha sido demonstrado que o procedimento analítico tem um nível adequado de precisão, rigor e linearidade. A gama de um método de análise é o intervalo desde a concentração superior até à concentração inferior em que se demonstrou ser determinada com precisão, rigor e linearidade utilizando o método como definido. A gama é normalmente expressa nas mesmas unidades que os resultados dos testes (por exemplo, percentagem, partes por milhão) obtidos através do método analítico. (Agilent, 2010)

A gama de trabalho pode ser avaliada pela homogeneidade de variâncias, mas como muitas vezes se encontra definida em literatura reconhecida, este estudo não é considerado obrigatório. Neste teste analisam-se 10 vezes o padrão mais elevado e o mais baixo e regista-se o sinal instrumental de cada ensaio. Calcula-se as variâncias associadas ao primeiro e ao último padrão de acordo com as formulas (Guia Relacre13, 2000 e ISO 8466-2):

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{j,i} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Sendo:

$x_i$  = padrão  $i$  analisado que obtém a resposta  $y_i$ ;

$y_{j,i}$  = valor da resposta  $j$  para a concentração  $x_i$ ;

$\bar{y}_i$  = média da resposta dos valores dos padrões  $y_{j,i}$  com a concentração  $x_i$ ;

$n_i$  = nº de réplicas, por concentração  $x_i$

As variâncias obtidas para os dois padrões testados dividem-se uma pela outra, com o maior valor no numerador e o de menor valor no denominador. O valor de  $F$  obtido neste cálculo,  $F_{\text{calc}}$ , é então comparado como com o valor tabelado da distribuição  $F$  de Snedecor / Fisher, para  $n-1$  graus de liberdade:

- Se  $F_{\text{calc}} \leq F$  : diferenças de variâncias não são significativas e a gama de trabalho está bem ajustada;
- Se  $F_{\text{calc}} > F$  : 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  $F_{\text{calc}} \leq F$ .

### 2.2.1.2. Linearidade

A ICH define a linearidade de um procedimento analítico como a sua capacidade (dentro de um determinado intervalo) para obter os resultados que estão diretamente proporcionais à concentração (montante) do analito na amostra. (Agilent, 2010)

Para a quantificação do analito é necessário que conhecer a relação entre o sinal e a concentração obtida. A linearidade é obtida por padronização interna ou externa, representada por uma expressão matemática, que se usa para o cálculo da concentração do analito de uma amostra real. (DOQ – CGCRE – 008, 2011)

A linearidade pode ser avaliada através de um modelo estatístico, de acordo com a norma ISO 8466-1. A partir de um conjunto de pares ordenados, calcula-se a função de calibração linear (ISO 8466-1) e a função de calibração não linear (ISO 8466-2), bem como os respetivos desvios-padrão residuais,  $S_{y/x}$  e  $S_{y^2}$ . (Guia relacre 13, 2000)

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

$$DS^2 = (N - 2) \cdot S_{y/x}^2 - (N - 3) \cdot S_{y^2}^2 \quad (\text{Eq. 2.3})$$

em que N é o número de padrões de calibração e os desvios padrão residuais calculam-se por:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i)]^2}{N - 2}} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - a \sum y_i - b \sum x_i y_i - c \sum x_i^2 y_i}{N - 3}} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Calcula-se o valor teste, PG:

$$PG = \frac{DS^2}{S_{y^2}^2} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

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 usar outras alternativas como (Massard, 1990):

- Usar apenas a zona linear da curva de calibração com recurso à diluição das amostras, o que significa reduzir a gama de trabalho;

- Executar uma transformação de variáveis para obter a sua linearização como no caso da função  $y = ax^b$  encontrada em espectrometria de absorção, que pode ser linearizada com a transformação logarítmica de  $\log y = a' + b \cdot \log x$ ;
- Construir um gráfico de calibração ajustando a função polinomial aos dados da calibração. Pode ser feito ajustando polinomiais de graus sucessivamente superiores até que o teste de F nos resíduos indica já não haver vantagem significativa em adicionar mais um termo. Recorre-se à ISO 8466-2 para a função polinomial de 2º grau;
- Fazer a segmentação da curva de calibração e calcular os valores por interpolação, o que pode ser arriscado.

Frequentemente, a linearidade é avaliada graficamente, em conjunto ou como uma alternativa da avaliação matemática. A avaliação é feita por inspeção visual dos sinais obtidos em função da concentração de analito. Os desvios de linearidade são por vezes difíceis de detetar, pelo que dois gráficos adicionais podem ser usados. O primeiro é a representação dos desvios a partir da linha de regressão em função da concentração ou contra o logaritmo da concentração se a gama de concentrações abrange várias ordens de grandeza. Para intervalos lineares, os desvios devem ser distribuídos igualmente entre valores positivos e negativos. (Agilent, 2010)

A validação da gama de trabalho e da linearidade é essencial e deve ser detalhada, a não ser que esteja descrita em referência bibliográfica reconhecida. Em rotina a linearidade pode ser avaliada apenas com a representação gráfica e avaliação do coeficiente de correlação.

$$r = \frac{\sum[(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sqrt{[\sum(x_i - \bar{x})^2][\sum(y_i - \bar{y})^2]}} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

(in Miller & Miller, 2010)

### 2.2.1.3 Intervalos de confiança em modelos lineares

A precisão da concentração estimada da amostra depende do erro de medição da amostra e do erro devido ao intervalo de confiança da curva de calibração no ponto da concentração, que se relaciona com a incerteza dos valores estimados de a e b. (Massart, 1990)

Pelo método dos mínimos quadrados demonstra-se que os coeficientes  $a$  (ordenada na origem) e  $b$  (declive) da reta de regressão de  $y$  em  $x$ ,  $y = a + bx$ , são dados por: (Guia Relacre 13, 2000, Miller e Miller, 2005, ISO 8466-1, 2001)

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N \sum[(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

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 dos valores de  $y$  (sinal instrumental)

A partir das expressões de  $a$  e  $b$ , podemos calcular as variâncias de  $a$  e  $b$  e estimar  $\hat{y}$  do verdadeiro  $y$ : (Massart, 1990)

$$\hat{y} = \bar{y} + b(x_i - \bar{x}) \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Como  $\bar{y}$  e  $b$  não estão correlacionados, pode ser calculado como:

$$S_{\hat{y}}^2 = S_{\bar{y}}^2 + (x_i - \bar{x})^2 S_b^2 \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Os desvios padrão do declive  $b$  e da ordenada na origem  $a$ , são dados por:

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{Eq. 2.13})$$

O parâmetro  $b$  pode também ser calculado como:

$$b = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) y_i}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

Como  $x_i$  são constantes, pela eq. 2.12 calcula-se o valor de  $S_{\hat{y}}^2$ :

$$S_{\hat{y}}^2 = \frac{S_{y/x}^2}{n} + (x_i - \bar{x})^2 \frac{S_{y/x}^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Eq. 2.15})$$

Ou então

$$S_{\hat{y}}^2 = S_{y/x}^2 \left( \frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right) \quad (\text{Eq. 2.16})$$

Os intervalos de confiança de 95% podem ser determinados a partir de:

$$\beta: b \pm t_{n-2}^{0,05} S_b \quad (\text{Eq. 2.17})$$

$$\alpha: a \pm t_{n-2}^{0,05} S_a \quad (\text{Eq. 2.18})$$

$$y: \hat{y} \pm t_{n-2}^{0,05} S_{y/x} \quad (\text{Eq. 2.19})$$

sendo  $t$  o valor da variável de Student para o nível de confiança de 95% e  $(N - 2)$  graus de liberdade. Existem  $N-2$  graus de liberdade porque foram usados 2 graus de liberdade para a determinação dos parâmetros da linha reta.

A variância dos valores de  $y$  em relação à linha reta é representada por  $S_{y/x}^2$ .

$$S_{y/x}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2} \quad (\text{Eq. 2.20})$$

Pode ainda ser calculado pelas equações:

$$(N - 2) \cdot S_{y/x}^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N} - \frac{\left[ \sum x_i y_i - \left( \frac{\sum x_i \sum y_i}{N} \right) \right]^2}{\sum x_i^2 - \left[ \frac{(\sum x_i)^2}{N} \right]} \quad (\text{Eq. 2.21})$$

ou

$$(N - 2) \cdot S_{y/x}^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N} - b \left( \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N} \right) \quad (\text{Eq. 2.22})$$

Assim, com os limites de confiança de 95% para o verdadeiro valor de  $y$ , para um determinado valor de  $x$ , e usando a eq 2.11,  $x_0$  pode ser escrito:

$$a + bx_0 \pm t_{n-2}^{0,05} \left[ S_{y/x}^2 \left( \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 2.23})$$

Este é o intervalo de confiança da verdadeira linha de regressão, por vezes chamada de região de Working-Hotteling, delimitada por hipérbolas. A banda de confiança em torno da reta de calibração depende da forma como os pontos de calibração experimentais estão colocados no intervalo de calibração. Os termos mais importantes que afetam a largura da banda de confiança são  $(x_0 - \bar{x})^2$  e  $\sum (x_i - \bar{x})^2$ . Pela equação 2.11 verifica-se que a variância do  $\hat{y}_i$ , ao valor de  $y$  em  $x_0$  atinge um mínimo quando  $x_0 = \bar{x}$  e aumenta quando este se afasta de  $\bar{x}$ . Isto significa que quando mais se afasta  $x_0$  do valor médio, maior será o erro que se obtém na regressão linear. O termo  $\sum (x_i - \bar{x})^2$  depende da distribuição de  $x_i$  em relação a  $\bar{x}$ . Quanto mais os extremos de calibração se afastam no eixo do  $x$ , menor é a largura da banda de confiança e mais precisa a estimativa de  $\beta$ .

Para uma futura observação individual em  $x_0$ , para  $y_0 = a + bx_0$  obtém-se:

$$y_0 \pm t_{n-2}^{0,05} \left[ S_{y/x}^2 \left( 1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 2.24})$$

Este intervalo de confiança é habitualmente chamado de banda de dispersão.

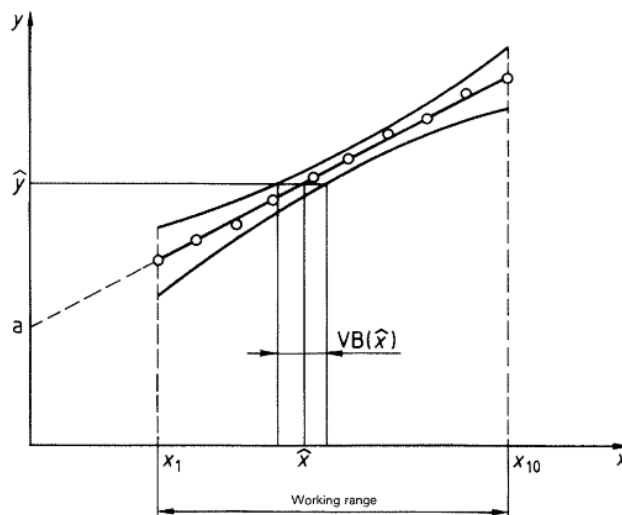


Figura 4 - Intervalos de confiança no modelo linear, in ISO 8466-1:1990

Conhecendo o intervalo de confiança em torno da reta de calibração pode calcular-se o intervalo de confiança para um valor de concentração prevista  $x_s$  de uma amostra desconhecida.

$$x_s \pm t_{n-2}^{0,05} \left[ \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_s - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right) \frac{S_{y/x}^2}{b^2} \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 2.25})$$

Onde  $m$  é o número de réplicas  $y_s$  medidas para a amostra de concentração desconhecida  $x_s$ . A banda de confiança em torno do valor estimado também pode ser estimada graficamente.

#### 2.2.1.4 Intervalos de confiança em modelos não lineares

Após confirmar que há homogeneidade de variâncias na gama de trabalho, ou que a diferença não é significativa, podem calcular-se os termos do polinómio de 2º grau considerando  $y = a + bx + cx^2$ . (ISO 8466-2:2001)

Os seguintes valores intermédios são necessários para o cálculo:

$$Q_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} \quad (\text{Eq. 2.26})$$

$$Q_{xy} = \sum x_i y_i - \left( \sum x_i \times \frac{\sum y_i}{N} \right) \quad (\text{Eq. 2.27})$$

$$Q_{x^3} = \sum x_i^3 - \left( \sum x_i \times \frac{\sum x_i^2}{N} \right) \quad (\text{Eq. 2.28})$$

$$Q_{x^4} = \sum x_i^4 - \frac{(\sum x_i^2)^2}{N} \quad (\text{Eq. 2.29})$$

$$Q_{x^2y} = \sum (x_i^2 y_i) - \left( \sum y_i \times \frac{\sum x_i^2}{N} \right) \quad (\text{Eq. 2.30})$$

Onde N é o número de padrões de calibração da curva.

O centro da gama de trabalho é dado por:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} \quad (\text{Eq. 2.31})$$

A média dos valores de resposta  $y_i$  é dada por:

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{N} \quad (\text{Eq. 2.32})$$

Os coeficientes da equação da função de calibração podem ser estimados como:

$$c = \frac{(Q_{xy} \times Q_{x^3}) - (Q_{x^2y} \times Q_{xx})}{(Q_{x^3})^2 - (Q_{xx} \times Q_{x^4})} \quad (\text{Eq. 2.33})$$

$$b = \frac{Q_{xy} - c Q_{x^3}}{Q_{xx}} \quad (\text{Eq. 2.34})$$

$$a = \frac{(\sum y_i - b \sum x_i - c \sum x_i^2)}{N} \quad (\text{Eq. 2.35})$$

Para testar a adequabilidade da função de 2ª ordem os resíduos  $(y_i - \hat{y}_i)$  devem ser avaliados graficamente em função dos respetivos valores de concentração. A precisão dos coeficientes

da curva de calibração pode ser avaliada pelo desvio padrão residual, referido na 2.16. Este desvio padrão descreve a variabilidade de valores de  $y$  em torno da função de 2ª ordem.

De acordo com a equação de 2ª ordem, para se obter o valor de  $\hat{x}$  de uma amostra desconhecida a partir do valor medido  $\hat{y}$ , é necessário inverter as equações para se obterem duas respostas:

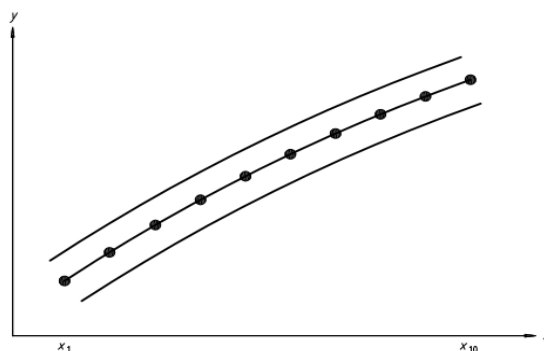
Para funções de calibração curvadas positivamente aplicar:

$$\hat{x} = \frac{-b}{2c} + \sqrt{\left(\frac{b}{2c}\right)^2 - \frac{a - \hat{y}}{c}} \quad (\text{Eq. 2.36})$$

Para funções de calibração curvadas negativamente aplicar:

$$\hat{x} = \frac{-b}{2c} - \sqrt{\left(\frac{b}{2c}\right)^2 - \frac{a - \hat{y}}{c}} \quad (\text{Eq. 2.37})$$

O artigo sobre calibração não linear de Schwartz (1977) é complexo na sua abordagem do intervalo de confiança, ao definir segmentos lineares como uma de três aproximações para a resolução do problema. A regressão polinomial, a terceira e última aproximação mencionada, é considerada demasiado extensa para ser resolvida manualmente e sugere o uso de parâmetros ajustáveis de forma a adaptar-se à curva de calibração, com os procedimentos de ajuste mencionados noutro artigo.



*Figura 5 - Intervalo de confiança para a função de calibração de 2ª ordem, in ISO 8466-2:2001*

Tem que se considerar que o erro analítico não consiste apenas no erro da resposta dependente mas também do erro da função de calibração  $S_y$ . A lei de propagação de erros deve ser aplicada à estimativa do intervalo de confiança do resultado. A largura do intervalo de confiança está dependente dos fatores:

- Desvio padrão residual,  $S_y$ ,
- Número  $N$  de soluções padrão usadas na calibração,
- Número  $M$  de réplicas de medições feitas na amostra desconhecida,

- Sensibilidade do procedimento analítico à concentração  $\hat{x}$ ,
- Distância do resultado analítico à média da concentração das soluções padrão,  $(\hat{x} - \bar{x})$ .

A aproximação ao intervalo de confiança  $I(\hat{x})$  é dada por:

$$I(\hat{x}) = \frac{S_y t_{f,p}}{(b + 2\hat{c})} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{M} + \frac{(\hat{x} - \bar{x})^2 Q_{xx} + \left(\hat{x}^2 - \frac{\sum x_i^2}{N}\right)^2 Q_{xx} - 2(\hat{x} - \bar{x}) \left(\hat{x}^2 - \frac{\sum x_i^2}{N}\right) Q_{x^3}}{Q_{xx}^2 - (Q_{x^3})^2}} \quad (\text{Eq. 2.38})$$

O resultado analítico é dado como:

$$\hat{x} \pm I(\hat{x}) \quad (\text{Eq. 2.39})$$

## 2.2.2. Limiares analíticos

Os limiares analíticos podem ser calculados por diferentes abordagens, sendo algumas recomendadas em bibliografia internacional, e devem ser revistos quando há alterações no método, equipamento usado, condições ambientais ou outras.

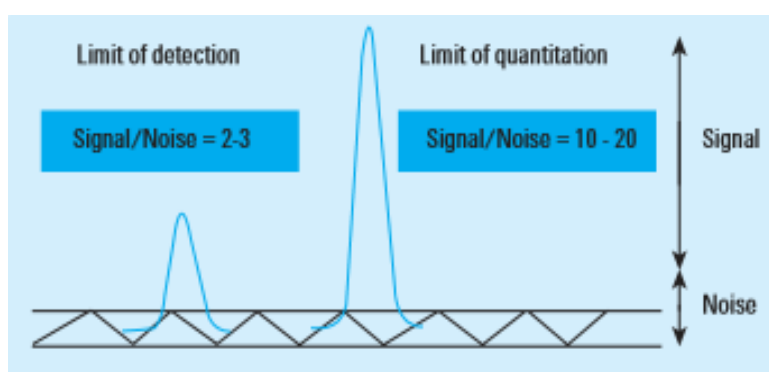


Figura 6 - Expressão dos limiares analíticos, in Agilent (2010)

### 2.2.2.1. Limite de detecção

A ICH define o limite de detecção do procedimento analítico individual como a menor quantidade de analito numa amostra que pode ser detetada, mas não necessariamente quantificada como um valor exato. O limite de detecção (LD) é o ponto no qual o valor medido é maior do que a incerteza associada com o mesmo. O limite de detecção é frequentemente confundido com a sensibilidade do método.

Considera-se como LD a menor concentração de analito que é possível medir, com 95% ou 99% de confiança que é superior ao branco, com uma amostra da mesma matriz mas sem o analito.

Em termos qualitativos existem duas formas de calcular o LD (Guia Relacre 13):

- a) Caso geral

$$LD = x_0 + K \cdot \sigma_0 \quad (\text{Eq. 2.40})$$

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;

$\sigma_0$  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%.

$$LD = x_0 + 3,3 \cdot \sigma_0 \quad (\text{Eq. 2.41})$$

b) Método que utiliza calibração linear

$$LD = \frac{3,3 \cdot S_{y/x}}{b} \quad (\text{Eq. 2.42})$$

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.

A gama entre o  $L_d$  e o  $L_q$  deve ser entendida como uma zona de deteção qualitativa, e não quantitativa, pelo que não se devem reportar valores numéricos nesta gama.

#### **2.2.2.2. Limite de quantificação**

A ICH define o limite de quantificação (LQ) de um procedimento analítico individual como a menor quantidade de analito numa amostra que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão adequada. O limite de quantificação é geralmente determinada através da análise de amostras com concentrações conhecidas de analito e por determinação do nível mínimo ao qual a substância em análise pode ser quantificada com exatidão e precisão aceitáveis. Se a precisão requerida do método no limite de quantificação foi especificado, 5 ou 6 amostras com quantidades decrescentes do analito são analisadas seis vezes. As quantidades variam desde o LD conhecido como 20 vezes acima do LD. (Agilent)

Em rotina o LQ corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco). Este valor deve ser confirmado pelo ensaio, em condições de precisão intermédia, de uma série de padrões internos, com concentração próxima ou igual ao LQ, para evidenciar que a precisão e exatidão são adequadas. (Guia Relacre 13, 2000)

O LQ é usado com frequência nos relatórios de ensaio, e deve ser identificado e quantificado de forma clara.

O LQ pode ser determinado de três formas (Guia Relacre 13, 2000):

a) Caso geral

$$LQ = x_0 + 10 \cdot \sigma_0 \quad (\text{Eq. 2.43})$$

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;

$\sigma_0$  representa o desvio padrão associado a  $x_0$ .

b) Caso do Padrão vestígio ou branco fortificado

Pode estimar-se o LQ com base na análise de padrões vestígio ou brancos fortificados, independentes e testados em condições de precisão intermédia, e sobre os quais se efetuam estudos de exatidão e precisão. Aceita-se como LQ a concentração testada, desde que a precisão e exatidão sejam aceitáveis.

c) Método que utiliza calibração linear

$$LD = \frac{10 \cdot S_{y/x}}{b} \quad (\text{Eq. 2.44})$$

em que :

$S_{y/x}$  é o desvio padrão residual da curva de calibração;

$b$  é o declive da mesma.

### **2.2.3. Sensibilidade**

A sensibilidade de um método analítico é a capacidade do método ou equipamento para distinguir pequenas diferenças na concentração ou massa do analito em teste.

Pode ser definida como o quociente entre o acréscimo do valor lido  $\Delta L$  e a variação da concentração  $\Delta C$  correspondente aquele acréscimo.

$$\text{Sensibilidade} = \frac{\Delta L}{\Delta C} \quad (\text{Eq. 2.45})$$

Em termos práticos, a sensibilidade é o declive da curva de calibração que é obtido através da representação gráfica da resposta em função da concentração de analito ou de massa, se for definida por um modelo linear. Neste caso a sensibilidade será constante ao longo de toda a gama de trabalho. (Guia Relacre 13, 2000).

Se a curva de calibração for definida por uma função quadrática (polinómio de 2º grau do tipo  $y = cx^2 + dx + e$ ), a sensibilidade será dada por  $y = 2cx + d$  nesse ponto de concentração, ou seja a derivada do polinómio. (Guia Relacre 13, 2000)

A determinação da sensibilidade de um método tem importância quando se pretende acompanhar a sua evolução ao longo do tempo, ou para comparação de vários métodos analíticos, ou ainda para comparação da sensibilidade para analitos diferentes.

### **2.3. Precisão**

A ICH define a precisão de um procedimento analítico, como o grau de dispersão entre uma série de medidas obtidas a partir de amostragem múltipla de uma mesma amostra homogênea nas condições prescritas. Pode ser determinado pelo desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV).

Precisão é um termo geral que pretende avaliar a dispersão de resultados, independentes, para uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. Preferencialmente deve ser estudada sobre amostras para minimizar efeitos de matriz. Costuma variar ao longo da gama de trabalho.

Precisão pode ser considerada em três níveis: repetibilidade, precisão intermedia e reprodutibilidade. (Agilent, 2010 e Guia Relacre 13, 2000)

#### **2.3.1. Repetibilidade**

Expressa a precisão sob as mesmas condições de funcionamento ao longo de um curto intervalo de tempo. Repetibilidade também é denominada precisão intra-ensaio.

Os ensaios devem ser efetuados sobre uma mesma amostra, em condições tão estáveis quanto possível tal como o mesmo laboratório, o mesmo analista, o mesmo equipamento, o mesmo tipo de reagentes e em curtos intervalos de tempo.

O limite de repetibilidade ( $r$ ) é o valor abaixo do qual se deve situar, com uma probabilidade específica (normalmente 95%), a diferença absoluta entre dois resultados de ensaio ( $X_i, X_{i-1}$ ), obtidos nas condições acima referidas.

A repetibilidade pode ser determinada através de ensaios interlaboratoriais (no mínimo 2) ou por ensaios efetuados no próprio laboratório (mínimo de 10 ensaios). Em ambos os casos, o cálculo é efetuado separadamente para cada nível de concentração  $i$ , a partir dos resultados obtidos e eliminando os valores aberrantes.

A estimativa da variância ( $S_r$ ) de um método de análise pode ser determinada pela média ponderada das estimativas das variâncias de  $w$  séries de análises estudadas nas condições de repetibilidade. Tendo em conta que a repetibilidade pode variar com o teor do elemento a

dosear, esta última condição assegura, em princípio, a igualdade estatística das variações de  $w$  séries de análises. Assim, a variância associada à repetibilidade do método de ensaio, para cada nível  $i$  de concentração:

$$S_r^2 = \frac{\sum_{w=1}^p [(n_w - 1) \cdot S_w^2]}{\sum_{w=1}^p (n_w - 1)} \quad (\text{Eq. 2.46})$$

sendo:

$S_r^2$  - variância da repetibilidade associada aos resultados considerados, para cada Laboratório;

$S_w^2$  - variância associada aos resultados considerados, para cada Laboratório;

$(n_w - 1)$  - graus de liberdade da série de análises;

$p$  - número de Laboratórios participantes.

Para um nível de confiança de 95 %, o limite de repetibilidade ( $r$ ) é avaliado segundo:

$$r = t \sqrt{2} S_r = 1,96 \sqrt{2} S_r \quad (\text{Eq. 2.47})$$

Que fica equivalente a:

$$r = 2,8 \sqrt{S_r^2} \quad (\text{Eq. 2.48})$$

sendo:

$t$  – valor tabelado de  $t$  de Student;

$S_r$  – desvio padrão de repetibilidade associada aos resultados considerados.

O Coeficiente de Variação de Repetibilidade ( $CVr$ ), para cada nível de concentrações, expresso em percentagem, é dado por:

$$CVr = \frac{S_r}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.49})$$

sendo:

$CVr$  numericamente igual ao desvio padrão de repetibilidade ( $S_r$ ) a dividir pela média dos valores considerados ( $\bar{x}$ ).

### 2.3.2. Precisão intermédia

Expressa variações de uma mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, com o mesmo método analítico, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes, em que se definem exatamente quais as condições a variar como dias diferentes, diferentes analistas, equipamentos diferentes, e assim por diante. Deve evitar-se variar mais do que um fator de cada vez quando se efetua a avaliação da precisão intermédia.

Esta é a medida de precisão que mais reflete o trabalho de um laboratório, pelo que a sua avaliação no mesmo laboratório é a habitual.

A precisão intermédia é determinada comparando os resultados de um método de execução num único laboratório durante determinado número de dias. A precisão intermédia do método pode refletir as diferenças de resultados obtidos a partir de diferentes operadores, diferentes práticas de trabalho, diferentes instrumentos, padrões e reagentes de diferentes lotes ou fornecedores, ou a combinação destes fatores. (Agilent, 2010)

O objetivo da validação de precisão intermédia é confirmar que no mesmo laboratório, o método irá fornecer resultados idênticos quando passar a fase de implementação. (Agilent, 2010)

Realizam-se vários ensaios em replicado, duplicado ou ensaio único, de uma amostra ou padrão e calcula-se a precisão intermédia. Normalmente o valor da precisão intermédia depende da concentração e é calculado após a eliminação dos valores aberrantes (ISO 5725-2).

Dependendo do ensaio e do tipo de aplicação do estudo da precisão pode determinar-se e controlar a precisão intermédia através de:

- Cartas de controlo de amplitudes, aplicadas a réplicas, duplicados de amostras ou padrões, de acordo com o estabelecido na ISO 5725-6 e ISO 8258;
- Por cálculo do desvio padrão de precisão intermédia, de acordo com ISO 5725-3;
- O cálculo é feito a partir de  $m$  valores de  $n$  ensaios de amostras ou padrões. É recomendado que o valor de " $m(n-1)$ " seja, pelo menos, igual a 15.

$$S_i = \frac{1}{m(n-1)} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2 \quad (\text{Eq. 2.50})$$

Sendo:

$S_i$ - desvio padrão de precisão intermédia;

$m$  - nº de amostras ensaiadas;

$n$  - nº ensaios efetuados por amostra;

$j$  - nº da amostra (de 1 a  $m$  amostras);

$k$  - nº do resultado obtido para a amostra  $j$  (de 1 a  $n$ );

$y_{jk}$ - resultado individual ( $k$ ) para a amostra  $j$  (de 1 a  $m$ );

$\bar{y}_j$ - a média aritmética dos resultados da amostra  $j$  (de 1 a  $m$ ).

O cálculo pode ainda ser feito de forma simplificada, com  $n$  medições sobre uma mesma amostra ou padrão. Neste caso a estimativa da precisão intermédia é dada por:

$$S_i = \frac{1}{(n-1)} \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2 \quad (\text{Eq. 2.51})$$

Sendo:

$S_i$ - desvio padrão de precisão intermédia;  
 $n$  - nº ensaios efetuados;  
 $y_k$ - resultado individual para a amostra;  
 $\bar{y}_j$ -média aritmética dos resultados da amostra-

### **2.3.3. Reprodutibilidade**

Expressa a precisão entre laboratórios (estudos colaborativos aplicados a padronização da metodologia). Refere-se à precisão de um método em diferentes condições.

O objetivo da reprodutibilidade é verificar que o método irá fornecer os mesmos resultados em diferentes laboratórios. A reprodutibilidade de um método de análise é determinada através da análise de precisão de alíquotas de lotes homogêneos em laboratórios diferentes. Além disso, há as variações típicas de condições operacionais e ambientais (analistas, equipamentos, temperatura ambiental, humidade, lotes de reagentes) que podem diferir, mas ainda estão dentro dos parâmetros especificados do método.

Validar a reprodutibilidade de um método é importante se se pretender usar esse método em diferentes laboratórios. É determinada a partir de ensaios interlaboratoriais. (Agilent, 2010)

Do mesmo modo que a repetibilidade e, para um nível de confiança de 95%, o limite de reprodutibilidade (R) é avaliado segundo: (ISO 5725-6)

$$R = t \sqrt{2} S_R = 1,96 \sqrt{2} S_R \quad (\text{Eq. 2.52})$$

isto é:

$$R = 2,8 \sqrt{S_R^2} \quad (\text{Eq. 2.53})$$

Sendo:

$t$  – Valor tabelado de  $t$  de Student;  
 $S_R$ – Desvio padrão de reprodutibilidade associada aos resultados considerados, para cada Laboratório.

## **2.4. Exatidão (veracidade)**

A ICH define a exatidão de um procedimento analítico como o grau de concordância entre o valor verdadeiro convencional ou um valor de referência aceite e o valor encontrado. A exatidão também pode ser descrita como a medida em que os resultados de ensaios obtidos pelo método e o valor verdadeiro estão de acordo. Pela ISO 11352:2012 a exatidão (trueness) é a concordância entre a média de valor obtida de um número infinito de réplicas e o valor de referência. Desta forma a exatidão é a combinação da veracidade com a precisão. Para facilidade de interpretação considera-se neste capítulo apenas a componente veracidade.

O valor real para avaliação da exatidão pode ser obtido de várias maneiras. É dada preferência aos métodos de avaliação direta como é o caso de materiais de referência certificados, ensaios interlaboratoriais e comparação de métodos. Pode também fazer-se ensaios de recuperação para estimar a exatidão.

#### Materiais de Referência Certificados

A alternativa preferida passa pela análise de uma amostra com concentrações conhecidas (por exemplo, uma amostra de material de referência certificada ou de controlo) e comparação do valor medido com o valor verdadeiro, fornecido com o material. Os Materiais de Referência Certificados (**MRC**) constituem uma ferramenta importante na validação de métodos e devem ser usados sempre que estejam disponíveis na matriz pretendida, para um dado parâmetro, e no intervalo de concentração pretendido. Estes materiais são fornecidos por organismos reconhecidos e credíveis, possuem um valor definido para cada parâmetro, com a incerteza associada, e o respetivo certificado. Compara-se o valor obtido no laboratório com o valor expresso no certificado. O valor obtido deve estar dentro do intervalo de incerteza, e caso não aconteça devem determinar-se as causas para corrigir a situação. Pode ainda determinar-se o erro relativo, formular o teste de hipóteses (teste t), calcular o fator de desempenho Z-score ou calcular o erro normalizado. (Agilent, 2010, Guia Relacre 13, 2000, DOQ-CGCRE-008, 2011)

#### Ensaio Interlaboratoriais

Consoante os objetivos a que se destinam, os Ensaio Interlaboratoriais (EIL) tomam diferentes formas. Os EIL de aptidão, preferencialmente rastreados a um MRC, avaliam o desempenho dos laboratórios usando diferentes métodos de ensaio. Os EIL de normalização destinam-se a avaliar um método de ensaio específico, nomeadamente reprodutibilidade e repetibilidade, pelo que apenas pode ser usado o método definido. Também há EIL de certificação, para materiais candidatos a MRC ou EIL de Conformidade para materiais a serem usados em EIL futuros ou controlo de qualidade.

A avaliação do desempenho do Laboratório é normalmente feita pela entidade organizadora, sob a forma de Z-score (Z).

$$Z = \frac{X_{lab} - X_v}{S} \quad (\text{Eq. 2.54})$$

em que:

$X_{lab}$  - valor obtido pelo Laboratório;

$X_v$  - valor aceite como verdadeiro, isto é, o estabelecido no ensaio interlaboratorial;

S - unidade de desvio, que pode ser o desvio padrão da média dos laboratórios no ensaio interlaboratorial, a incerteza de  $X_v$ , ou outro desvio que assente em critérios de exigência da entidade organizadora.

### Cruzamento de métodos

Outra hipótese é a de comparar os resultados do método com os resultados de um método de referência estabelecida. Esta abordagem assume que a incerteza de o método de referência é conhecida. (Agilent, 2010)

O objetivo principal deste tipo de ensaio comparativo é o de estudar a proximidade dos resultados obtidos pelos dois métodos de ensaio, isto é, de avaliar a exatidão do método interno relativamente ao de referência. A comparação é feita com ensaios em replicados ou duplicado, nos dois métodos sobre as mesmas amostras, numa gama restrita de concentração ou em toda a gama de trabalho. (Guia Relacre 13, 2000)

Os resultados obtidos nos dois métodos de ensaio podem ser avaliados por diferentes técnicas, nomeadamente:

- Teste de hipótese: teste  $t$  das médias;
- Teste de hipótese: teste  $t$  das diferenças (amostras emparelhadas);
- Teste da regressão linear entre dois métodos de ensaio.

### Ensaio de Recuperação

Se os materiais de referência certificados ou amostras de controlo não estão disponíveis, a matriz da amostra em branco de analito pode ser enriquecida com uma concentração conhecida. Porque esta avaliação da exatidão mede a eficácia de preparação da amostra, deve ser tomado cuidado para imitar a preparação de amostra real, tanto quanto possível. Se corretamente validado, o fator de recuperação determinado para diferentes concentrações pode ser utilizado para corrigir os resultados finais. A concentração deverá cobrir a gama de trabalho e deve incluir concentrações próximas do limite de quantificação, uma no meio da gama de trabalho e uma na extremidade superior da curva de calibração. (Agilent, 2010)

## **2.5. Incerteza**

A estimativa da incerteza não é considerada um parâmetro de validação do método, mas é essencial para se definir a apresentação do resultado obtido e obrigatória na acreditação do método. Os dados obtidos no desenvolvimento do método, nos protocolos de validação ou ensaios interlaboratoriais, produzem dados que podem ser usados para a estimativa da incerteza (Eurachem, 2012)

O resultado está afeto de várias fontes de incerteza, sendo as mais comuns devidas a amostragem, condições de transporte e armazenamento, efeitos instrumentais, pureza dos reagentes, estequiometria pressuposta, condições ambientais do ensaio, efeitos de matriz e estabilidade da amostra, modelo de calibração usado, correção do branco, operador, entre outros. (Eurachem, 2012)

Há várias abordagens para estimar a incerteza da medição. Os diferentes guias e normas internacionais exploram diferentes métodos, uns mais práticos e acessíveis que outros, e

obtêm-se incertezas por vezes muito diferentes. No entanto todas são válidas, desde que se demonstre ser tecnicamente correta e aplicável ao método. Uma vez que se trata de uma estimativa a escolha da abordagem depende essencialmente dos dados existentes e da qualidade considerando o objetivo do ensaio. (Guia OGC007, 2007)

A incerteza expandida, representada por  $U$ , é uma medida da incerteza, dada para uma função de distribuição de probabilidade apropriada ao resultado (habitualmente distribuição normal), associada a um nível elevado de confiança (normalmente aproximadamente igual a 95% ou 99%). A incerteza expandida é igual à incerteza padrão combinada afetada de um coeficiente ou fator de expansão, normalmente 2 ou 3. (Guia OGC007, 2007)

A complexa fórmula de Welch-Satterthwaite permite uma aproximação dos graus de liberdade associados à incerteza. Para facilitar recorre-se ao teste T de Welch, semelhante a  $t$ -Student. A tabela  $t$ -Student mostra que  $t$  tende para 2 quando os valores são muito grandes, pelo que se adota habitualmente um fator de expansão igual a 2 ( $k=2$ ) para converter uma incerteza padrão combinada, relativa a uma distribuição normal, numa incerteza expandida combinada associada a um nível de confiança aproximadamente igual a 95%.

### **2.5.1. Passo a Passo**

A abordagem clássica, mencionada em quase todos os guias e normas (Eurachem, 2012, OGC007 do IPAC, 2007, e outros) segue o chamado “passo a passo”.

Esta é uma metodologia muito trabalhosa e morosa, que exige um conhecimento muito detalhado do método. Considera os vários passos do método, com a incerteza associada a cada operação realizada, como por exemplo a pureza do reagente, a incerteza da balança e da pesagem (operador), a incerteza do material de vidro, da diluição, resultado obtido instrumentalmente, etc.

Esta metodologia segue as seguintes etapas sequencialmente (OGC007, 2007):

- a) Especificar a mesuranda e identificar as fontes de incerteza

A mesuranda deve ser expressa através de uma expressão matemática que a relaciona com todas as variáveis de que depende. Posteriormente devem ser identificadas todas as fontes de incerteza, e se necessário alterar a expressão inicial de forma a inclui-las.

- b) Quantificar as variáveis de entrada

Quantificar para cada variável o seu valor, por medição ou tabelado.

- c) Quantificar a incerteza padrão associada a todas as fontes de incerteza associadas

Usar ferramentas estatísticas para tratar resultados experimentais, e outros meios para as não experimentais.

A Eurachem assume que o erro do material de vidro volumétrico segue uma distribuição triangular ( $T/\sqrt{6}$ ) se não se considerar os extremos, ou que segue uma distribuição retangular ( $T/\sqrt{3}$ ) se considerar que os valores extremos são expectáveis (pior situação).

- d) Identificar e quantificar correlações entre variáveis

Caso duas fontes de incerteza sejam afetadas pelo mesmo fator, a combinação das fontes deve considerar anular ou amplificar o efeito produzido. Habitualmente o efeito da correlação é desprezável.

- e) Calcular o resultado da mesuranda em função das variáveis de entrada

O resultado da mesuranda é dado por  $y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$ .

- f) Calcular a incerteza combinada ( $u_c(y)$ )

Aplicam-se as regras de combinação de incertezas de variáveis independentes. Podem desprezar-se as fontes de incerteza que forem inferiores a 1/5 da incerteza mais elevada, desde que não sejam em número significativo.

- g) Calcular a incerteza expandida

A incerteza padrão combinada é afetada por um fator de expansão  $K=2$ , para obter uma incerteza expandida associada a um nível de confiança de aproximadamente 95%.

- h) Expressar o resultado com incerteza expandida

Os resultados são expressos de forma a apenas um algarismo estar afeto de incerteza.

### **2.5.2. Dados de ensaios interlaboratoriais**

Os ensaios interlaboratoriais também permitem estimar a incerteza para cada laboratório participante. Recomenda-se na OGC00C do IPAC (2007) que esta estimativa seja feita a partir da participação em vários ensaios. Esta metodologia pode ser dividida nas etapas descritas para a aplicação da abordagem “passo a passo”. Caso não seja necessária a combinação dos resultados do EIL com outras fontes de incerteza, algumas etapas são substituídas pela quantificação da incerteza padrão estimada com os ensaios.

Há três possibilidades para esta metodologia:

- a) Baseada no desvio padrão de reprodutibilidade ( $S_R$ ) do método analítico, previamente definido em norma de ensaio, ou obtido através de ensaio interlaboratorial, consoante o laboratório participa em ensaios em que é usado o mesmo método analítico por todos os participantes. Nesta situação o laboratório segue na íntegra uma norma de ensaio para a execução do método.

- b) Baseada no desvio padrão ( $S_{EIL}$ ) de resultados de participantes em ensaio interlaboratorial multi-métodos. Quando o número de metodologias de ensaio é restrito, deve haver evidência de que o resultado não está afetado de erros sistemáticos da mesma natureza. Quando tal não é possível de evidenciar, o laboratório apenas poderá comparar os seus resultados com os dos participantes.
- c) Baseada na dispersão das diferenças entre valores de referência e resultados do laboratório, em ensaios interlaboratoriais. Esta estimativa exige a participação no mínimo em 6 ensaios. Recorre à dispersão das diferenças (absolutas ou relativas) entre o resultado obtido e o valor de referência, para estimar a incerteza associada ao resultado.

### **2.5.3. Dados de validação e controlo de qualidade**

Como o IPAC suspendeu no início de 2015 o guia OGC007 para revisão, é a norma ISO 11352 que é seguida pela maioria dos laboratórios acreditados. A ISO 11352 (quase cópia integral do Nordtest, 2012) tem uma abordagem que combina, de forma independente, as componentes de precisão e de exatidão (veracidade) para quantificar a incerteza. Usa dados do controlo de qualidade do laboratório e também da validação, como MRC ou participação em EIL.

Tal como nas anteriores, também esta abordagem pode aplicar as etapas do “passo a passo”. Tem início com a especificação da mesuranda, definida por matriz e gama de trabalho.

Pela ISO 11352 a precisão ( $u_R$ ) pode ser estimada com base em cartas de controlo de amostras estáveis ou padrões de controlo. Podem também usar-se os critérios de aceitação. Em última hipótese pode-se recorrer aos estudos de repetibilidade (efetuados na validação do método) ou aos dados das cartas de duplicados.

A exatidão (componente veracidade,  $u_b$ ), pela mesma norma, pode ser calculada com base em MRC, participações em EIL (pelo menos 6) ou, no caso de não existirem outros dados, por ensaios de recuperação (mínimo 6 amostras).

Os dois componentes acima são combinados conforme a fórmula:

$$u_c = \sqrt{u_R^2 + u_b^2} \quad (\text{Eq. 2.55})$$

A incerteza expandida é calculada, como habitual, usando um coeficiente de expansão de 2.

### 3. Parâmetros analíticos a validar

#### 3.1. Análise de Sulfatos em águas

O elemento enxofre, presente nos sulfatos, é essencial à vida e raramente está em déficit nos organismos vivos. Caso exista deficiência nos solos esta é refletida na produtividade conseguida. Os sulfatos são usados principalmente na indústria química. (B. Mendes e S. Oliveira, 2004)

Nas águas naturais a concentração em sulfatos varia habitualmente entre 30 a 300 mg/L por razões geológicas ou outras. Os cátions associados são normalmente o cálcio, o magnésio e o sódio. A indústria contribui especialmente com os efluentes das indústrias de curtumes, têxteis e produção de pasta de papel. Outra fonte importante vem do tratamento de coagulação/floculação de águas brutas com sulfato de alumínio ou ferro.

A poluição atmosférica ligada às chuvas ácidas, pode estar na origem de depósitos significativos em sulfatos, sob a forma de partículas e pela sua presença em solução nas águas da chuva. O teor em enxofre no ar traduz-se essencialmente em sulfatos que se encontram presentes sob a forma de depósitos sólidos e nos hidrometeoros, cujas concentrações podem ser elevadas em zonas poluídas.

Teores de sulfatos acima de 300 mg/L podem induzir corrosão na rede de distribuição de água, especialmente nas situações em que a água é alcalina. As águas sulfatadas podem formar depósitos em caldeiras e permutadores de calor. Teores superiores a 100 mg/L podem estar na origem da formação de ácido sulfídrico, por redução dos sulfatos, quando em condições de anaerobiose. (B. Mendes e S. Oliveira, 2004)

Os iões sulfato são de reduzida toxicidade, provocando ação purgativa ligeira em adultos para uma dose de 1-2 mg/L. Contudo crianças e bebés podem ter diarreias e complicações gastrointestinais com doses mais reduzidas. Estes efeitos são elimináveis por habituação.

O limiar de sabor é variável com os cátions associados: da ordem de 200 mg/L para o sulfato de cálcio e de 400 a 600 mg/L para o sulfato de manganês. A anterior legislação nacional (DL 74/90 e DL 236/98) referia 25 mg/L como o valor máximo recomendável para água de consumo humano. Atualmente, seguindo a recomendação comunitária, o DL 243/2001 indica 250 mg/L como o valor paramétrico. A OMS tem 400 mg/L como valor indicativo. (B. Mendes e S. Oliveira, 2004)

##### 3.1.1. Técnicas analíticas

Para a dosagem dos sulfatos em água há varias técnicas disponíveis. A amostra deve ser mantida refrigerada para reduzir a possibilidade de micro-organismos realizarem a redução de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{S}^{2-}$ ) e alterarem a amostra. (Rodier, 2009, e SMEWW, 2012)

O **método gravimétrico**, considerado durante muito tempo como o método de referência, tem uma implementação longa e está muito dependente da experiência do Analista. É adequado

para concentrações acima de 10 mg/L. Neste método é adicionado cloreto de bário e os íons sulfatos são precipitados como sulfato de bário. O precipitado é filtrado, lavado, seco e pesado. (Rodier, 2009)

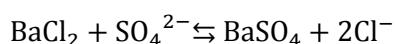
O método de **cromatografia iônica** é adequado para concentrações a partir de 0,1 mg/L. Também a **eletroforese capilar** pode ser usada para concentrações a partir de 0,1 mg/L.

Os **métodos automáticos com azul de metiltimol** são os recomendados para a análise de sulfatos em grande número de amostras (mais de 30 por hora) e obtêm os resultados mais precisos, tal como a cromatografia iônica e a eletroforese capilar. (SMEWW, 2012).

Os **métodos nefelométricos**, diretos ou por fluxo contínuo, têm uma implementação mais acessível e obtêm bons resultados. São adequados para águas com teor em sulfatos entre 1 a 40 mg/L. No entanto, a cor da água, os sólidos em suspensão e matéria orgânica, são suscetíveis de interferir com o ensaio. Nestes métodos os sulfatos são precipitados com cloreto de bário em meio ácido. O precipitado obtido é estabilizado com uma solução de Tween 20 ou outra e a suspensão homogênea obtida é lida no espectrofotômetro contra uma curva de calibração. (Rodier, 2009)

As maiores diferenças entre estes métodos prendem-se com a solução estabilizante usada, o tempo de agitação e repouso após a adição de cloreto de bário e o comprimento de onda a que é feita a leitura.

O laboratório dos SMAS de Sintra já tinha implementada a análise de sulfatos por um método nefelométrico, segundo o método descrito por Rodier (2009). O Procedimento Técnico, que pode ser consultado em anexo, tem uma curva de calibração entre 4 e 39 mg/L  $\text{SO}_4$ , usa Tween 20 para estabilizar e faz a leitura a 650 nm, 15 minutos após a adição do cloreto de bário.



A implementação no Aquakem também é um método nefelométrico baseado na precipitação de cloreto de bário em meio ácido. O procedimento técnico encontra-se em anexo. A curva de calibração é de 5 a 100 mg/L  $\text{SO}_4$ , usa gelatina para estabilizar a solução homogênea e faz a leitura a 420 nm (valor indicado no SMEWW, 2012).

### 3.2. Análise da Alcalinidade em águas

A alcalinidade de uma água é a medida da sua capacidade de neutralização de ácidos. É um fator a controlar de forma a minimizar a corrosão de condutas e outros dispositivos públicos e privados. Corresponde à presença, nessa água, de sais de ácidos fracos, bases fortes e bases fracas. Consideram-se para este fim os teores em bicarbonatos, carbonatos, boratos, fosfatos, silicatos, humatos, sais de ácidos orgânicos fracos, amoníaco, carbonatos e hidróxidos, sendo o maior contributo dado pelos bicarbonatos. (B. Mendes e S. Oliveira, 2004)

Os hidrogenocarbonetos são formados como consequência da ação do CO<sub>2</sub> com os componentes alcalinos dos solos e das rochas. O caso típico é a reação com o carbonato de cálcio:



No caso de águas naturais os valores de alcalinidade devem-se habitualmente à presença de hidrogenocarbonatos, carbonatos e hidróxidos e podem variar entre 10 a 350 mg/L. Os efluentes domésticos ou industriais podem ter valores superiores devido à possível adição de acetatos, butiratos ou propionatos. (B. Mendes e S. Oliveira, 2004)

A alcalinidade de uma água está em equilíbrio (nem sempre estável) com o respetivo teor em cálcio, a concentração em CO<sub>2</sub> e o pH. Estes parâmetros estão relacionados entre si e a evolução deste equilíbrio provoca processos de dissolução de carbonato de cálcio (agressividade) ou de precipitação de carbonato de cálcio (incrustações).

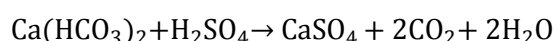
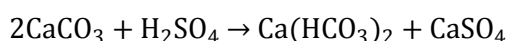
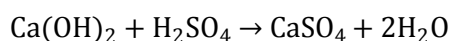
Este equilíbrio calco-carbónico, para uma dada temperatura, é a medida da agressividade ou incrustação de uma água. Considerando a importância deste assunto foram elaborados vários sistemas para analisar e prever o comportamento da água, com vista à sua correção.

O sistema de Tillmans, o mais antigo, recorre apenas aos valores de pH e alcalinidade da água. Outra possibilidade é a fórmula de Langelier que usa o valor de sólidos dissolvidos totais, a concentração em cálcio, o pH e a alcalinidade. Também Hoover desenvolveu um gráfico para determinar o índice de Langelier, indicado na legislação atual, para a resolução destas incógnitas.

O Título Alcalimétrico (TA) de uma água e o Título Alcalimétrico Completo (TAC) definem a alcalinidade de uma água e são elementos essenciais para o estudo dessa água.

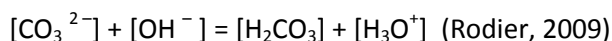
O pH do ponto de viragem para a determinação de TA, chamada de alcalinidade cáustica, é de 8,3 na maioria das águas pelo que as águas com pH inferior a 8,3 têm TA nulo. O ponto de viragem depende da concentração em carbono mineral total. Na determinação de TA doseiam-se os hidróxidos, metade dos carbonatos e ainda parte de fosfatos. (B. Mendes e S. Oliveira, 2004)

As reações químicas envolvidas nesta determinação são:



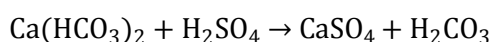
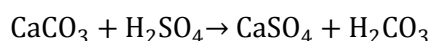
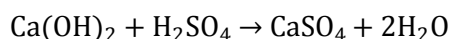
Em que o Título Alcalimétrico (TA) é dado por:

$$\text{TA} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{H}_3\text{O}^+]$$



Na determinação da TAC, também chamada de alcalinidade total, o ponto de viragem do pH é habitualmente 4,4 e doseiam-se os hidróxidos, carbonatos alcalinos e alcalino terrosos e bicarbonatos alcalinos e alcalino terrosos, sendo os bicarbonatos os mais significativos. O ponto de viragem também depende da concentração em carbono mineral total. (B. Mendes e S. Oliveira, 2004)

As reações químicas envolvidas nesta determinação são:



O Titulo Alcalimétrico Completo (TAC) é dado por:

$$\text{TAC} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ (Rodier, 2009)}$$

### **3.2.1. Técnicas analíticas**

A amostra deve ser colhida para recipiente de polietileno ou vidro borosilicatado e deve ser analisada o mais rapidamente possível, até 24h, pois não é passível de preservação. (Rodier, 2009)

A determinação do TA e do TAC por **titulação** baseia-se na neutralização de um certo volume de amostra por um ácido diluído, na presença de indicador colorido. Para obtenção de TA adiciona-se o indicador **fenolftaleína**, desenvolve-se cor rosa, e titula-se com ácido diluído até a solução ficar incolor. O volume gasto indica a TA. Como para amostras com pH<8,3 a solução mantém-se incolor, o TA é nulo e apenas se determina o TAC. Para a determinação de TAC os indicadores são o **verde de bromocresol** e o **vermelho de metilo**. Titula-se até ao desaparecimento da cor azul esverdeado e o aparecimento de cor rosa (pH=4,5). Este volume de titulante gasto indica o TAC. (Rodier, 2009)

Uma variação do método acima indicado consiste em fazer a **titulação potenciométrica**, com vantagem para águas coloridas ou com turvação. Este é o método já usado nos SMAS de Sintra e o procedimento técnico pode ser consultado no Anexo. Nesta titulação é medido o potencial com um electrodo de pH e o ponto final da titulação é determinado pela maior alteração de potencial ocorrido com o constante incremento de ácido adicionado. (Rodier, 2009)

O método por **fluxo contínuo**, usa **alaranjado de metilo** como indicador num tampão de pH 3,1. Faz uma curva de calibração e a diminuição da coloração lida é diretamente proporcional à alcalinidade. A leitura é feita a 550 nm numa célula de 15 mm. (Rodier, 2009)

O princípio usado no Aquakem, com **amostras discretas**, é semelhante mas usa **azul de bromofenol** como indicador numa solução tampão de pH 3,5. O aumento de cor é proporcional ao aumento de alcalinidade e é lido a 600 nm. (B. Mendes e S. Oliveira, 2004 e Rodier, 2009)

### 3.3. Análise de Cloretos em águas

Os cloretos são dos sais mais abundantes na natureza, especialmente na água do mar. A concentração de cloretos na água é variável consoante a composição dos terrenos atravessados, as condições climáticas, a contaminação por efluentes industriais, a intrusão salina nos lençóis freáticos e ainda a entrada de água do mar nos rios devido às marés. Os teores em cloretos são mais baixos nas zonas altas e de montanha e mais altos em zonas baixas e nas águas subterrâneas. São comuns os cloretos de sódio, potássio e cálcio. (B. Mendes e S. Oliveira, 2004)

O cloreto de sódio dos oceanos é a principal origem de dispersão de cloretos no ar, na água, nos solos e no biota. Deverá ainda considerar-se a dissolução de depósitos de sal-gema, a poluição de estradas (zonas com neve), águas de drenagem de zonas irrigadas, aditivos usados no tratamento das águas e efluentes e emissões resultantes da indústria do potássio e da produção de pasta de papel. São ainda de mencionar as emissões de cloro gasoso provenientes dos vulcões e de outras formas de atividade magmática que geram cloretos que se disseminam na natureza.

A adição de sal nos alimentos é a grande responsável pela exposição humana aos cloretos. Alguns cloretos alcalino-terrosos têm um efeito laxante que não pode ser ignorado nas concentrações elevadas de cloretos em água para consumo humano. Doentes renais ou com problemas cardiovasculares são sensíveis mesmo a teores moderados de cloretos. (B. Mendes e S. Oliveira, 2004)

O sabor salgado devido às concentrações de cloreto na água é variável e depende da composição química da água. Algumas águas contendo 250 mg/L Cl podem ter um sabor salgado detetável se o catião é sódio. Mas também acontece o sabor típico a sal estar ausente em águas com 1000 mg/L Cl quando os catiões predominantes são o cálcio e o magnésio. (SMEWW, 2012)

A presença de cloretos nas águas pode condicionar o seu uso, para além do consumo humano. As indústrias agro alimentares (cervejas, lacticínios, conservas, açúcar, bebidas gasosas, etc.) ou da produção de pasta de papel podem ser mais exigente neste parâmetro do que a água de consumo humano.

Como os cloretos não são removidos por via biológica podem constituir um indicativo de contaminação por efluentes urbanos ou industriais em águas de poços.

Uma concentração elevada de cloretos nos solos pode provocar a desfloculação das argilas e degradação acentuada da estrutura do solo, alterando a porosidade e os processos de infiltração.

Outra consequência do excesso de cloretos na água de consumo é o aumento de efeitos corrosivos nas tubagens metálicas, especialmente com águas alcalinas, o que pode levar ao aumento do teor de metais. A anterior legislação (DL 74/90 e DL 236/98) referia 25 mg/L como valor máximo recomendável para águas de consumo humano. A atual legislação (DL 243/2001), em concordância com a legislação europeia, apresenta os cloretos como parâmetro indicativo e tem 250 mg/L como valor paramétrico. Este é também o valor indicativo da OMS. (B. Mendes e S. Oliveira, 2004)

### **3.3.1. Técnicas analíticas**

Este parâmetro não necessita de preservação especial da amostra desde a recolha da mesma até à sua análise que deve ser realizada até 28 dias.

Encontram-se disponíveis várias técnicas para a análise de cloretos em águas, consoante os meios disponíveis, a precisão pretendida, e as características da água.

Entre os métodos recomendados, o argentométrico, com **nitrato de prata**, é utilizado para a água relativamente límpida contendo 0,15-10 mg de cloreto presente na alíquota. É um dos métodos considerados de referência. Numa solução neutra ou pouco alcalina, o cromato de potássio pode indicar o ponto final da titulação de cloretos com nitrato de prata (método de Mohr). O cloreto de prata é precipitado quantitativamente antes do cromato de prata, vermelho, se formar. (SMEWW, 2012 e Rodier, 2009)

O cloreto pode também ser titulado com **nitrato de mercúrio**,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , pela formação de cloreto de mercúrio, solúvel ligeiramente dissociado. No método com nitrato de mercúrio é mais fácil de detetar o ponto final da titulação. Na gama de pH 2,3 a 2,8 o indicador *bazone-diphenylcar* indica o ponto final da titulação por formação de um complexo roxo com os iões de mercúrio em excesso. O xilenocianol FF serve como um indicador de pH e potenciador do ponto final da titulação. Ao aumentar a força do titulante e modificando as misturas de indicador alarga-se a gama de concentrações de cloreto possível de analisar. (SMEWW - 4500-Cl C)

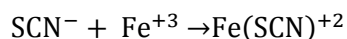
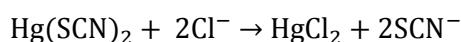
O método de **Charpentier-Volhard** faz a precipitação de cloreto em presença de ácido nítrico, num volume conhecido de amostra, com um excesso de nitrato de prata titulada. O excesso de sal de prata é determinado por uma solução-padrão de tiocianato de amónio em presença de alúmen de ferro. (Rodier, 2009)

A **cromatografia iónica** é a técnica preferível para a determinação de cloretos e é aplicável a concentrações mais elevadas. Um método de cromatografia iónica é adequado para a determinação de cloretos vestigiais. Dependendo dos sais de ácidos fortes (SAF ou Taci) fornece uma excelente ordem de grandeza da soma "cloretos + nitratos +sulfatos " aplicável à maioria das águas naturais.

Os cloretos também podem ser determinados por **eletroforese capilar**.

O **método potenciométrico**, já usado no laboratório dos SMAS de Sintra e cujo Procedimento Técnico pode ser consultado em anexo, é adequado para águas com cor ou turvas para as quais as viragens de cor podem ser difíceis de perceber. Pode ser usado sem pré-tratamento na presença de iões férricos com a condição de ter concentração menor do que a concentração de cloreto. E igualmente para os iões de crómio, fosfato ferroso e outros metais pesados. Neste método o ião cloreto é determinado numa titulação potenciométrica com uma solução de nitrato de prata e um elétrodo específico de cloreto de prata. Nesta titulação é medido o potencial do elétrodo específico e o ponto final da titulação é determinado pela maior alteração de potencial ocorrido com o constante incremento de nitrato de prata adicionado. (SMEWW - 4500-Cl D)

O método de fluxo contínuo, ou com amostras discretas, automatizado, é uma técnica colorimétrica e é adequado para medições de largo número de amostras. Este método baseia-se na reação de cloreto com **tiocianato de mercúrio (II)** que forma um complexo não iónico. Os iões de tiocianato libertados reagem com o ião férrico do nitrato de ferro (II), para formar o complexo intensamente colorido tiocianato férrico. A absorvância do complexo formado, castanho avermelhado, é então medido colorimetricamente a 480 nm. A intensidade da cor é proporcional à concentração do cloreto e é lida numa curva de calibração. (O'Brien, 1962; Zall and others, 1956). (USGS, EPA, SMEWW)



A implementação no Aquakem é baseada na reação do cloreto com tiocianato de mercúrio e consequente formação do complexo colorido tiocianato férrico. O Procedimento Técnico encontra-se em anexo. Este método tem duas gamas de análise, a gama baixa com uma curva de calibração entre 2 e 20 mg/L Cl e a gama alta entre 20 e 100 mg/L Cl. A leitura é feita a 480 nm tal como indicado no SMEWW.

## 4. Modelos de cálculo concebidos

### 4.1 Modelo de calibração para funções 1ª ordem e cálculo das bandas de dispersão

Este modelo é baseado na norma ISO 8466-1:1990 para funções de 1ª ordem. A norma implica a comparação com o ajuste não linear e é essencial o cálculo antecipado considerando uma função de 2ª ordem.

O cálculo da função de 2ª ordem foi baseado na ISO 8466-2:2001, para a obtenção das constantes necessárias e visualização da função no gráfico. Introduzem-se os dados de identificação e da calibração nas células azuis. A visualização do gráfico permite saber se a curva obtida é positiva ou negativa e escolher qual a interpolação adequada. Este modelo é visto com maior detalhe no capítulo 4.2.

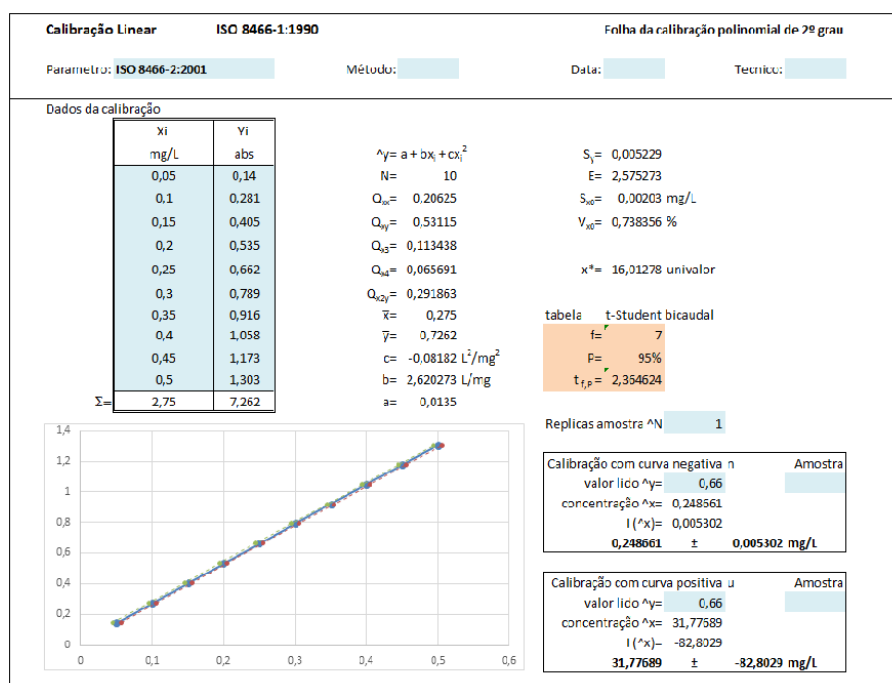


Figura 7 - Modelo para calibração linear: página de função polinomial de 2ª grau

Elaborou-se uma folha de cálculo EXCEL especificamente concebida para o cálculo dos parâmetros da reta de calibração (equação reduzida da reta) e dos respetivos erros associados aos parâmetros. Esta folha de cálculo calcula também o intervalo de confiança ( $p=95\%$ ) associado à reta de calibração e o valor da variável  $x$  (concentração), com o respetivo erro associado, a partir de um valor dado de  $y$  ou sinal analítico.

A folha de cálculo elaborada pretende seguir as “boas práticas” sugeridas por Bourg (2006) e também por Filby (1998). Tentou-se que as folhas se apresentassem ao utilizador fáceis de usar, com uma imediata perceção dos dados necessários e dos resultados obtidos. Neste sentido as zonas de *input* e *output* de dados são codificadas com cores diferentes. Na folha da

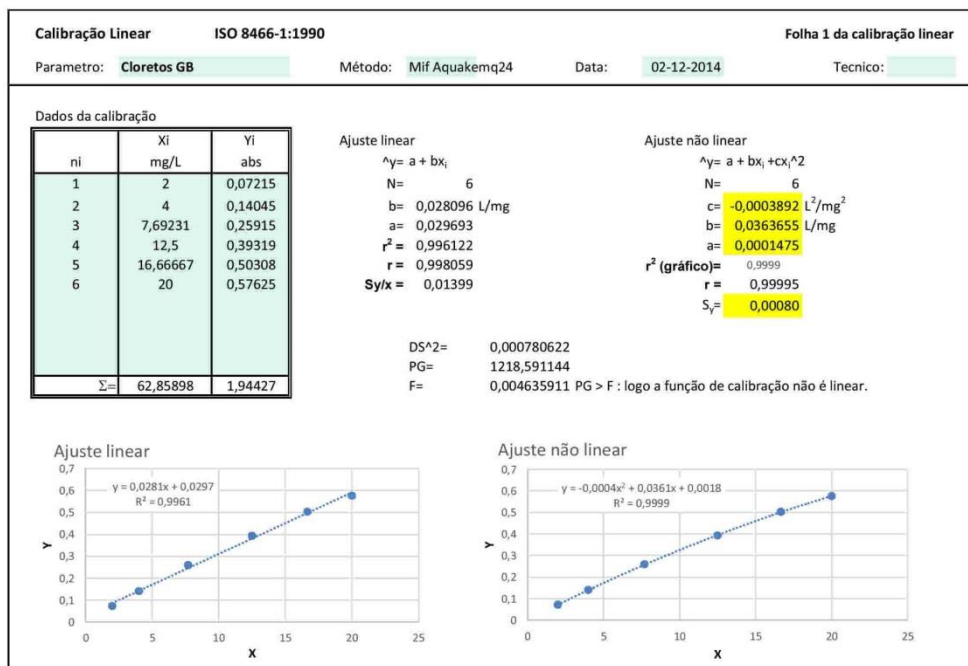


Figura 8 - Modelo para calibração linear: página 1 de função linear

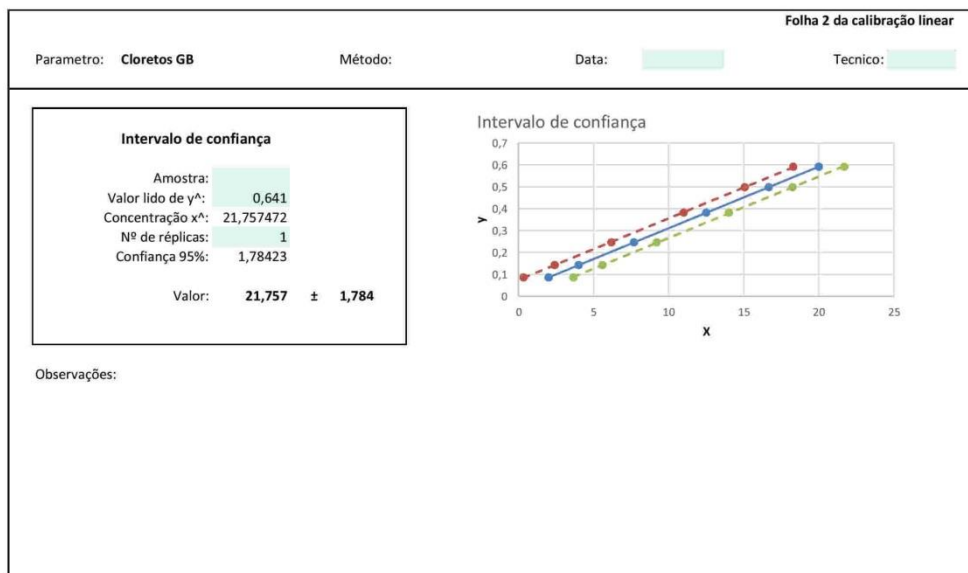


Figura 9 - Modelo para calibração linear: página 2 de função linear

calibração linear introduz-se nas células azuis os dados da calibração e a identificação. Os dados do ajuste de 2º grau, obtidos da folha anterior aparecem nas células amarelas.

Os modelos de cálculo subjacentes ao output dos resultados foram validados com outros métodos de cálculo para garantir a fiabilidade dos resultados.

As constantes  $a$  e  $b$  da reta são obtidas pelas formulas das eq.2.9 e eq.2.8, descritas na ISO 8466-1:1990. O coeficiente de correlação é obtido pela eq. 2.7. O desvio padrão residual da reta é obtido pela eq. 2.4. A comparação dos dois ajustes segue o definido na eq. 2.6. A comparação visual dos dois gráficos, com o valor dos coeficientes de correlação, permite perceber se se trata de ajuste linear ou de 2ª ordem.

A segunda página do modelo da calibração linear determina a interpolação de um valor medido e o intervalo de confiança associado à calibração. Para a determinação do intervalo de confiança foi usada a fórmula da eq.2.25.

## **4.2 Modelo de calibração para funções 2ª ordem e cálculo das bandas de dispersão**

Modelo baseado na ISO 8466-2:2001. Nas células azuis devem introduzir-se os dados de identificação e de calibração. Os valores obtidos neste modelo seguem as fórmulas descritas no subcapítulo 2.2.1.4. O gráfico permite visualizar o ajuste da função de 2º grau e também o intervalo de confiança da calibração. A interpolação do resultado depende de ser uma curva positiva ou negativa, por ser de 2º grau, e é apresentado com o intervalo de confiança para o valor obtido.

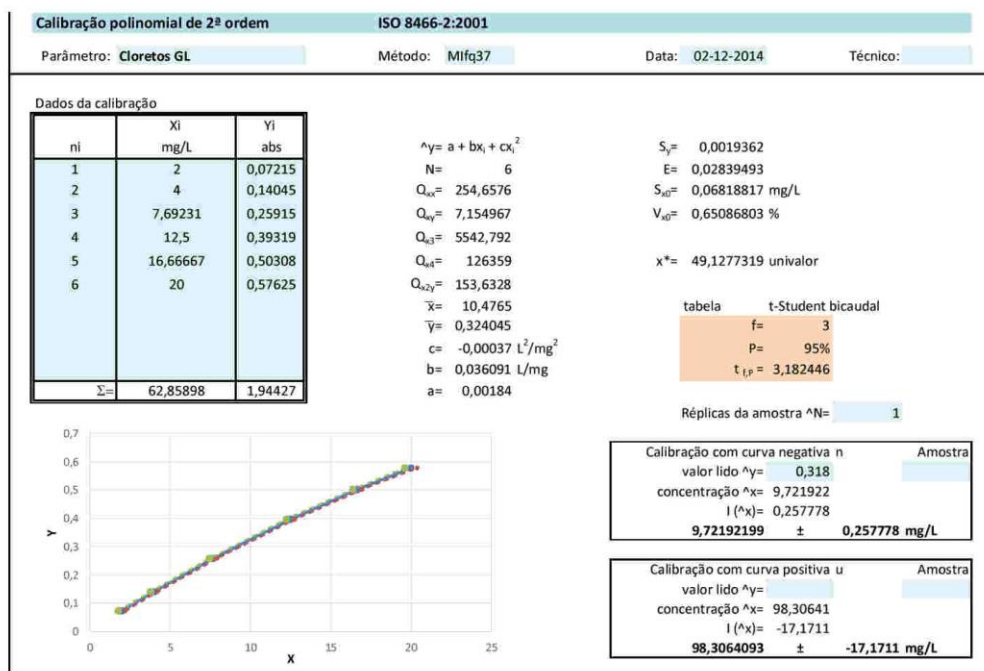


Figura 10 - Modelo para calibração polinomial de 2ª ordem

### 4.3 Modelo de incerteza step by step

Num processo de cálculo de incertezas seguindo o modelo step-by-step preconizado pela Eurachem (QUAM, 2012) estão geralmente envolvidos os seguintes passos:

O **Passo de Especificação** permite obter uma relação entre o resultado analítico e os parâmetros de que este resultado depende, sempre que isto seja possível, sob a forma de uma expressão algébrica do tipo  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ . Normalmente tornam-se aparentes as dificuldades de formalizar esta relação algébrica entre os resultados analíticos e os parâmetros que intervêm no procedimento analítico. Neste caso, o Passo de Especificação pode ser realizado dividindo o procedimento de medidas em pequenos passos, por exemplo, a amostragem, os passos de pré-processamento, a medida instrumental, etc.

O **Passo de Identificação** permite identificar quais as fontes de incerteza presentes nos diferentes passos do procedimento analítico. Todas as componentes de incerteza, as quais sejam expectáveis ter uma contribuição relevante para a incerteza total, serão então quantificadas (**Passo de Quantificação**). Estas componentes poderão ser de dois tipos: *Incertezas de Tipo A* quando quantificadas a partir de trabalho experimental ou *Incertezas de Tipo B* quando quantificadas a partir de informações prévias ou da experiência do analista.

A **Incerteza Padrão Combinada,  $u$** , obtém-se usando o princípio da propagação dos erros de forma a combinar todas as fontes de incerteza designadas por *Incertezas Padrão*.

$$u(f) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i)\right)^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} cov(x_{ij})\right)} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Na equação acima  $x_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) são os parâmetros individuais que influenciam o resultado analítico,  $u(x_i)$  é a incerteza do parâmetro de ordem  $i$  também designado por desvio padrão e  $cov(x_{ij})$  é a covariância entre  $x_i$  e  $x_j$ .

Se todos os parâmetros que contribuem para o resultado da medição forem independentes, então a covariância  $cov(x_{ij})$  será zero e este termo anula-se.

Se forem utilizadas incertezas de Tipo B poderá ser necessário converter um dado intervalo de confiança numa incerteza padrão. Neste caso, é imperativo conhecer a distribuição associada ao valor e os graus de liberdade. Se esta informação não estiver disponível, assume tratar-se de uma distribuição do tipo retangular.

Finalmente, o *Cálculo da Incerteza Expandida* dá-nos um intervalo de confiança no qual é esperado que esteja o valor medido. A Incerteza Expandida é obtida multiplicando a Incerteza Padrão Combinada por um Fator de Cobertura  $k$ .

No entanto, como a Incerteza Padrão Combinada já ela própria obtida por combinação de diferentes tipos de distribuições, é mais correto utilizar um valor de  $t$  tabelado ( $t$ -Student) para o nível de confiança escolhido e os Graus de Liberdade Efetivos,  $\nu_{eff}$ , calculados segundo a Aproximação de Welch-Satterthwaite:

$$\nu_{eff} = \frac{u(f)^2}{\sum_{i=1}^n \left[ \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i)\right)^2}{\nu_i} \right]} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

onde  $\nu_i$  corresponde aos graus de liberdade associados a componente de ordem  $i$  da incerteza.

Se os Graus de Liberdade Efetivos, ou os graus de liberdade correspondentes à contribuição dominante, forem suficientemente grandes, a distribuição  $t$  poderá ser aproximada a uma distribuição normal. Nestas circunstâncias, os Fatores de Cobertura  $k=2$  e  $k=3$  podem ser usados para níveis de confiança de 95% e 99% respetivamente. Na prática,  $k=2$  é o valor recomendado para a maioria das aplicações.

Neste trabalho utiliza-se a aproximação “*bottom-up*” para calcular as incertezas associadas a processos de análise química comuns.

Foi usada uma folha de cálculo com um elevado detalhe na especificação de cada componente de incerteza. Pode assim ser usada como “*building blocks*” para cálculos posteriores de

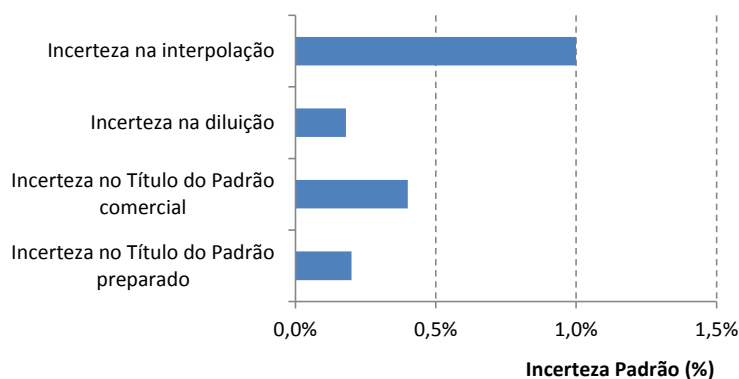
incerteza em que essa componente está presente. Consegue-se deste modo agilizar o cálculo da incerteza em métodos de análise não rotineiros onde o cálculo da incerteza associada aos resultados é geralmente evitada face à complexidade dos cálculos.

Para o cálculo da incerteza associada à determinação dos parâmetros estudados (sulfatos, alcalinidade e cloretos) foram consideradas as seguintes componentes de incerteza:

- incerteza na preparação da solução mãe ou incerteza da solução mãe comercial,
- incerteza da diluição da solução mãe para a preparação dos padrões,
- incerteza na interpolação.

Todas as restantes componentes de incerteza que poderão contribuir para a incerteza final dos resultados foram consideradas, com base na análise do histórico de dados, de contribuição insignificante.

A análise da contribuição das componentes de incerteza mencionadas acima conduz à relação de componentes de incerteza mostrada no gráfico seguinte.



*Figura 11 - Contribuição das componentes de incerteza para a incerteza total*

As componentes de incerteza oriundas da diluição, do Título do Padrão Preparado e Título do Padrão comercial assumem uma contribuição inferior a 0,5 % quando por seu lado a contribuição da Incerteza associada à interpolação se considera pelo menos 1 %.

De realçar também que as incertezas associadas aos processos da diluição dos padrões não são consideradas pelo cálculo global de Incerteza devido às variáveis de diluição entrarem como variável  $x$  no nosso cálculo. Assumindo que a variável  $x$  não tem erro no método dos mínimos quadrados, estas contribuições não são intrinsecamente consideradas pelo método dos mínimos quadrados. Garantiu-se, no entanto, que o seu valor é diminuto face às restantes componentes de incerteza. Esta aproximação é também a prática recomendada pelo Guia Eurachem (2012).



**Calculo da incerteza associada a cada concentração (interpolação):**

Para valor de abs	0,257
Concentração obtida	50,2223 mg/L
incerteza interpolação	0,51931

$$IC = u_i = \frac{S_y}{m} \times \sqrt{\frac{1}{n} + 1 + \frac{(C - \bar{x})^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}}$$

em termos relativos é: 0,01034

**Comparação da componente padrão com a componente interpolação**

A componente devida ao padrão mãe e diluição de padrão é:  $u_{p\ calib}$  0,000158

A componente devida à interpolação, no menor valor (centro da recta) é: 0,01034

Conclui-se que a componente padrão pode ser desprezada, e usa-se apenas a interpolação.

**Calculo da incerteza expandida**

$$U = k \times u_i \quad k=2 \quad U= 0,02068$$

Figura 13 - Cálculo de incerteza de sulfato pelo Step by Step (pág. 2)



Calculo da incerteza associada a cada concentração (interpolação):	
Para valor de abs	0,12
Concentração obtida	46,3988 mg/L
incerteza interpolação	1,78456
$IC = u_i = \frac{S_y}{m} \times \sqrt{\frac{1}{n} + 1 + \frac{(C - \bar{x})^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}}$	
em termos relativos é: 0,038461	
Comparação da componente padrão com a componente interpolação	
A componente devida ao padrão mãe e diluição de padrão é :	$u_{p\ calib}$ 0,000158
A componente devida à interpolação, no menor valor (centro da recta) é:	0,038461
Conclui-se que a componente padrão pode ser desprezada, e usa-se apenas a interpolação.	
Calculo da incerteza expandida	
$U = k \times u_i$	k= 2                      U= 0,07692

Figura 15 - Cálculo de incerteza de alcalinidade pelo Step by Step (pág. 2)



	conc	abs		
soma	304,29484	5,67935	c= -7E-05 L <sup>2</sup> /mg <sup>2</sup>	tabela t student bicaudal
			b= 0,02119 L/mg	f= 2
			a= 0,14691	P= 95%
				t <sub>f,p</sub> = 4,302653

**Calculo da incerteza associada a cada concentração (interpolação em polinomial):**

Replicas da amostra  $\hat{N}$  = 1

Calibração com curva negativa n

valor lido  $\hat{y}$  = 1,2

concentração  $\hat{x}$  = 61,5015

$I(\hat{x})$  = 4,08123

$$I(\hat{x}) = \frac{S_y t_{f,p}}{(b + 2\hat{e})} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{M} + \frac{(\hat{x} - \bar{x})^2 Q_{xx} + \left(\hat{x}^2 - \frac{\sum x_i^2}{N}\right)^2 Q_{xx} - 2(\hat{x} - \bar{x}) \left(\hat{x}^2 - \frac{\sum x_i^2}{N}\right) Q_{x^3}}{Q_{xx} Q_{xx} - (Q_{x^3})^2}}$$

em termos relativos é: 0,06636

**Comparação da componente padrão com a componente interpolação**

A componente devida ao padrão mãe e diluição de padrão é :  $u_{p\text{ calib}}$  0,000158

A componente devida à interpolação, no menor valor (centro da recta) é: 0,06636

Conclui-se que a componente padrão pode ser desprezada, e usa-se apenas a interpolação.

**Calculo da incerteza expandida**

$U = k \times u_i$        $k = 2$       **U = 0,13272**

Figura 17 - Cálculo de incerteza de cloreto pelo Step by Step (pág. 2)

#### 4.4 Modelo de incerteza baseado na ISO 11352

Como já referido anteriormente, a norma ISO 11352:2012 combina de forma independente a componente de precisão com a componente de exatidão (veracidade).

A componente de precisão ( $u_R$ ) é habitualmente estimada com base em cartas de controlo de padrões de controlo, pois não existem amostras estáveis em águas. Podem também usar-se os critérios de aceitação dos padrões e os dados das cartas de duplicados.

No caso de existirem padrões de controlo que cubram toda a gama de trabalho, analisados no mínimo 8 vezes cada, determina-se o seu CV. Para o cálculo da precisão do padrão usa-se o CV ponderado ou majora-se com o CV mais desfavorável. No caso de se usar o critério de aceitação, este é dividido por  $\sqrt{3}$ , considerando uma distribuição rectangular, a mais desfavorável.

Usam-se os dados dos duplicados para compensar o facto de os padrões de controlo não sofrerem variação de matriz. O valor da média da amplitude relativa é dividido por d2 e obtém-se o CV dos duplicados.

O cálculo da componente de precisão é apenas a raiz quadrada da soma dos quadrados dos CV do padrão e do duplicado.

$$u_{\text{precisão}} = u_R = \sqrt{CV_{\text{pad}}^2 + CV_{\text{dup}}^2} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

A componente da exatidão,  $u_b$ , veracidade, é normalmente estimada com base nos dados das participações interlaboratoriais, ou quando estas não existem ou não são quantificáveis, com base nos ensaios de recuperação.

Caso existam participações interlaboratoriais de pelo menos 6 amostras, é necessário conhecer o valor de referência, a incerteza associada ao valor de referência, o número de laboratórios participantes e o valor médio obtido pelos participantes.

Calcula-se a diferença entre o valor do laboratório e o valor de referência, por cada ensaio e posteriormente a sua média, através de:

$$b = D = \frac{C_{\text{lab}} - C_{\text{ref}}}{C_{\text{ref}}} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

$$D_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum D_{\text{rel}}^2}{n}} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Calcula-se a incerteza do valor de referência por cada ensaio e depois a sua média.

$$u_{\text{ref}} = \frac{Sr}{\sqrt{n \text{ part}}} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

$$\bar{u}_{\text{ref}} = \frac{\sum u_{\text{ref}}}{n} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

O cálculo da componente da exatidão, pelos ensaios interlaboratoriais, é calculada por:

$$u_b = \sqrt{D_{\text{rms}}^2 + \bar{u}_{\text{ref}}^2} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Caso a componente seja calculada com base em ensaios de recuperação, no mínimo 6, calcula-se a diferença em relação ao valor teórico. (Ou em relação ao valor médio, se houver correção).

$$b_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum b_{\text{rel}}^2}{n}} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

Calcula-se em seguida a incerteza devida ao padrão usado no ensaio de recuperação, usando a metodologia passo a passo, em relação ao volume e à concentração.

$$u_{add} = \sqrt{u_V^2 + u_{conc}^2} \quad (\text{Eq. 4.8})$$

Considera-se a tolerância do material volumétrico usado, e a sua repetibilidade. Se, por exemplo, tiverem sido usados 1 pipeta e 1 balão fica:

$$u_V = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{pipeta1}}{\sqrt{3}}\right)^2 + (u_{Vreppipeta1})^2 + \left(\frac{\varepsilon_{balão1}}{\sqrt{3}}\right)^2 + (u_{Vrebalão1})^2} \quad (\text{Eq. 4.9})$$

Para a incerteza da concentração usa-se o valor do fabricante, ou se tiver sido preparado no laboratório, devem considerar-se os componentes da balança, da pureza do reagente e da tolerância do material volumétrico em que o padrão foi preparado.

$$u_{conc} = \sqrt{\left(\frac{u_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{u_{pur}}{pur}\right)^2 + \left(\frac{u_V}{V}\right)^2} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

O cálculo da componente da exatidão, pelos ensaios de recuperação, é calculada por:

$$u_b = \sqrt{b_{rms}^2 + u_{add}^2} \quad (\text{Eq. 4.11})$$

Os dois componentes de precisão e exatidão são combinados conforme a fórmula:

$$u_c = \sqrt{u_R^2 + u_b^2} \quad (\text{Eq. 2.55})$$

A incerteza expandida é calculada, como habitual, usando um coeficiente de expansão de 2.

Para Sulfatos o cálculo da precisão é feito com base nos padrões de controlo e duplicados de amostras, e o cálculo da veracidade é feito com resultados de ensaios interlaboratoriais.

O modelo usado para calcular a incerteza da Alcalinidade recorre ao cálculo da precisão com base nos padrões de controlo e duplicados de amostras. Para o cálculo da veracidade usam-se ensaios de recuperação, com cálculo por passo-a-passo para o cálculo da incerteza do padrão adicionado.

No caso dos Cloretos é necessário efetuar o cálculo para cada uma das gamas de trabalho, com recurso a padrões de controlo e duplicados de amostras para o cálculo da precisão, e o cálculo da veracidade é feito com resultados de ensaios interlaboratoriais

Parametro: Sulfato		Método: Aquakem							
Estimativa de incerteza		Pela ISO 11352: 2012							
<b>Precisão com base em padrões de controlo e cartas de duplicados (8.2.3)</b>									
$u_{\text{precisão}} = u_{RW} = \sqrt{CV_{\text{pad}}^2 + CV_{\text{dup}}^2}$									
Padrões de controlo									
	LQ (5)	PC (20)	PMA (100)						
Valor médio =	5,1507	18,9649	98,4186						
Desvio padrão =	0,2251	0,7097	2,5371						
CV =	0,0437	0,037422	0,02578						
		Análise de variâncias	Tabela F fisher						
		CV + alto 0,044	P= 95%						
		CV + baix 0,026	f1 10						
		F calc 2,357143	f2 10						
		F tab 0,335769	F p, f, f 0,335769						
Deve usar CV ponderado ou maior CV?		Usa maior CV	CV pond 0,0364						
<b>Duplicados de amostras (carta em toda a gama)</b>									
		LSC	3,267						
Média de amplitude relativa		0,0023	d2= 1,128						
Cv dup (%)		0,002039							
Cv dup		2,04E-05	$u_{RW} = 0,03742$						
<b>Veracidade (Bias) com base em EIL (8.3.3)</b>									
Ensaio	Data	Valor Lab	Valor ref	S ECI	X part	nº part	D=b	b <sup>2</sup>	u ref
EAA	mai-13	<4	0,9	0,3	7,01	52			
EAA	jul-14	20,1	19	1	20	40	0,057895	3,35E-03	0,007906
ECI	out-14	62	58	5	60	25	0,068966	4,76E-03	0,016667
ECI	mai-15	27,8	28	3	72	53	-0,00714	5,10E-05	0,005723
EAA	mai-15	71,2	73	2	28	19	-0,02466	6,08E-04	0,016387
n= 5									
$b = D = \frac{C_{\text{lab}} - C_{\text{ref}}}{C_{\text{ref}}}$		$D_{rms} = \sqrt{\frac{\sum D_{rel}^2}{n}}$		$u_{ref} = \frac{Sr}{\sqrt{n \text{ part}}}$		$u_b = \sqrt{D_{rms}^2 + \bar{u}_{ref}^2}$			
$\bar{u}_{ref} = \frac{\sum u_{ref}}{n}$									
$\Sigma(b^2) = 8,77E-03$		$D_{rms} = 0,04187$		$u_{mref} = 0,009337$		$u_b = 0,042902$			
<b>Incerteza combinada e expandida</b>									
$u_c = \sqrt{u_{RW}^2 + u_b^2}$		$u_c = 0,05693$							
$U = k \times u_c$		k= 2		$U = 0,11386$					

Figura 18- Estimativa da incerteza de sulfatos pela ISO 11352:2012

<b>Parametro: Cloreto (Gama baixa)</b>				<b>Método: Aquakem</b>					
<b>Estimativa de incerteza</b>				Pela ISO 11352: 2012					
<b>Precisão com base em padrões de controlo e cartas de duplicados (8.2.3)</b>									
$u_{\text{precisão}} = u_{RW} = \sqrt{CV_{\text{pad}}^2 + CV_{\text{dup}}^2}$									
<b>Padrões de controlo</b>									
	<b>LQ (2)</b>	<b>PC (10)</b>	<b>PMA (20)</b>			<b>Análise de variâncias</b>	<b>Tabela F fisher</b>		
Valor médio =	2,052	9,971	20,15	CV + alto	0,029	P=	95%		
Desvio padrão =	0,0601	0,1127	0,1756	CV + baix	0,009	f1	10		
CV =	0,02929	0,011303	0,00871	F calc	2,357143	f2	10		
				F tab	0,335769	F p, f, f	0,335769		
Deve usar CV ponderado ou maior CV? <b>Usa maior CV</b>				CV pond <b>0,018811</b>					
<b>Duplicados de amostras (carta em toda a gama)</b>									
LSC				3,267					
Média de amplitude relativa	0,39			d2= 1,128					
Cv dup (%)	0,345745								
Cv dup	0,003457			<b><math>u_{RW} = 0,02949</math></b>					
<b>Veracidade (Bias) com base em EIL (8.3.3)</b>									
<b>Ensaio</b>	<b>Data</b>	<b>Valor Lab</b>	<b>Valor ref</b>	<b>S ECI</b>	<b>X part</b>	<b>nº part</b>	<b>D=b</b>	<b>b<sup>2</sup></b>	<b>u ref</b>
EAA	mai-13	11,1	11	1	11	55	0,009091	8,26E-05	0,012258
EAA	jul-14	11,4	11	1	12	53	0,036364	1,32E-03	0,011447
ECI	out-14	127	124	7	130	37	0,024194	5,85E-04	0,008852
AQ	abr-15	481	480	36	480	38	0,002083	4,34E-06	0,012167
ECI	mai-15	73,6	73	4	73	35	0,008219	6,76E-05	0,009262
n=		5							
$b = D = \frac{C_{\text{lab}} - C_{\text{ref}}}{C_{\text{ref}}}$		$D_{rms} = \sqrt{\frac{\sum D_{rel}^2}{n}}$		$u_{ref} = \frac{Sr}{\sqrt{n \text{ part}}}$		$\bar{u}_{ref} = \frac{\sum u_{ref}}{n}$		$u_b = \sqrt{D_{rms}^2 + \bar{u}_{ref}^2}$	
$\Sigma(b^2) = 2,06E-03$		$D_{rms} = 0,02031$		$u_{mref} = 0,010797$		<b><math>u_b = 0,023</math></b>			
<b>Incerteza combinada e expandida</b>									
$u_c = \sqrt{u_{RW}^2 + u_b^2}$		<b><math>u_c = 0,0374</math></b>							
$U = k \times u_c$		k= 2		<b><math>U = 0,0748</math></b>					

Figura 19 - Estimativa da incerteza de Cloreto na gama baixa pela ISO 11352:2012

<b>Parametro: Cloreto (GA)</b>				<b>Método: Aquakem</b>					
<b>Estimativa de incerteza</b>				Pela ISO 11352: 2012					
<b>Precisão com base em padrões de controle e cartas de duplicados (8.2.3)</b>									
$u_{precisão} = u_{RW} = \sqrt{CV_{pad}^2 + CV_{dup}^2}$									
<b>Padrões de controle</b>									
	<b>LQ (20)</b>	<b>PC (60)</b>	<b>PMA (100)</b>	Análise de variâncias		Tabela F fisher			
Valor médio =	19,948	60,14	101,51	CV + alto	0,016	P=	95%		
Desvio padrão =	0,3105	0,4809	0,6602	CV + baix	0,007	f1	10		
CV =	0,01557	0,007996	0,0065	F calc	2,357143	f2	10		
				F tab	0,335769	F p, f, f	0,335769		
Deve usar CV ponderado ou maior CV? <b>Usa maior CV</b>				CV pond <b>0,010778</b>					
<b>Duplicados de amostras (carta em toda a gama)</b>									
LSC			3,267						
Média de amplitude relativa	0,44		d2= 1,128						
Cv dup (%)	0,390071		<b>u<sub>RW</sub> = 0,01605</b>						
Cv dup	0,003901								
<b>Veracidade (Bias) com base em EIL (8.3.3)</b>									
Ensaio	Data	Valor Lab	Valor ref	S ECI	X part	nº part	D=b	b <sup>2</sup>	u ref
EAA	mai-13	11,1	11	1	11	55	0,009091	8,26E-05	0,012258
EAA	jul-14	11,4	11	1	12	53	0,036364	1,32E-03	0,011447
ECI	out-14	127	124	7	130	37	0,024194	5,85E-04	0,008852
AQ	abr-15	481	480	36	480	38	0,002083	4,34E-06	0,012167
ECI	mai-15	73,6	73	4	73	35	0,008219	6,76E-05	0,009262
n=		<b>5</b>							
$b = D = \frac{C_{lab} - C_{ref}}{C_{ref}}$		$D_{rms} = \sqrt{\frac{\sum D_{rel}^2}{n}}$		$u_{ref} = \frac{Sr}{\sqrt{n part}}$		$\bar{u}_{ref} = \frac{\sum u_{ref}}{n}$		$u_b = \sqrt{D_{rms}^2 + \bar{u}_{ref}^2}$	
$\Sigma(b^2) =$		<b>2,06E-03</b>		$D_{rms} =$		<b>0,02031</b>		$u_{mref} =$	
						<b>0,010797</b>		<b>u<sub>b</sub> = 0,023</b>	
<b>Incerteza combinada e expandida</b>									
$u_c = \sqrt{u_{RW}^2 + u_b^2}$		<b>u<sub>c</sub> = 0,02804</b>							
$U = k \times u_c$				k= 2		<b>U = 0,05609</b>			

Figura 20 - Estimativa da incerteza de Cloretos na gama alta pela ISO 11352:2012

Parametro: Alcalinidade		Método: Aquakem					
Estimativa de incerteza		Pela ISO 11352: 2012					
Precisão com base em padrões de controlo e cartas de duplicados (8.2.3)							
$u_{precisão} = u_{RW} = \sqrt{CV_{pad}^2 + CV_{dup}^2}$							
Padrões de controlo							
	LQ (15)	PC (30)	PMA (100)				
Valor médio =	14,851	28,346	99,792				
Desvio padrão =	0,479	1,153	1,527				
CV =	0,032	0,041	0,015				
		Análise de variâncias	Tabela F fisher				
		CV + alto 0,032	P= 95%				
		CV + baix 0,015	f1 10				
		F calc 2,357143	f2 10				
		F tab 0,335769	F p, f, f 0,335769				
Deve usar CV ponderado ou maior CV?		Usa maior CV	CV pond 0,031246				
Duplicados de amostras (carta em toda a gama)							
LSC		3,267					
Média de amplitude relativa	0,0268	d2= 1,128					
Cv dup (%)	0,023759						
Cv dup	0,000238	$u_{RW} = 0,04068$					
Veracidade (Bias) com base em Ensaios de Recuperação (8.3.4)							
Padrão	30	$u_b = \sqrt{b_{rms}^2 + u_{add}^2}$					
Amostra	C amostra	V amostra	V total	C <sub>ER</sub>	Recup η	D=b	b <sup>2</sup>
1881	36,953	97	100	68,906	1,10205	0,12827	1,65E-02
1882	59,032	97	100	88,213	1,03173	0,05628	3,17E-03
1917	35,234	97	100	62,973	0,95987	-0,0173	2,99E-04
1918	36,006	97	100	62,888	0,93207	-0,0458	2,09E-03
1937	73,25	97	100	99,936	0,96278	-0,0143	2,05E-04
1940	58,35	97	100	85,9325	0,97777	0,00103	1,06E-06
DC1	34,229	97	100	60,316	0,9038	-0,0747	5,58E-03
DC2	34,926	97	100	63,659	0,99269	0,01631	2,66E-04
2294	35,081	97	100	61,74	0,92371	-0,0543	2,95E-03
2295	32,401	97	100	60,863	0,98113	0,00448	2,00E-05
n	10	η média	0,97676	b <sub>rms</sub>	0,055709		
$b_{rel} = \frac{\eta_i - \bar{\eta}}{\bar{\eta}}$		$b_{rms} = \sqrt{\frac{\sum b_{rel}^2}{n}}$					

Figura 21 - Estimativa da incerteza de alcalinidade pela ISO 11352:2012, pág. 1

**Incerteza associada ao volume adicionado**

Considerando que a temperatura do laboratório está a 20°C ± 4°C

$$u_V = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{Vmax}}{\sqrt{3}}\right)^2 + (u_{Vrep})^2}$$

Material usado na preparação do padrão a partir do padrão-mãe:

Material	Volume nominal	Tolerancia (mL)	Tolerancia (rel)	Desvio padrão	Desvio padrão
Pipeta 1	3	0,015	0,005	0,001	0,00033
Pipeta2					
Balão1	100	0,1	0,001	0,028	0,00028
Balão2					

$u_V = 0,002976$

**Incerteza associada à concentração da solução adicionada**

Padrão mãe certificado:    $u_{conc} = 0$

Padrão mãe preparado no laboratório:

Massa padrão (g)	0,106
Balança CA (g)	0,0005
Reagente pureza %	0,9991
Reagente tolerancia pureza %	0,0005

$$u_{conc} = \sqrt{\left(\frac{u_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{u_{pur}}{pur}\right)^2 + \left(\frac{u_{Vconc}}{V}\right)^2}$$

$u_{conc} = 0,004743$

Balão:	Nominal mL	1000
	Tolerancia mL	0,4
	Desvio p mL	0,07

$$u_{add} = \sqrt{u_V^2 + u_{conc}^2}$$

$u_{add} = 0,0056$

$u_{Vconc} = 0,00024$        $u_b = 0,05599$

**Incerteza combinada e expandida**

$$u_c = \sqrt{u_{RW}^2 + u_b^2}$$

$u_c = 0,06921$

$$U = k \times u_c$$

$k = 2$        $U = 0,13841$

Figura 22 - Estimativa da incerteza de alcalinidade pela ISO 11352:2012, pág. 2

## 5. Validação dos métodos analíticos implementados

A implementação dos métodos foi feita usando o analisador multiparamétrico da Thermo Scientific Aquakem 200. Trata-se de um espectrofotômetro UV-Vis automático para amostras discretas, adequado para análise de água potável, natural, residual ou salina. O seu software permite a escolha de calibração linear ou polinomial. Nestas implementações usam-se os dois tipos de calibração. A calibração pode ser realizada com padrões preparados no laboratório ou pode fazer a calibração automática a partir de um padrão mãe. As implementações em estudo foram feitas com o diluidor automático do equipamento, por já se ter provado a equivalência de resultados com outros parâmetros.

O princípio de funcionamento é de um fotômetro de duplo feixe, com filtros para o comprimento de onda desejado, de 340 a 880nm. Trabalha com cuvetes descartáveis, em microanálise. Permite a análise simultânea de vários parâmetros, até um máximo de 13 comprimentos de onda diferentes, e o disco de reagentes, arrefecido, pode conter até 35 reagentes em simultâneo. Tem capacidade para 84 amostras em simultâneo e poderá atingir as 180 análises/hora.

Realizou-se a configuração dos parâmetros no software do Aquakem, que foram posteriormente otimizados para se obter a melhor resposta. Podem consultar-se em anexo as configurações realizadas, tal como os Procedimentos Técnicos elaborados no final da validação dos métodos.

O trabalho de validação dos métodos, com os parâmetros necessários descritos no capítulo 2 deste trabalho, foi realizado ao longo de vários meses, o que permitiu definir os critérios de aceitação para o trabalho em rotina.

### 5.1. Análise de Sulfatos

O método foi implementado na gama de 5 a 100 mg/L  $SO_4$ , para águas naturais doces, águas de consumo humano e águas residuais. A leitura foi feita a 420 nm. A configuração do método no Aquakem pode ser consultada nos anexos.

#### 5.1.1 Seletividade

Uma forma de avaliar a seletividade do método é com base nos ensaios de recuperação que foram feitos em diferentes amostras reais. Com concentrações ao longo da gama de trabalho, todas as recuperações se mantêm dentro do intervalo de 80-120%, considerado aceitável em termos de seletividade.

A fórmula usada na recuperação foi:

$$Recup. = \frac{C_{ER} - \left( \frac{C_{amostra} \times V_{amostra}}{V_{total}} \right)}{C_{padrão}} \times 100 \quad (\text{Eq. 5.1.1})$$

Tabela 1 - Ensaios de recuperação com amostras reais, com o padrão de 20 mg/L

Data	Amostra	C <sub>amostra</sub> (mg/L)	V <sub>amostra</sub> (mL)	V <sub>total</sub> (mL)	C <sub>ER</sub> (mg/L)	Recup. (%)
30-06-2014	1881	14,75	19	20	33,94	99,6
30-06-2014	1882	17,62	19	20	36,82	100,4
04-07-2014	1917	18,58	19	20	38,26	103,1
04-07-2014	1920	17,83	19	20	38,01	105,3
04-07-2014	1928	17,44	19	20	37,85	106,4
04-07-2014	1934	47,38	19	20	64,96	99,8
04-07-2014	1940	20,13	19	20	39,13	100,0
04-08-2014	2287d2	71,04	50	100	90,84	99,0
08-08-2014	2294	15,88	49	50	34,22	93,3
23-10-2014	3103	60,94	49	50	79,09	106,0
30-10-2014	3268	48,53	49	50	68,51	104,7
19-11-2014	3486	46,21	49	50	66,01	103,6
<b>Média</b>						<b>101,8</b>

Tabela 2 - Ensaios de sulfatos de amostras coradas analisadas por dois métodos

Data	Amostra	Matriz	Cor (mg/L Pt-Co)	UV-Vis (mg/L)	Aquakem (mg/L)	Diferença relativa (%)
19-11-2014	3483	Residual	16,0	41,91	43,70	-4,2
19-11-2014	3486	Residual	32,5	47,27	46,21	2,3
19-11-2014	3497	Residual	45,5	57,06	54,45	4,7
19-11-2014	3500	Residual	18,2	69,42	68,67	1,1
19-11-2014	3503	Consumo	14,3	55,48	53,68	3,3
19-11-2014	3579	Residual	96,6	66,95	70,03	-4,5
19-11-2014	3581	Residual	222	166,1	167,8	-1,0
19-11-2014	3585	Natural	191	74,61	68,46	8,6

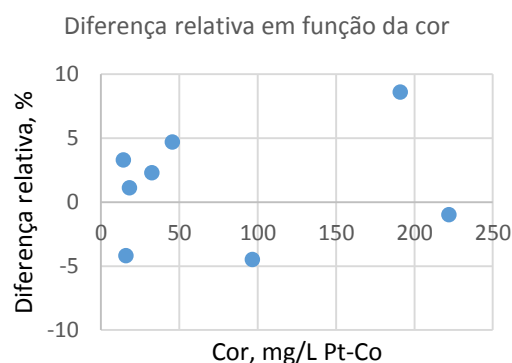
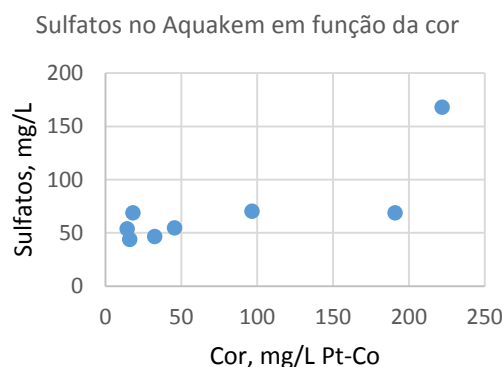


Figura 23 - Interferência da Cor na análise de sulfatos

Para despiste da interferência da cor na análise de sulfatos foi feita a comparação de resultados de várias amostras reais coradas, obtidos por dois métodos diferentes com leitura a dois comprimentos de onda distintos: 650 nm no método do espectrofotómetro UV-Vis e 420 nm no método do Aquakem.

Como se pode comprovar não há relação direta entre a cor da amostra e os resultados obtidos pelo método do Aquakem. Igualmente se verifica que não há relação entre a diferença relativa entre os dois métodos e a cor da amostra.

## 5.1.2 Quantificação

### 5.1.2.1 Curva de calibração

#### Gama de trabalho

Com base no histórico de resultados analíticos produzidos no laboratório dos SMAS de Sintra entre 9 a 90 mg/L, testou-se uma gama de trabalho inicial, entre 5 e 100 mg/L, que foi analisada em condições de repetibilidade intermédia.

Analisou-se em condições de repetibilidade o padrão superior e o padrão inferior da reta de calibração.

*Tabela 3 - Avaliação da gama de trabalho em condições de repetibilidade*

<b>Data</b>	<b>Padrão 5 mg/L (Abs)</b>	<b>Padrão 100 mg/L (Abs)</b>
30-06-2014	0,022	0,499
30-06-2014	0,022	0,500
30-06-2014	0,022	0,497
30-06-2014	0,021	0,498
30-06-2014	0,021	0,495
30-06-2014	0,021	0,499
30-06-2014	0,021	0,499
30-06-2014	0,021	0,499
30-06-2014	0,021	0,500
30-06-2014	0,022	0,496
<b>Média</b>	0,021	0,498
<b>Desvio padrão</b>	0,001	0,002
<b>CV (%)</b>	2,413	0,339

A avaliação do desvio padrão e do coeficiente de variação de cada padrão permitiu concluir que ambos mantinham resultados estáveis, com coeficientes de variação abaixo de 3%.

A partir destes valores foi efetuado o teste de homogeneidade de variâncias.

Apesar do valor calculado ser superior ao valor tabelado de  $F$  para 99% de confiança, aceita-se que a gama de trabalho está bem estabelecida, devido à variância mínima dos dois padrões.

Tabela 4 - Avaliação da gama de trabalho em condições de repetibilidade intermédia

	Padrão 5 mg/L	Padrão 100 mg/L
$S_1$ e $S_2$	0,0005	0,0017
Variância de $S_1$ e $S_2$	$3 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-6}$
Nº de valores	10	10
GL	9	9
$F_{\text{calc}} (S_1^2/S_2^2)$	10,667	
$F_{(9,9,99\%)}$	5,35	

### Linearidade

A avaliação da linearidade foi feita recorrendo ao modelo elaborado “calibração linear”, para a avaliação de ajuste de 1ª ordem e também de 2ª ordem. Nesta folha foram introduzidos os valores de concentração e de absorvância da reta obtida no dia 27-06-2014, e os dois ajustes foram comparados. Os valores obtidos nos coeficientes  $a$  e  $b$  e coeficiente de determinação,  $r^2$ , permitiu a validação do *software* do ajuste linear. Visualmente obtém-se uma reta perfeita no ajuste de 1ª ordem, com um coeficiente de correlação  $r=0,9999$ , (a linearidade é considerada aceitável para  $r>0,995$ ). O ajuste não linear, com uma curva quase inexistente, consegue valores idênticos, como pode ser comprovado visualmente e pelos coeficientes dos ajustes:  $a \sim 0,004$ ,  $b \sim 0,0051$ , com  $c = -3 \times 10^{-7}$ .

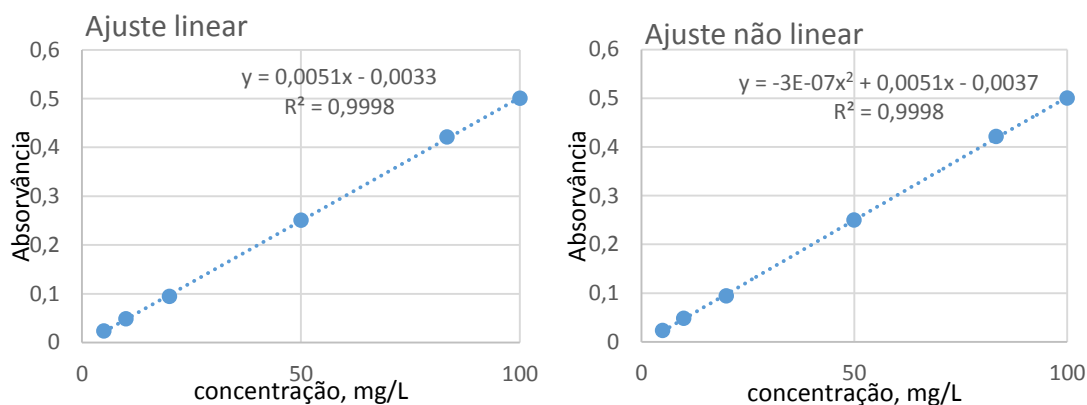


Figura 24 Comparação da calibração com ajuste linear ou polinomial de 2ª ordem

De acordo com o exemplo da norma ISO 8466-1, quando os valores de  $S_{y/x}$  e  $S_y$  são muito próximos, como é o caso com 0,0025 e 0,0029, não há necessidade de realizar o teste de PG e considera-se que há linearidade na gama de trabalho. Desta forma o método fica com ajuste linear.

### Intervalo de confiança

Ainda com base no modelo de calibração linear elaborado, calculou-se o intervalo de confiança para a calibração com ajuste de 1ª ordem.

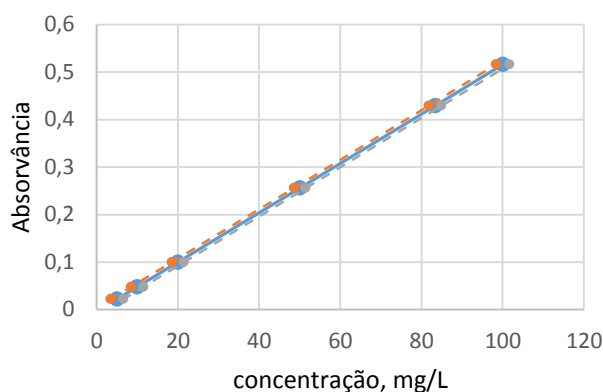


Figura 25 - Intervalo de confiança, com ajuste linear

As bandas de dispersão têm uma largura mínima, que reflete a precisão do método.

Para uma amostra desconhecida o resultado será dado por:

$$IC = \frac{(Abs - 0,0033)}{0,0051} \pm \frac{2,78 \times 0,0025}{0,0051} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{1} + \left(\frac{(Abs - 0,2284)^2}{0,051^2 \times 7968}\right)}$$

### 5.1.2.2 Limiares analíticos

O limite de detecção (Ld) pode ser determinado em cada reta, de acordo com a eq. 2.42. No dia 30-06-2014 obteve-se branco de 0,989 mg/L, com uma reta com  $S_{y/x}$  0,00282= e  $b=0,00506$ . Desta forma o Ld é dado por:

$$Ld = \frac{3,3 \times 0,00282}{0,00506} = 1,85$$

O histórico dos brancos obtidos ao longo do tempo oferece um valor mais robusto para a determinação do Ld.

Tabela 5 - Valores de ensaios de Branco

Data	Branco (mg/L)	Branco (Abs)
30-06-2015	0,989	0,002
04-07-2014	0,826	0,001
11-07-2014	0,183	0,002
15-07-2014	1,282	0,002
22-07-2014	1,601	0,001
25-07-2014	1,459	0,001
31-07-2014	1,598	0,002
1-08-2014	1,743	0,002
04-08-2014	1,366	0,002
08-08-2014	1,477	0,002
<b>Média</b>	<b>1,252</b>	
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,445</b>	

Obteve-se um valor de 2,74 mg/L para o  $L_d$ , com os valores da tabela 5.2.4, pela eq. 2.41.

$$L_d = 1,25 + 3,33 \times 0,445 = 2,74 \text{ mg/L}$$

O Limite de quantificação ( $L_q$ ) pode ser calculado através da análise de brancos, tal como o limite de deteção. Pelo histórico de valores de branco, o  $L_q$  seria 5,7mg/L (eq. 2.43). É no entanto aceite que se pode considerar o menor padrão da reta de calibração como o limite de quantificação do método. O padrão de 5 mg/L foi testado com sucesso com coeficiente de variação, CV, e erro relativo, Er, inferiores a 10%.

*Tabela 6 - Avaliação do padrão de concentração 5 mg/L, em condições de rotina*

<b>Data</b>	<b>Padrão 5 (mg/L)</b>
30-06-2014	4,89
04-07-2014	5,02
15-07-2014	5,06
22-07-2014	5,30
25-07-2014	5,18
31-07-2014	5,46
04-08-2014	5,07
08-08-2014	5,17
29-09-2014	4,56
23-10-2014	4,87
<b>Média</b>	<b>5,06</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,24</b>
<b>CV (%)</b>	<b>4,68</b>
<b>Er (%)</b>	<b>1,16</b>

### 5.1.2.3 Sensibilidade

Neste método a curva de calibração tem um modelo linear, pelo que a sua sensibilidade é estável ao longo de toda a gama de trabalho e é igual ao declive da curva de calibração.

O histórico do declive das retas de calibração obtidas na fase de validação permitiu definir o critério de aceitação das mesmas, tal como a periodicidade da sua elaboração.

O declive mantém-se muito estável e é aceitável desde que se encontre no intervalo de  $0,00523 \pm 0,00037$ .

$$\text{Intervalo Declive} = \text{média} \pm 2 \times \text{desvio padrão}$$

Este intervalo garante que os resultados obtidos são equivalentes, mesmo que obtidos por retas diferentes.

*Tabela 7 - Declive das retas de calibração de sulfatos*

<b>Data</b>	<b>Declive</b>
27-06-2014	0,00520
30-06-2014	0,00506
04-07-2014	0,00497
11-07-2014	0,00533
15-07-2014	0,00529
22-07-2014	0,00550
25-07-2014	0,00544
31-07-2014	0,00519
01-08-2014	0,00519
04-08-2014	0,00549
08-08-2014	0,00552
29-09-2014	0,00550
23-10-2014	0,00505
<b>Média</b>	<b>0,00523</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,000185</b>

### 5.1.3 Precisão

Não se efetuou estudo de repetibilidade, por não ser essencial.

Para avaliação da precisão do método efetuou-se um estudo de precisão intermédia, com os resultados apresentados na Tabela 8.

*Tabela 8 - Leitura dos padrões de controlo, em condições de precisão intermédia, e avaliação*

<b>Data</b>	<b>PC5 (mg/L)</b>	<b>PC20 (mg/L)</b>	<b>PC100 (mg/L)</b>
30-06-2014	4,89	18,73	98,43
30-06-2014	4,85	18,80	98,47
04-07-2014	5,02	20,15	101,62
04-07-2014	5,08	20,26	101,97
15-07-2014	5,06	18,93	97,34
22-07-2014	5,30	18,11	94,59
25-07-2014	5,18	18,35	96,10
31-07-2014	5,46	19,07	100,15
01-08-2014	5,60	19,15	100,62
04-08-2014	5,07	18,11	94,89
<b>Média</b>	<b>5,151</b>	<b>18,965</b>	<b>98,419</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,225</b>	<b>0,710</b>	<b>2,537</b>
<b>CV (%)</b>	<b>4,37</b>	<b>3,74</b>	<b>2,58</b>
<b>Er (%)</b>	<b>3,01</b>	<b>-5,18</b>	<b>-1,58</b>

Os três padrões analisados apresentaram valores de coeficiente de variação e de erro relativo inferiores ao critério de aceitação de 10%, e a precisão intermédia foi considerada aceitável.

Não foi feito estudo da reprodutibilidade do método porque apenas se pretendia o seu uso como método interno.

### 5.1.4 Exatidão:

#### Participação em Ensaio Interlaboratoriais

O laboratório participou em cinco ensaios interlaboratoriais de aptidão, o EAA da Relacre, para águas naturais e de consumo, e o ECI da Relacre, para águas residuais. Uma das participações não teve o valor quantificável. O módulo do valor de Z-score calculado pela eq. 2.54 e habitualmente determinado pela entidade fornecedora, é considerado satisfatório se for inferior a 2, insatisfatório se >3 e questionável entre estes valores.

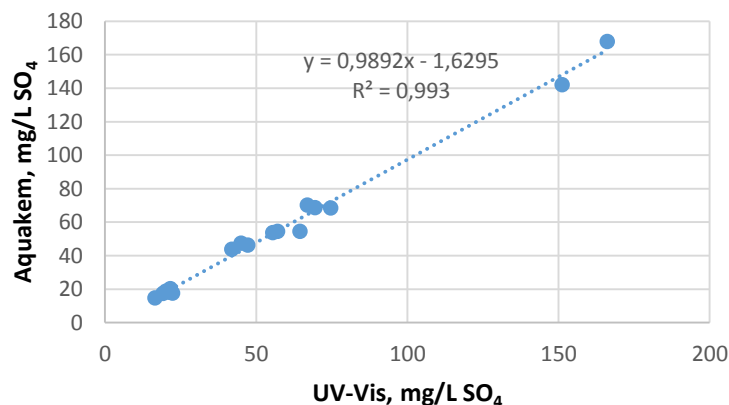
*Tabela 9 - Participações interlaboratoriais na análise de Sulfatos no Aquakem*

Data	Ensaio	Resultado (meq/L)	Valor alvo (meq/L)	Z-score
Mai 13	EAA	<4	0,9	2,0
Jul 14	EAA	20,1	19	1,1
Out 14	ECI	62	58	0,8
Mai 15	ECI	27,8	28	-0,1
Mai 15	EAA	71,2	73	-0,6
<b>Média</b>				<b>0,6</b>

Apesar dos resultados obtidos ainda serem poucos pode-se afirmar que o método é exato, com a análise de z-score sempre satisfatória.

#### Comparação métodos

O método do Aquakem foi comparado com o método do espectrofotometro UV-Vis para a determinação de sulfatos. É um método acreditado no laboratório dos SMAS de Sintra há vários anos, pelo que houve facilidade na comparação de valores.



*Figura 26 - Comparação de métodos por regressão linear*

Várias amostras reais foram analisadas em simultâneo pelos dois métodos, com os resultados apresentados na Tabela 10.

*Tabela 10 - Resultados de Sulfatos obtidos pelo método UV-Vis e pelo método de Aquakem*

Data	Amostra	UV/vis (mg/L)	Aquakem (mg/L)
30-06-2014	1881	16,57	14,75
30-06-2014	1882	22,37	17,56
04-07-2014	1917	21,58	18,58
04-07-2014	1948	21,24	18,20
04-07-2014	1919	20,11	18,62
04-07-2014	1928	19,20	17,44
04-07-2014	1934	44,99	47,38
04-07-2014	1940	21,65	20,13
04-07-2014	1937	64,46	54,39
04-08-2014	2287	151,16	142,07
19-11-2014	3483	41,92	43,00
19-11-2014	3486	47,27	46,21
19-11-2014	3497	57,06	54,45
19-11-2014	3500	69,42	68,67
19-11-2014	3503	55,48	53,68
29-11-2014	3579	66,95	70,03
29-11-2014	3581	166,08	167,83
29-11-2014	3585	74,61	68,46

Estes resultados foram tratados na folha de cálculo EXCEL, como regressão linear considerando no eixo do x o método UV-vis, já acreditado, e no eixo do y o método Aquakem. Obteve-se a reta da Figura 26 e os valores da Tabela 11.

*Tabela 11 - Relação de resultados de Sulfatos obtidos pelo método UV-Vis e pelo método Aquakem*

<i>Estatística de regressão</i>			
	Quadrado de R	0,992995	
	Observações	18	
<i>ANOVA</i>			
	<i>Coefficientes</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Intercetar	-1,6295	-4,65053	1,391526
Variável X 1	0,989185	0,945154	1,033215

O coeficiente de correlação é superior a 0,99, o intervalo de confiança da ordenada na origem compreende o valor 0 e o intervalo de confiança do declive compreende o valor 1. Conclui-se que os dois métodos não são significativamente diferentes.

#### Ensaio de recuperação

Na Tabela 1 com resultados de ensaios de recuperação sobre amostras reais, pode-se constatar que a recuperação está próxima de 100%. Pelo gráfico da Figura 27 verifica-se que os

ensaios de recuperação seguem uma distribuição normal, com a maioria entre 95e 100%, e sempre dentro do intervalo de 85 a 115%. Embora estes ensaios de recuperação não incluam valores junto ao limite de quantificação, nem junto ao limite superior da reta, pode-se concluir que o método é exato.

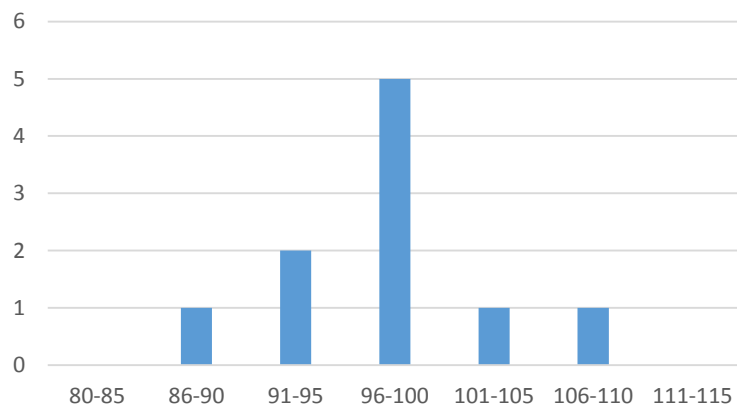


Figura 27 - Frequência dos ensaios de recuperação de sulfatos

### 5.1.5 Incertezas

#### Incerteza calculada pelo Step by Step

Para o cálculo da incerteza seguindo o modelo Step by Step foram seguidas de perto as indicações do Guia Eurachem (2012).

Os passos envolvidos na determinação dos sulfatos são:

1. Seleção da solução padrão comercial,
2. Preparação da solução padrão mãe, por diluição da solução padrão comercial,
3. Construção da reta de calibração e interpolação do valor de absorvância.

Os passos 1. e 2. são realizados pelo operador e todo o restante processo de preparação, construção da reta de calibração e interpolação do valor da amostra é realizado internamente pelo equipamento Aquakem.

Na análise das componentes de incerteza a considerar ficaremos assim reduzidos às componentes mostradas na Figura 28.

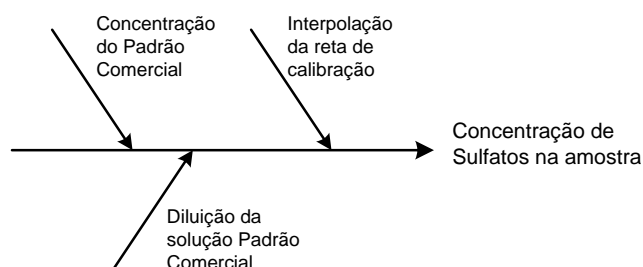


Figura 28 - Componentes de incerteza na análise de sulfatos

Cada componente de incerteza foi quantificada com base nos valores fornecidos (concentração do Padrão Comercial) ou através dos erros especificados pelos fabricantes da loiça de vidro analítica utilizada. Para o cálculo dos valores da incerteza padrão associada à

operações analíticas considerou-se sempre que aos erros estava associada uma distribuição retangular (cenário mais desfavorável).

O valor final da incerteza resultante deste processo foi obtido pela construção de uma folha de cálculo que inclui as diversas componentes de incerteza e calcula a incerteza padrão e a incerteza expandida.

Com a reta de calibração considerada, e nas condições especificadas, (Figura 12 e Figura 13) uma amostra com a absorvância a meio da reta de calibração teria uma incerteza de 2%.

#### Incerteza estimada pelo OGC007

De acordo com o OGC007 a incerteza foi calculada por dados do controlo de qualidade interno, com um componente associado à precisão e outro associado à exatidão.

A precisão intermédia foi calculada a partir de duplicados de diversas amostras reais.

A exatidão foi calculada através de ensaios de recuperação do padrão de 20 mg/L em amostras reais. Os dados usados foram os da Tabela 13.

A incerteza combinada segue a fórmula:

$$u_{comb} = \sqrt{precisão^2 + exactidão^2} \quad (\text{Eq. 5.1.1})$$

Desta forma na gama de trabalho próxima ao Lq (5 a 20 mg/L), considerando o critério de aceitação de duplicados de 15% junto ao limite de quantificação, a incerteza combinada é majorada para:

$$u_{comb} = \sqrt{\left(\frac{0,15}{\sqrt{3}}\right)^2 + (0,0072)^2} = 0,0866$$

Com k=2, a incerteza expandida seria 17,3%.

Para a gama de trabalho superior a 20 mg/L, considerando um critério de aceitação de 10% para duplicados, obtém-se a incerteza majorada:

$$u_{comb} = \sqrt{\left(\frac{0,10}{\sqrt{3}}\right)^2 + (0,0072)^2} = 0,058$$

Com k=2, a incerteza expandida seria 11,6%.

Tabela 12 - Precisão intermédia estimada a partir de replicados de diversas amostras

Data	Ensaio1 (mg/L)	Ensaio2 (mg/L)	Média	Diferença	Diferença /média
30-06-2014	14,75	14,75	14,75	0,00	0,000
30-06-2014	17,56	17,69	17,62	0,13	0,008
04-07-2014	18,53	18,63	18,58	0,10	0,006
04-07-2014	18,22	18,19	18,20	0,02	0,001
04-07-2014	18,59	18,64	18,62	0,05	0,003
04-07-2014	17,46	17,42	17,44	0,04	0,002
04-07-2014	47,39	47,37	47,38	0,02	0,004
04-07-2014	20,11	20,15	20,13	0,04	0,002
04-07-2014	18,77	18,79	18,78	0,02	0,001
04-07-2014	19,69	19,66	19,67	0,04	0,002
04-07-2014	54,40	54,38	54,39	0,02	0,000
04-08-2014	71,15	70,93	71,03	0,22	0,003
08-08-2014	72,99	72,90	72,95	0,09	0,001
29-09-2014	13,93	13,99	13,96	0,06	0,004
23-10-2014	61,02	60,57	60,54	0,16	0,003
23-10-2014	62,18	61,85	62,01	0,32	0,005
30-10-2014	48,50	48,57	48,53	0,07	0,001
30-10-2014	18,26	18,49	18,37	0,23	0,012
<b>Amplitude média relativa</b>	<b>0,0023</b>				
<b>S' precisão</b>	<b>0,0020</b>				

Tabela 13 - Exatidão estimada a partir de ensaios de recuperação

Data	C amostra (mg/L)	V amostra (mL)	V total (mL)	C ER (mg/L)	P Rec (mg/L)	Recup. (%)
30-06-2014	14,75	19	20	33,94	19,92	99,6
30-06-2014	17,62	19	20	36,82	20,08	100,4
04-07-2014	18,58	19	20	38,26	20,61	103,1
04-07-2014	17,83	19	20	38,01	21,06	105,3
04-07-2014	17,44	19	20	37,85	21,28	106,4
04-07-2014	47,38	19	20	64,96	19,96	99,8
04-07-2014	20,13	19	20	39,13	20,01	100,0
04-08-2014	71,04	50	100	90,84	19,80	99,0
08-08-2014	15,88	49	50	34,22	18,61	93,3
23-10-2014	60,94	49	50	79,09	19,38	106,0
30-10-2014	48,53	49	50	68,51	20,94	104,7
19-11-2014	46,21	49	50	66,01	20,72	103,6
<b>C obs</b>	<b>20,19</b>					
<b>Rm</b>	<b>1,0096</b>					
<b>Sobs</b>	<b>0,5374</b>					
<b>S<sup>2</sup>obs</b>	<b>0,2888</b>					
<b>C<sup>2</sup> obs</b>	<b>407,69</b>					
<b>n</b>	<b>12</b>					
<b>(S<sup>2</sup>obs/(n C<sup>2</sup> obs))</b>	<b>5,06E-05</b>					
<b>v( S<sup>2</sup>obs/(n C<sup>2</sup> obs))</b>	<b>0,007114</b>					
<b>u(Rm)</b>	<b>0,007182</b>					

### Incerteza estimada pela ISO 11352

A incerteza foi calculada com o modelo descrito no ponto 4.4.

A precisão foi calculada a partir de padrões de controlo (Tabela 8) e de duplicados de diversas amostras reais (Tabela 12).

A exatidão foi calculada através de ensaios interlaboratoriais, apesar de apenas 4 terem valor quantificável (Tabela 9). Deverá ser recalculada após mais participações em ensaios interlaboratoriais.

Obteve-se um valor de incerteza expandida de 11,4%.

## 5.2. Análise de Alcalinidade

O método foi implementado na gama de 15 a 100 mg/L para águas naturais doces e águas de consumo humano. A leitura foi feita a 600 nm. A configuração do método no Aquakem pode ser consultada nos anexos.

### 5.2.1 Seletividade

A Seletividade do método pode ser avaliada com base nos ensaios de recuperação que foram feitos em diferentes amostras reais. Com concentrações ao longo da gama de trabalho, todas as recuperações se mantêm dentro do intervalo de 80-120%, como pode ser confirmado na Tabela 14, considerado aceitável em termos de seletividade. O método foi implementado com amostras de águas naturais e águas de consumo humano.

A fórmula usada na recuperação foi a descrita na equação 5.1.1.

*Tabela 14 - Ensaios de recuperação com amostras reais, com o padrão de 30 mg/L*

Data	Amostra	C <sub>amostra</sub> (mg/L)	V <sub>amostra</sub> (mL)	V <sub>total</sub> (mL)	C <sub>ER</sub> (mg/L)	Recup. (%)
30-06-2014	1881	36,95	97	100	68,91	110,2
30-06-2014	1882	59,03	97	100	88,21	103,8
01-07-2014	1917	35,23	97	100	62,97	96,0
01-07-2014	1918	36,01	97	100	62,89	93,2
01-07-2014	1937	73,25	97	100	99,94	96,3
01-07-2014	1940	58,35	97	100	85,93	97,8
01-07-2014	DC1	34,23	97	100	60,32	90,4
01-07-2014	DC2	34,93	97	100	63,66	99,3
05-08-2014	2294	35,08	97	100	61,74	92,4
05-08-2014	2295	32,40	97	100	60,86	98,1
<b>Média</b>						<b>97,8</b>

## 5.2.2 Quantificação

### 5.2.2.1 Curva de calibração

#### Gama de trabalho

Com base no histórico de resultados analíticos produzidos no laboratório dos SMAS de Sintra propôs-se uma gama de trabalho inicial, entre 15 e 100 mg/L, que foi analisada em condições de repetibilidade intermédia.

Analisou-se em 10 dias diferentes, com retas diferentes, o padrão superior e o padrão inferior da reta de calibração.

*Tabela 15 - Teste da gama de trabalho em condições de precisão intermédia*

Data	Padrão 15 mg/L	Padrão 100 mg/L
	(Abs)	(Abs)
26-06-2014	0,060	0,214
27-6-2014	0,061	0,214
27-06-2014	0,061	0,217
30-06-2014	0,061	0,216
30-06-2014	0,061	0,219
01-07-2014	0,062	0,220
01-07-2014	0,063	0,216
03-07-2014	0,061	0,217
04-07-2014	0,061	0,217
15-07-2014	0,063	0,218
<b>Média</b>	<b>0,061</b>	<b>0,217</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,001</b>	<b>0,002</b>
<b>CV</b>	<b>1,573</b>	<b>0,891</b>

A avaliação do desvio padrão e do coeficiente de variação de cada padrão permitiu concluir que ambos mantinham resultados estáveis, com coeficientes de variação abaixo de 2%, como se pode ver na Tabela 15.

A partir destes valores foi efetuado o teste de homogeneidade de variâncias, expresso na Tabela 16.

*Tabela 16 - Avaliação da gama de trabalho em condições de repetibilidade intermédia*

	Padrão 15 mg/L	Padrão 100 mg/L
$S_1$ e $S_2$	0,0010	0,214
Variância de $S_1$ e $S_2$	$0,9 \times 10^6$	$0,4 \times 10^5$
Nº de valores	10	10
GL	9	9
$F_{\text{calc}} (S_1^2/S_2^2)$	4,000	
$F_{(9,9,99\%)}$	5,35	

Como o valor de F calculado é inferior ao valor tabelado de F para 99% de confiança, conclui-se que a gama de trabalho está bem estabelecida.

### Linearidade

A avaliação da linearidade foi feita recorrendo ao modelo elaborado “calibração linear”, para a avaliação de ajuste de 1ª ordem e também de 2ª ordem. Nesta folha foram introduzidos os valores de concentração e de absorvância da reta obtida no dia 01-07-2014, e os dois ajustes foram comparados. Os valores obtidos nos coeficientes a e b e coeficiente de determinação,  $r^2$ , permitiu a validação do *software* do ajuste linear. Visualmente obtém-se uma reta no ajuste de 1ª ordem, com um bom coeficiente de correlação  $r=0,9990$ , (a linearidade é considerada aceitável para  $r>0,995$ ). O ajuste não linear, com uma curva ligeiramente positiva, consegue valores um pouco mais aproximados do estimado, mas os dois ajustes estão muito próximos, como pode ser comprovado visualmente e pelos coeficientes dos ajustes:  $a\sim 0,04$ ,  $b\sim 0,0016$ , com  $c=3\times 10^{-6}$ .

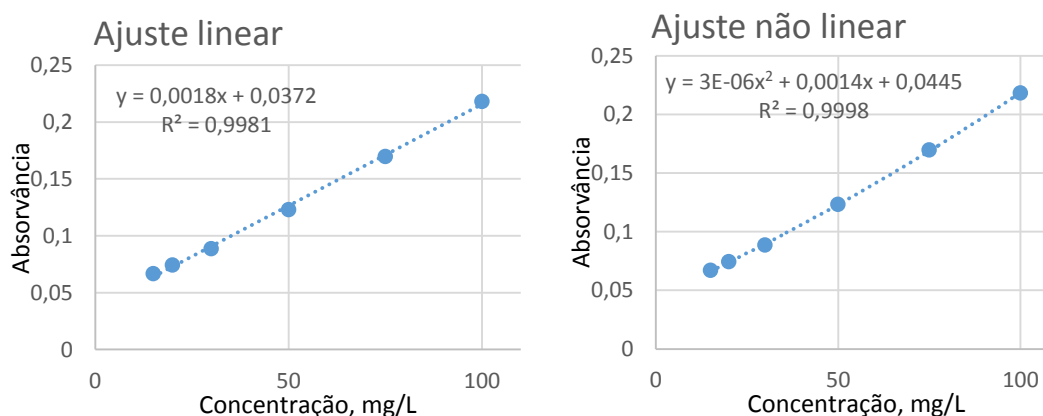


Figura 29 - Comparação da calibração com ajuste linear ou polinomial de 2ª ordem

O teste de PG efetuado indica não haver linearidade na gama de trabalho escolhida, mas a situação deve-se ao desvio do ajuste de 2ª ordem ser muito pequeno ( $<1\times 10^{-3}$ ), o que faz o valor de PG ser muito elevado. Inclusive no exemplo da norma ISO 8466-1, que apresenta valores muito próximos de  $S_y/x$  e  $S_y$ , dá indicação que não há linearidade. Desta forma aceita-se que o método fica com ajuste de 1ª ordem.

### Intervalo de confiança

Ainda com base no modelo de calibração linear elaborado, calculou-se o intervalo de confiança para a calibração com ajuste de 1ª ordem.

As bandas de dispersão têm uma largura aceitável, mas podem tornar-se consideravelmente mais estreitas se o ensaio for feito em duplicado.

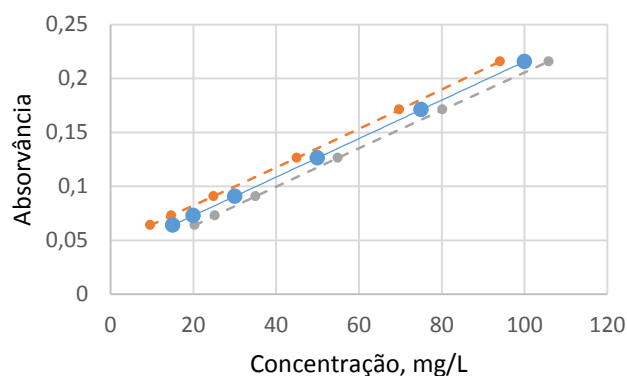


Figura 30 - Intervalo de confiança, com ajuste linear

Para uma amostra desconhecida o resultado será dado por:

$$IC = \frac{(Abs - 0,037)}{0,0018} \pm \frac{2,78 \times 0,003}{0,0018} \sqrt{\frac{1}{5} + 1 + \left(\frac{(Abs - 0,1234)^2}{0,018^2 \times 5633}\right)}$$

### 5.2.2.2 Limiares analíticos

O limite de detecção (Ld) pode ser determinado em cada reta, de acordo com a eq. 2.42. No dia 26-06-2014 obteve-se branco de 3,547 mg/L, com uma reta com  $S_{y/x} = 0,00365$  e  $b=0,0018$ . Desta forma o Lq é dado por:

$$Lq = \frac{3,3 \times 0,00365}{0,0018} = 6,75$$

$$Ld = 2,988 + 3,33 \times 0,742 = 5,46$$

Tabela 17 - Valores de ensaios de Branco e avaliação

Data	Branco (mg/L)	Branco (Abs)
27-06-2014	2,693	0,039
27-06-2014	2,304	0,038
30-06-2014	3,507	0,040
01-07-2014	1,876	0,041
03-07-2014	1,629	0,038
04-07-2014	3,112	0,039
11-07-2014	3,407	0,042
15-07-2014	3,182	0,041
18-07-2014	3,327	0,041
05-08-2014	3,721	0,040
29-09-2014	4,118	0,041
<b>Média</b>	<b>2,988</b>	
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,742</b>	

O histórico dos brancos obtidos ao longo do tempo oferece um valor mais robusto para a determinação do Lq.

Obteve-se um valor de 5,46 mg/L para o Ld, com os valores da Tabela 17, pela eq. 2.41.

*Tabela 18 - Avaliação do padrão de concentração 15 mg/L, em condições de repetibilidade*

Data	Padrão (mg/L)
30-06-2014	14,68
30-06-2014	14,66
30-06-2014	14,37
30-06-2014	15,20
30-06-2014	15,03
30-06-2014	15,07
30-06-2014	15,03
30-06-2014	14,60
30-06-2014	15,31
30-06-2014	14,78
<b>Média</b>	<b>14,873</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,299</b>
<b>CV</b>	<b>2,01</b>
<b>Er</b>	<b>-0,80</b>

O Limite de quantificação (Lq) pode ser calculado através da análise de brancos, tal como o limite de detecção. Pelo histórico de valores de branco o Lq seria 10mg/L (eq. 2.43). É no entanto aceite que se pode considerar o menor padrão da reta de calibração como o limite de quantificação do método. Neste caso trata-se do padrão de 15 mg/L que foi testado com sucesso com coeficiente de variação, CV, e erro relativo, Er, inferiores a 10%, em condições de repetibilidade.

*Tabela 19 - Avaliação do padrão de concentração 15 mg/L, em condições de rotina*

Data	Padrão (mg/L)
26-06-2014	15,01
27-06-2014	14,52
27-06-2014	14,74
30-06-2014	14,90
30-06-2014	15,19
01-07-2014	14,18
03-07-2014	14,59
04-07-2014	14,98
15-07-2014	15,03
18-07-2014	15,91
<b>Média</b>	<b>14,851</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,479</b>
<b>CV</b>	<b>3,22</b>
<b>Er</b>	<b>-0,99</b>

A avaliação feita com base nas análises do padrão em condições de precisão intermédia, Tabela 19, continua a apresentar coeficiente de variação e erro relativo inferior a 10%.

### 5.2.2.3 Sensibilidade

Neste método a curva de calibração tem um modelo linear, pelo que a sua sensibilidade é estável ao longo de toda a gama de trabalho e é igual ao declive da curva de calibração.

O histórico do declive das retas de calibração obtidas na fase de validação permitiu definir o critério de aceitação das mesmas, tal como a periodicidade da sua elaboração.

*Tabela 20 - Declive das retas de calibração*

Data	Declive
26-06-2014	0,00183
27-06-2014	0,00184
30-06-2014	0,00185
01-07-2014	0,00178
03-07-2014	0,00183
04-07-2014	0,00185
11-07-2014	0,00183
15-07-2014	0,00183
18-07-2014	0,00183
22-07-2014	0,00182
25-07-2014	0,00187
05-08-2014	0,00195
29-09-2014	0,00189
<b>Média</b>	<b>0,00185</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,000039</b>

O declive mantém-se muito estável e é aceitável desde que se encontre no intervalo de  $0,00185 \pm 0,00008$ .

Este intervalo garante que os resultados obtidos são equivalentes, mesmo que obtidos por retas diferentes. Confirma-se, como exemplo, que uma amostra analisada na reta de menor declive e a mesma amostra analisada na reta de maior declive da tabela acima, tem uma diferença inferior ao critério de aceitação de 10%.

Com a reta de maior declive (0,00195) obtida dia 05-08-2014, uma amostra analisada em duplicado apresentava:

Concentração (mg/L)	Abs
34,522	0,100
35,652	0,102

A mesma amostra analisada na reta de menor declive (0,00178) obtida dia 01-07-2014, pela equação da reta, com  $a=0,03722$  e  $b=0,00178$ , apresentaria os valores de concentração:

$$y = a + bx \quad \Leftrightarrow \quad x = \frac{y-a}{b}$$

Abs	Concentração (mg/L)
0,100	35,270
0,102	36,393

Qualquer dos dois valores testados está dentro do critério de aceitação de 10%, definido inicialmente para duplicados e padrões de controlo.

### 5.2.3 Precisão

Foi efetuado estudo de repetibilidade para o padrão do limite de quantificação, 15 mg/L, e para o padrão mais alto da reta, 100mg/L.

*Tabela 21 - Leitura dos padrões de controlo, em condições de repetibilidade*

Data	PC15 (mg/L)	Data	PC100 (mg/L)
30-06-2014	14,68	15-07-2014	99,43
30-06-2014	14,66	15-07-2014	101,80
30-06-2014	14,37	15-07-2014	100,47
30-06-2014	15,20	15-07-2014	98,53
30-06-2014	15,03	15-07-2014	99,94
30-06-2014	15,07	15-07-2014	100,39
30-06-2014	15,03	15-07-2014	101,02
30-06-2014	14,60	15-07-2014	101,74
30-06-2014	15,31	15-07-2014	99,89
30-06-2014	14,78	15-07-2014	99,66
<b>Média</b>	<b>14,873</b>		<b>100,285</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,299</b>		<b>0,972</b>
<b>CV (%)</b>	<b>2,01</b>		<b>0,97</b>
<b>Er (%)</b>	<b>-0,85</b>		<b>0,28</b>

Para avaliação da precisão do método efetuou-se um estudo de precisão intermédia, com os resultados apresentados na Tabela 22.

Os três padrões analisados apresentaram valores de coeficiente de variação e de erro relativo inferiores ao critério de aceitação de 10%, e a precisão intermédia foi considerada aceitável.

Não foi feito estudo da reprodutibilidade do método porque apenas se pretendia o seu uso como método interno.

*Tabela 22 - Leitura dos padrões de controlo, em condições de precisão intermédia*

<b>Data</b>	<b>PC15 (mg/L)</b>	<b>PC30 (mg/L)</b>	<b>PC100 (mg/L)</b>
26-06-2014	15,01	28,56	99,01
27-06-2014	14,52	27,67	97,89
27-06-2014	14,74	27,09	99,50
30-06-2014	14,90	28,11	98,60
30-06-2014	15,19	27,79	100,07
01-07-2014	14,18	27,78	102,18
03-07-2014	14,59	31,41	97,85
04-07-2014	14,98	28,71	102,89
15-07-2014	15,03	28,79	99,44
18-07-2014	15,91	28,95	100,57
<b>Média</b>	<b>14,851</b>	<b>28,346</b>	<b>99,792</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,479</b>	<b>1,153</b>	<b>1,527</b>
<b>CV (%)</b>	<b>3,22</b>	<b>4,07</b>	<b>1,53</b>
<b>Er (%)</b>	<b>-0,99</b>	<b>-5,51</b>	<b>-0,21</b>

#### **5.2.4 Exatidão:**

##### Participação em Ensaios Interlaboratoriais

O laboratório participou apenas em dois ensaios interlaboratoriais de aptidão, o EAA da Relacre e destes apenas um teve o valor quantificável.

**Tabela 5.2.10** – Participações interlaboratoriais na análise de Alcalinidade no Aquakem

<b>Data</b>	<b>Resultado (meq/L)</b>	<b>Valor alvo (meq/L)</b>	<b>Z-score</b>
Maio 2013	<0,24	0,054	2
Julho 2014	1,14	1,2	-0,6
<b>Média</b>			<b>0,7</b>

Apesar dos resultados obtidos serem poucos pode-se afirmar que o método é exato.

##### Comparação métodos

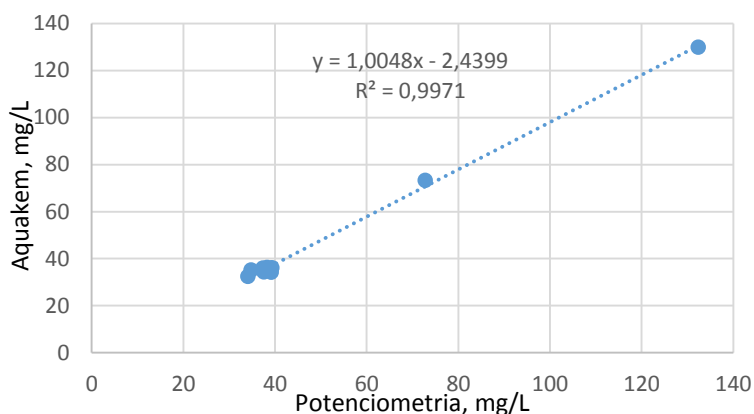
O método do Aquakem foi comparado com o método potenciométrico para a determinação da alcalinidade. É um método já acreditado no laboratório dos SMAS de Sintra há vários anos, pelo que houve facilidade na comparação de valores.

Várias amostras reais foram analisadas em simultâneo pelos dois métodos, com os resultados apresentados na Tabela 23.

**Tabela 23 - Resultados de Alcalinidade obtidos pelo método potenciométrico e pelo método de Aquakem**

Data	Amostra	Potenciometria (mg/L)	Aquakem (mg/L)
01-07-2014	1917	38,16	35,23
01-07-2014	1918	39,31	36,01
01-07-2014	1919	39,17	34,10
01-07-2014	1920	38,27	36,20
01-07-2014	1928	37,36	35,85
01-07-2014	1937	72,76	73,25
01-07-2014	DC1	37,56	34,23
01-07-2014	DC2	37,48	34,93
05-08-2014	2294	34,80	35,09
05-08-2014	2295	34,08	32,40
05-08-2014	2306	132,40	129,80

Estes resultados foram tratados na folha de cálculo EXCEL, como regressão linear considerando no eixo do x o método potenciométrico, já acreditado, e no eixo do y o método Aquakem. Obteve-se a reta da Figura 31 e os valores da Tabela 24.

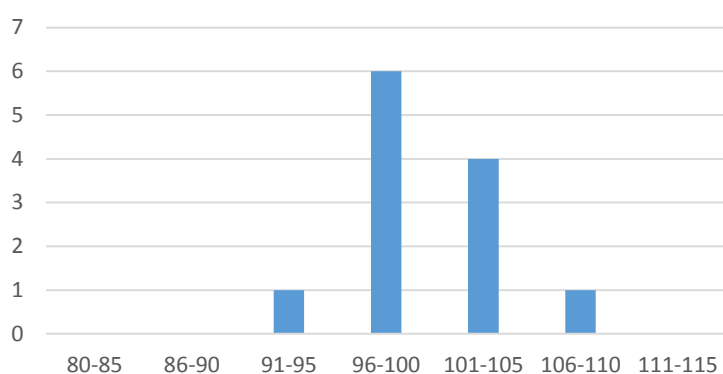
**Figura 31 - Comparação de métodos por regressão linear****Tabela 24 - Relação entre os resultados de Alcalinidade obtidos pelo método potenciométrico e pelo método Aquakem**

Estatística de regressão			
Quadrado de R	0,997122		
Observações	11		
ANOVA			
	Coeficientes	Inferior 95,0%	Superior 95,0%
Intercetar	-2,439943215	-4,749126047	-0,130760383
Variável X 1	1,004764709	0,964063745	1,045465673

O coeficiente de correlação é superior a 0,99, o intervalo de confiança da ordenada na origem não compreende o valor 0 mas está muito próximo, o intervalo de confiança do declive compreende o valor 1. Conclui-se que os dois métodos não são significativamente diferentes.

### Ensaio de recuperação

Na tabela 5.2.1 com resultados de ensaios de recuperação sobre amostras reais, pode-se constatar que a recuperação está próxima de 100%. Pelo gráfico da figura 5.2.4 verifica-se que os ensaios de recuperação seguem uma distribuição aproximadamente normal, com a maioria entre 95e 100%, e sempre dentro do intervalo de 90 a 110%. Embora estes ensaios de recuperação não incluam valores junto ao limite de quantificação, nem junto ao limite superior da reta, pode-se concluir que o método é exato.



*Figura 32 - Frequência dos ensaios de recuperação de Alcalinidade*

### **5.2.5 Incertezas**

#### Incerteza calculada pelo Step by Step

Para o cálculo da incerteza seguindo o modelo Step by Step foram seguidas de perto as indicações do Guia Eurachem (2012).

Os passos envolvidos na determinação da alcalinidade são:

1. Preparação da solução padrão,
2. Preparação da solução padrão mãe, por diluição da solução padrão inicial,
3. Construção da reta de calibração e interpolação do valor de absorvância.

Os passos 1. e 2. são realizados pelo operador e todo o restante processo de preparação, construção da reta de calibração e interpolação do valor da amostra é realizado internamente pelo equipamento Aquakem.

Na análise das componentes de incerteza a considerar ficaremos assim reduzidos às componentes mostradas na Figura 33.

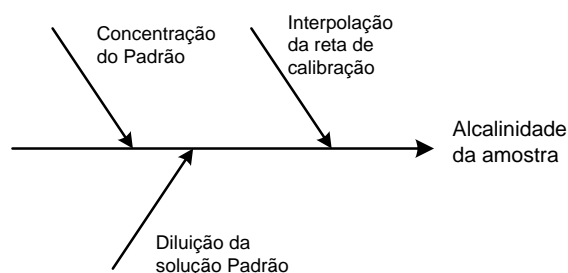


Figura 33 - Componentes de incerteza na análise de alcalinidade

Cada componente de incerteza foi quantificada com base nos valores fornecidos pelos fornecedores de reagente ou através dos erros especificados pelos fabricantes do material de vidro volumétrico utilizado. Para o cálculo dos valores da incerteza padrão associada às operações analíticas considerou-se sempre que aos erros estava associada uma distribuição retangular (cenário mais desfavorável).

O valor final da incerteza resultante deste processo foi obtido pela construção de uma folha de cálculo que inclui as diversas componentes de incerteza e calcula a incerteza padrão e a incerteza expandida. Este cálculo de Step by Step difere do anterior apenas no passo 1, porque se prepara o padrão inicial em vez de ser usado um padrão comercial. Foi por isso contabilizada a pureza do reagente usado, o critério de aceitação da balança analítica usada e também a tolerância e o desvio do material volumétrico usado.

Com a reta de calibração considerada, e nas condições especificadas, (Figura 14 e Figura 15) uma amostra com a absorvância a meio da reta de calibração teria uma incerteza de 7,7%.

#### Incerteza estimada pelo OGC007

De acordo com o OGC007 a incerteza foi calculada por dados do controlo de qualidade interno, com um componente associado à precisão e outro associado à exatidão.

A precisão intermédia foi calculada a partir de padrões de duplicados de diversas amostras reais.

A exatidão foi calculada através de ensaios de recuperação do padrão de 30 mg/L em amostras reais.

A incerteza combinada junta a componente de exatidão com a componente de precisão. Na gama de trabalho próxima ao limite de quantificação (15 a 30 mg/L), com um critério de aceitação de 15%, majora-se a precisão e obtém-se o seguinte valor majorado:

$$u_{comb} = \sqrt{\left(\frac{0,15}{\sqrt{3}}\right)^2 + (0,013)^2} = 0,0866$$

Com  $k=2$ , a incerteza expandida resulta em 17,3%.

Tabela 25 - Precisão intermédia estimada a partir de replicados de diversas amostras

Data	Ensaio1 (mg/L)	Ensaio2 (mg/L)	Média	Diferença	Diferença /média
27-06-2014	33,59	34,15	33,87	0,56	0,017
30-06-2014	36,77	37,14	36,95	0,37	0,010
30-06-2014	58,99	59,07	59,03	0,08	0,001
01-07-2014	49,24	49,68	49,46	0,01	0,009
01-07-2014	34,72	35,75	35,23	0,98	0,028
01-07-2014	34,71	37,30	36,01	2,59	0,072
01-07-2014	34,26	33,95	34,10	0,32	0,009
01-07-2014	35,77	36,65	36,21	0,88	0,024
01-07-2014	35,74	35,95	35,85	0,21	0,006
01-07-2014	83,05	84,96	84,00	1,92	0,023
01-07-2014	72,73	73,77	73,25	1,04	0,014
01-07-2014	33,57	34,89	34,23	1,32	0,039
01-07-2014	34,84	35,02	34,93	0,18	0,005
03-07-2014	55,42	56,48	55,95	1,07	0,019
04-07-2014	37,15	37,00	37,07	0,15	0,004
04-07-2014	59,64	57,07	58,35	2,56	0,044
04-07-2014	84,34	87,52	85,93	3,18	0,037
05-08-2014	34,52	35,65	35,09	1,13	0,032
<b>Amplitude média relativa</b>	<b>0,027</b>			<b>S' precisão</b>	<b>0,024</b>

Tabela 26 - Exatidão estimada a partir de ensaios de recuperação do padrão de 30 mg/L

Data	C amostra (mg/L)	V amostra (mL)	V total (mL)	C ER (mg/L)	P Rec (mg/L)	Recup. (%)
27-06-2014	33,87	97	100	61,11	28,25	94,2
30-06-2014	36,95	97	100	68,91	33,06	110,2
30-06-2014	59,03	97	100	88,21	30,95	103,2
01-07-2014	35,23	97	100	62,97	28,80	96,0
01-07-2014	36,01	97	100	62,89	27,96	93,2
01-07-2014	73,25	97	100	99,94	28,88	96,3
01-07-2014	58,35	97	100	85,93	29,33	97,8
01-07-2014	34,23	97	100	60,32	27,11	90,4
01-07-2014	34,93	97	100	63,66	29,78	99,3
26-06-2014	35,70	97	100	63,61	28,98	96,6
05-08-2014	35,08	97	100	61,74	27,71	92,4
05-08-2014	32,40	97	100	60,86	29,43	98,1
<b>C<sub>obs</sub></b>	<b>29,12</b>		<b>C<sup>2</sup><sub>obs</sub></b>	<b>848,01</b>		
<b>R<sub>m</sub></b>	<b>0,9707</b>					
<b>S<sub>obs</sub></b>	<b>1,597</b>		<b>S<sup>2</sup><sub>obs</sub></b>	<b>2,550</b>		
<b>n</b>	<b>12</b>					
<b>(S<sup>2</sup><sub>obs</sub>/(n C<sup>2</sup><sub>obs</sub>))</b>	<b>0,00019</b>					
<b>v(S<sup>2</sup><sub>obs</sub>/(n C<sup>2</sup><sub>obs</sub>))</b>	<b>0,01371</b>					
<b>u(R<sub>m</sub>)</b>	<b>0,01331</b>					

Para a gama de trabalho superior a 30 mg/L, com critério de aceitação de 10%, fica a precisão majorada e a incerteza combinada obtém o valor de:

$$u_{comb} = \sqrt{\left(\frac{0,10}{\sqrt{3}}\right)^2 + (0,013)^2} = 0,059$$

Com k=2, a incerteza expandida resulta em 11,8%.

#### Incerteza estimada pela ISO 11352

A incerteza foi calculada com o modelo descrito no ponto 4.4.

A precisão foi calculada a partir de padrões de controlo ( Tabela 22) e de duplicados de diversas amostras reais (Tabela 25).

A exatidão foi calculada através de ensaios de recuperação do padrão de 30 mg/L em amostras reais (Tabela 14), por não existirem participações suficientes em ensaios interlaboratoriais.

A incerteza expandida obtida foi de 13,8%.

### **5.3. Análise de Cloretos**

O método foi implementado em duas gamas: de 2 a 20mg/L Cl e de 20 a 100 mg/L Cl, para águas naturais doces, águas de consumo humano e águas residuais. A leitura foi feita a 480 nm. A configuração do método no Aquakem pode ser consultada nos anexos.

#### **5.3.1 Seletividade**

A Seletividade do método pode ser avaliada com base nos ensaios de recuperação que foram feitos em diferentes amostras reais. Com concentrações ao longo das duas gamas de trabalho, todas as recuperações se mantêm dentro do intervalo de 90-110%, como se pode confirmar na Tabela 27, considerado aceitável em termos de seletividade. As recuperações em geral são superiores na gama baixa. O método foi implementado com amostras de águas naturais, águas de consumo humano e águas residuais.

A fórmula usada na recuperação foi a descrita na equação 5.1.1.

#### **5.3.2 Quantificação**

##### **5.3.2.1 Curva de calibração**

##### Gama de trabalho

Com base no histórico de resultados analíticos produzidos no laboratório dos SMAS de Sintra dividiu-se a gama de trabalho em duas, de 2 a 20 mg/L e entre 20 e 100 mg/L, que foram analisadas em condições de repetibilidade. Os resultados obtidos constam da Tabela 28.

A avaliação do desvio padrão e do coeficiente de variação de cada padrão permitiu concluir que mantinham resultados estáveis, nas duas gamas, com coeficientes de variação abaixo de 1%, exceto o limite de quantificação que rondava 2%.

A partir destes valores foram efetuados os testes de homogeneidade de variâncias.

*Tabela 27 - Ensaios de recuperação com amostras reais, com os padrões de 5 e de 20 mg/L.*

Data	Amostra	C <sub>amostra</sub> (mg/L)	V <sub>amostra</sub> (mL)	V <sub>total</sub> (mL)	C <sub>ER</sub> (mg/L)	Recup. (%)
08-07-2014	cons	11,13	95	100	15,61	100,8
08-07-2014	1917	12,17	95	100	16,61	101,1
08-07-2014	1918	12,68	95	100	17,25	104,1
08-07-2014	1919	12,88	95	100	17,38	102,9
08-07-2014	1920	12,24	95	100	16,79	103,3
08-07-2014	1928	12,04	95	100	16,44	100,0
06-08-2014	2295	11,78	95	100	16,09	98,0
29-09-2014	cons	11,38	95	100	16,09	105,7
08-04-2014	968	39,36	16	20	51,16	98,4
08-04-2014	969	44,32	16	20	54,74	96,4
08-04-2014	957-d2	53,03	10	20	72,12	95,5
08-04-2014	958	57,03	16	20	64,96	96,7
08-04-2014	967-d2	51,23	10	20	70,35	95,6
08-04-2014	1934	41,41	49	50	58,65	90,4
08-04-2014	fort	27,27	49	50	45,37	93,2
08-04-2014	2882-d2	67,09	25	50	87,43	101,7
23-10-2014	3103-d2	63,77	25	50	83,17	97,0
<b>Média</b>						<b>98,8</b>

*Tabela 28 - Avaliação da gama de trabalho em condições de precisão intermédia*

Data	Padrão 2 (Abs)	Padrão 20 (Abs)	Data	Padrão 20 (Abs)	Padrão 100 (Abs)
27-03-2014	0,072	0,572	27-03-2014	0,552	1,622
27-03-2014	0,071	0,577	27-03-2014	0,548	1,602
27-03-2014	0,072	0,578	27-03-2014	0,552	1,602
27-03-2014	0,072	0,573	27-03-2014	0,549	1,626
27-03-2014	0,073	0,574	27-03-2014	0,552	1,619
27-03-2014	0,074	0,581	27-03-2014	0,553	1,623
27-03-2014	0,075	0,581	27-03-2014	0,555	1,613
27-03-2014	0,074	0,575	27-03-2014	0,551	1,618
27-03-2014	0,075	0,575	27-03-2014	0,557	1,617
27-03-2014	0,075	0,583	27-03-2014	0,561	1,613
<b>Média</b>	0,073	0,577	<b>Média</b>	0,553	1,616
<b>Des padrão</b>	0,001	0,004	<b>Des padrão</b>	0,004	0,008
<b>CV (%)</b>	2,039	0,651	<b>CV (%)</b>	0,693	0,508

Para a gama baixa, de 2 a 20 mg/L, o valor calculado está acima do valor tabelado, indicando que a gama deveria ser reduzida. Na gama alta, de 20 a 100 mg/L, como o valor calculado é inferior ao valor tabelado de F para 99% de confiança, conclui-se que a gama de trabalho está bem estabelecida.

Tabela 29 - Avaliação da gama de trabalho em condições de repetibilidade intermédia

	Padrão 2 mg/L	Padrão 20 mg/L	Padrão 20 mg/L	Padrão 100 mg/L
$S_1$ e $S_2$	0,0015	0,0038	0,0038	0,0082
Variância de $S_1$ e $S_2$	2,2E-6	1E-5	1,5E-5	7E-5
Nº de valores	10	10	10	10
GL	9	9	9	9
$F_{\text{calc}} (S_1^2/S_2^2)$	6,31		4,60	
$F_{(9,9,99\%)}$	5,35		5,35	

### Linearidade

A avaliação da linearidade foi feita recorrendo ao modelo elaborado “calibração linear”, para a avaliação de ajuste de 1ª ordem e também de 2ª ordem, para as duas gamas de trabalho. Nesta folha foram introduzidos os valores de concentração e de absorvância das retas obtida no dia 02-12-2014, e os dois ajustes foram comparados.

Na gama baixa obtém-se visualmente uma reta no ajuste de 1ª ordem, com coeficiente de correlação  $r=0,996$ , (a linearidade é considerada aceitável para  $r>0,995$ ). O ajuste não linear, com uma curva visível, ligeiramente positiva, consegue valores mais aproximados do estimado.

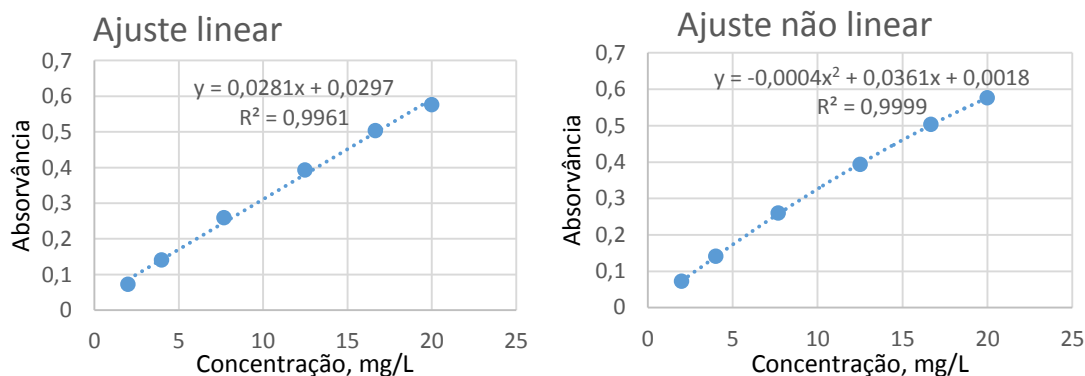


Figura 34 - Comparação da calibração com ajuste linear ou polinomial de 2ª ordem na gama baixa

O teste de PG efetuado indica, por uma grande diferença, não haver linearidade na gama de trabalho escolhida. Desta forma aceita-se que o método fica com ajuste de 2ª ordem.

A gama baixa foi então trabalhada segundo o ajuste polinomial de 2ª ordem, recorrendo ao modelo elaborado “ajuste quadrático”. Os valores obtidos nos coeficientes a, b e c, e coeficiente de determinação,  $r^2$ , permitiu a validação do *software* do ajuste polinomial de 2ª ordem.

Na gama alta obtém-se uma reta no ajuste de 1ª ordem, com coeficiente de correlação  $r=0,994$ , (a linearidade é considerada aceitável para  $r>0,995$ ). O ajuste não linear, com uma curva visível, ligeiramente positiva, consegue valores mais aproximados do estimado.

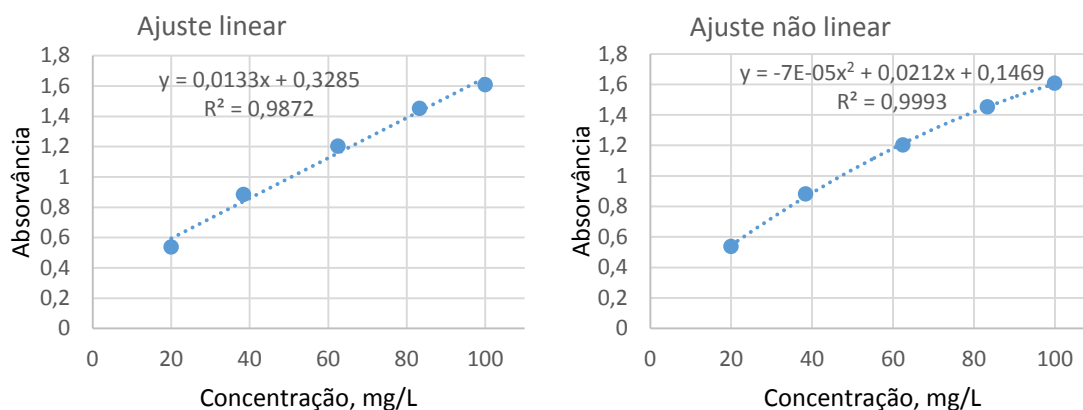


Figura 35 - Comparação da calibração com ajuste linear ou polinomial de 2ª ordem na gama alta

Devido ao coeficiente de correlação ser inferior a 0,995 não é aceitável o ajuste de 1ª ordem para a gama escolhida: o se diminui a gama de trabalho ou o ajuste da calibração é polinomial de 2ª ordem. O teste de PG efetuado confirma, por uma grande diferença, não haver linearidade na gama de trabalho escolhida. Desta forma aceita-se que o método fica com ajuste de 2ª ordem.

A gama alta passou a trabalhar segundo o ajuste polinomial de 2ª ordem, recorrendo ao modelo elaborado “ajuste quadrático”. Os valores obtidos nos coeficientes a, b e c, e coeficiente de determinação,  $r^2$ , permitiu a validação do *software* do ajuste polinomial de 2ª ordem.

### Intervalo de confiança

Com base no modelo de calibração polinomial de 2ª ordem elaborado, calculou-se o intervalo de confiança para a calibração com ajuste quadrático, para a gama baixa.

Na gama baixa as bandas de dispersão têm uma largura mínima, refletindo a precisão do método.

Para uma amostra desconhecida na gama baixa, com a reta analisada, o resultado será dado com um intervalo de confiança:

$$I(\hat{x}) = \frac{0,0194 \times 3,18}{(0,036 + 2\hat{x} \times 0,00037)} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{1} + \frac{(\hat{x} - 10,476)^2 \times 126359 + \left(\hat{x}^2 - \frac{913,2}{6}\right)^2 \times 254,7 - 2(\hat{x} - 10,476) \left(\hat{x}^2 - \frac{913,2}{6}\right) \times 5542,8}{126359 \times 254,7 - (5542,8)^2}}$$

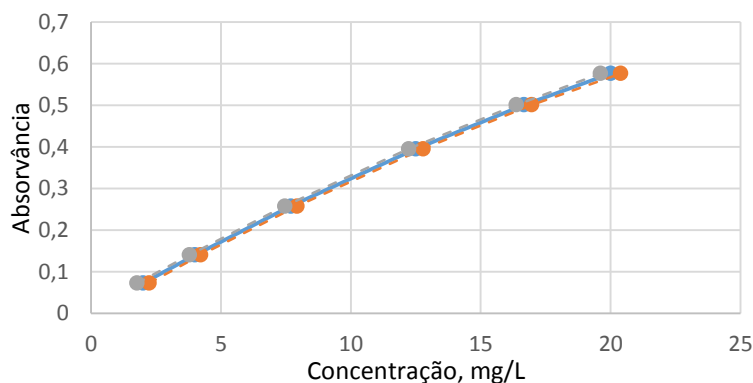


Figura 36 - Intervalo de confiança, com ajuste quadrático, para cloretos na gama baixa

Para a gama alta foi igualmente calculado o intervalo de confiança para a calibração com ajuste quadrático no modelo elaborado.

Na gama alta as bandas de dispersão têm uma largura aceitável, mas podem tornar-se muito mais estreitas se o ensaio for efetuado em duplicado ou triplicado.

Para uma amostra desconhecida na gama alta com a reta analisada, o resultado será dado com um intervalo de confiança:

$$I(\hat{x}) = \frac{0,0162 \times 4,30}{(0,0212 + 2\hat{x} \times -0,000066)} \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{1}{1} + \frac{(\hat{x} - 60,86)^2 62501931 + \left(\hat{x}^2 - \frac{22730}{5}\right)^2 4211 - 2(\hat{x} - 60,86) \left(\hat{x}^2 - \frac{22730}{5}\right) 504416}{62501931 \times 4211 - (504416)^2}}$$

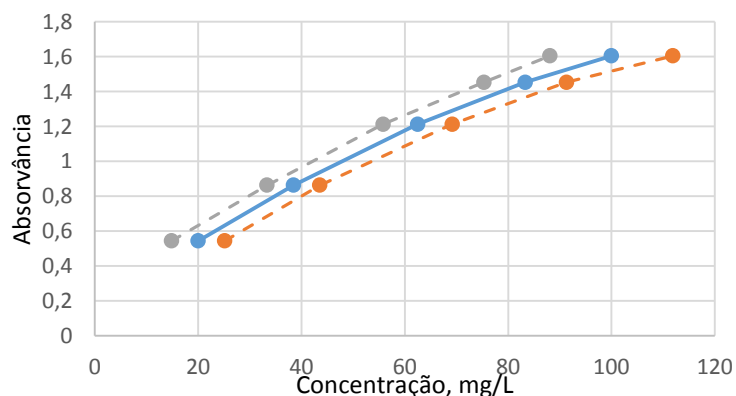


Figura 37 - Intervalo de confiança, com ajuste quadrático, para cloretos na gama alta

### 5.3.2.2 Limiões analíticos

O limite de deteção (Ld) pode ser determinado em cada reta, de acordo com a eq. 2.42. No dia 08-07-2014 obteve-se branco de 0,36 mg/L, com uma curva com  $S_y = 0,0008$  e  $b=0,03637$ . Desta forma o Lq é dado por:

$$Lq = \frac{3,3 \times 0,0008}{0,03637} = 0,007 \text{ mg/L}$$

O histórico dos brancos obtidos ao longo do tempo oferece um valor mais robusto para a determinação do Lq.

*Tabela 30 - Valores de ensaios de Branco*

Data	Branco (mg/L)	Branco (Abs)
08-04-2014	0,43	0,012
05-06-2014	0,37	0,010
03-07-2014	0,35	0,012
08-07-2014	0,36	0,014
11-07-2014	0,35	0,011
15-07-2014	0,40	0,014
22-07-2014	0,35	0,013
25-07-2014	0,36	0,014
31-07-2014	0,31	0,010
01-08-2014	0,34	0,012
06-08-2014	0,38	0,014
29-09-2014	0,40	0,012
<b>Média</b>	0,367	
<b>Desvio padrão</b>	0,031	

Obteve-se um valor de 0,47 mg/L para o Ld, com os valores da tabela 5.2.4, pela eq. 2.41.

$$Ld = 0,367 + 3,33 \times 0,0306 = 0,469$$

*Tabela 31 - Avaliação do padrão de concentração 2 mg/L, em condições de repetibilidade*

Data	Padrão (mg/L)
25-03-2014	2,01
25-03-2014	2,00
25-03-2014	2,03
25-03-2014	2,04
25-03-2014	2,06
25-03-2014	2,08
25-03-2014	2,10
25-03-2014	2,09
25-03-2014	2,12
25-03-2014	2,12
<b>Média</b>	<b>2,07</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,042</b>
<b>CV (%)</b>	<b>2,01</b>
<b>Er (%)</b>	<b>3,25</b>

O Limite de quantificação (Lq) pode ser calculado através da análise de brancos, tal como o limite de detecção. Pelo histórico de valores de branco o Lq seria 0,67mg/L (eq. 2.43). É no entanto aceite que se pode considerar o menor padrão da reta de calibração como o limite de

quantificação do método. Neste caso trata-se do padrão de 2 mg/L que foi testado com sucesso com coeficiente de variação, CV, e erro relativo, Er, inferiores a 10%, em condições de repetibilidade.

Não houve alteração quando a avaliação foi feita com base nas análises do padrão em condições de precisão intermédia.

*Tabela 32- -Avaliação do padrão de concentração 2 mg/L, em condições de rotina*

<b>Data</b>	<b>Padrão (mg/L)</b>
08-04-2014	2,07
05-06-2014	2,03
03-07-2014	2,08
15-07-2014	2,08
18-07-2014	1,97
22-07-2014	2,04
25-07-2014	2,04
31-07-2014	1,97
01-08-2014	1,97
06-08-2014	2,01
<b>Média</b>	<b>2,03</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,042</b>
<b>CV (%)</b>	<b>2,08</b>
<b>Er (%)</b>	<b>1,50</b>

### 5.3.2.3 Sensibilidade

Neste método a curva de calibração tem um modelo polinomial de 2º grau, pelo que a sua sensibilidade não é estável ao longo de toda a gama de trabalho mas pode ser avaliada a estabilidade do coeficiente b da curva de calibração.

*Tabela 33 - Declives das curvas de calibração na gama baixa*

<b>Data</b>	<b>Coefficiente b</b>
08-04-2014	0,03553
05-06-2014	0,03690
03-07-2014	0,03636
04-07-2014	0,03585
08-07-2014	0,03637
11-07-2014	0,03722
15-07-2014	0,03604
18-07-2014	0,03548
22-07-2014	0,03527
25-07-2014	0,03508
31-07-2014	0,03531
01-08-2014	0,03505
06-08-2014	0,03620
<b>Média</b>	<b>0,03590</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,00066</b>

O histórico do coeficiente b das curvas de calibração obtidas, nas duas gamas, na fase de validação permitiu definir o critério de aceitação das mesmas, tal como a periodicidade da sua elaboração.

Na gama baixa o declive mantém-se muito estável e é aceitável desde que se encontre no intervalo de  $0,0359 \pm 0,0013$ .

Na gama alta o declive mantém-se muito estável e é aceitável desde que se encontre no intervalo de  $0,0217 \pm 0,0012$ .

Estes intervalos garantem que os resultados obtidos são equivalentes, mesmo que obtidos por curvas diferentes.

*Tabela 34 - Declives das curvas de calibração na gama alta*

<b>Data</b>	<b>Coeficiente b</b>
08-04-2014	0,02241
05-06-2014	0,02310
03-07-2014	0,02166
04-07-2014	0,02139
11-07-2014	0,02253
15-07-2014	0,02123
18-07-2014	0,02155
22-07-2014	0,02118
25-07-2014	0,02135
31-07-2014	0,02113
01-08-2014	0,02116
29-09-2014	0,02138
<b>Média</b>	0,02167
<b>Desvio padrão</b>	0,00062

### **5.3.3 Precisão**

Na gama baixa foi efetuado estudo de repetibilidade para o padrão do limite de quantificação, 2 mg/L, e para o padrão mais alto da curva, 20 mg/L. Os valores encontram-se na Tabela 35.

Para avaliação da precisão do método na gama baixa efetuou-se um estudo de precisão intermédia, com os resultados apresentados na Tabela 36. Os três padrões analisados apresentaram valores de coeficiente de variação e de erro relativo inferiores ao critério de aceitação de 10%, e a precisão intermédia foi considerada aceitável.

Na gama alta foi efetuado estudo de repetibilidade para o padrão mais baixo, 20 mg/L, e para o padrão mais alto da curva, 100mg/L.

*Tabela 35 - Leitura dos padrões de controlo, em condições de repetibilidade*

Data	PC2 (mg/L)	Data	PC20 (mg/L)
25-03-2014	2,01	27-03-2014	20,03
25-03-2014	2,00	27-03-2014	20,29
25-03-2014	2,03	27-03-2014	20,30
25-03-2014	2,04	27-03-2014	20,07
25-03-2014	2,06	27-03-2014	20,13
25-03-2014	2,08	27-03-2014	20,46
25-03-2014	2,10	27-03-2014	20,47
25-03-2014	2,09	27-03-2014	20,16
25-03-2014	2,12	27-03-2014	20,15
25-03-2014	2,12	27-03-2014	20,57
<b>Média</b>	<b>2,07</b>		<b>20,26</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,042</b>		<b>0,176</b>
<b>CV (%)</b>	<b>2,01</b>		<b>0,87</b>
<b>Er (%)</b>	<b>3,25</b>		<b>1,32</b>

*Tabela 36 - Leitura dos padrões de controlo, em condições de precisão intermédia*

Data	PC2 (mg/L)	PC10 (mg/L)	PC20 (mg/L)
08-04-2014	2,18	9,87	20,11
08-04-2014	2,07	9,95	19,98
05-06-2014	2,03	9,99	20,11
03-07-2014	2,08	9,75	20,45
03-07-2014	2,06	9,87	20,37
15-07-2014	2,08	10,03	20,24
18-07-2014	1,97	10,11	20,12
22-07-2014	2,04	10,02	19,99
25-07-2014	2,04	10,02	19,89
31-07-2014	1,97	10,10	20,22
<b>Média</b>	<b>2,05</b>	<b>9,97</b>	<b>20,15</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,060</b>	<b>0,113</b>	<b>0,176</b>
<b>CV (%)</b>	<b>2,93</b>	<b>1,13</b>	<b>0,87</b>
<b>Er (%)</b>	<b>2,50</b>	<b>-0,29</b>	<b>0,74</b>

Para avaliação da precisão do método na gama alta efetuou-se um estudo de precisão intermédia, com os resultados apresentados na Tabela 38. Os três padrões analisados apresentaram valores de coeficiente de variação e de erro relativo inferiores ao critério de aceitação de 10%, e a precisão intermédia foi considerada aceitável.

Não foi feito estudo da reprodutibilidade do método porque apenas se pretendia o seu uso como método interno.

*Tabela 37 - Leitura dos padrões de controlo, em condições de repetibilidade*

Data	PC20 (mg/L)	Data	PC100 (mg/L)
27-03-2014	20,39	25-03-2014	101,62
27-03-2014	20,19	25-03-2014	98,90
27-03-2014	20,40	25-03-2014	98,86
27-03-2014	20,25	25-03-2014	102,18
27-03-2014	20,38	25-03-2014	101,18
27-03-2014	20,45	25-03-2014	101,73
27-03-2014	20,54	25-03-2014	100,33
27-03-2014	20,32	25-03-2014	101,14
27-03-2014	20,65	25-03-2014	100,87
27-03-2014	20,84	25-03-2014	100,35
<b>Média</b>	<b>20,44</b>		<b>100,72</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,183</b>		<b>1,069</b>
<b>CV (%)</b>	<b>0,90</b>		<b>1,06</b>
<b>Er (%)</b>	<b>2,21</b>		<b>0,72</b>

*Tabela 38 - Leitura dos padrões de controlo, em condições de precisão intermédia*

Data	PC20 (mg/L)	PC60 (mg/L)	PC100 (mg/L)
08-04-2014	20,14	61,03	101,71
08-04-2014	19,78	60,58	100,84
05-06-2014	19,95	59,53	101,66
03-07-2014	20,36	59,63	100,78
03-07-2014	20,29	59,81	101,02
15-07-2014	20,23	60,46	102,94
18-07-2014	19,90	59,88	101,24
22-07-2014	19,68	60,51	01,16
25-07-2014	19,37	59,98	101,67
31-07-2014	19,78	59,99	102,12
<b>Média</b>	<b>19,95</b>	<b>60,14</b>	<b>101,51</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,311</b>	<b>0,481</b>	<b>0,660</b>
<b>CV</b>	<b>1,56</b>	<b>0,80</b>	<b>0,65</b>
<b>Er</b>	<b>-0,26</b>	<b>0,23</b>	<b>1,51</b>

### 5.3.4 Exatidão

#### Participação em Ensaios Interlaboratoriais

O laboratório participou em cinco ensaios interlaboratoriais de aptidão, o EAA da Relacre, para águas naturais e de consumo, o ECI da Relacre, para águas residuais e o Aquacheck da LGC, para águas residuais.

Tabela 39 - Participações interlaboratoriais na análise de Cloretos no Aquakem

Data	Ensaio	Resultado (meq/L)	Valor alvo (meq/L)	Z-score
Mai 13	EAA	11,1	11	0,1
Jul 14	EAA	11,4	11	0,4
Out 14	ECI	127	124	0,4
Abr 15	AQ	481	480	0,03
Mai 15	ECI	73,6	73	0,1
<b>Média</b>				<b>0,21</b>

Apesar dos resultados obtidos serem poucos pode-se afirmar que o método é exato.

### Comparação métodos

O método do Aquakem foi comparado com o método potenciométrico para a determinação de cloretos. É um método já acreditado no laboratório dos SMAS de Sintra há vários anos, pelo que houve facilidade na comparação de valores.

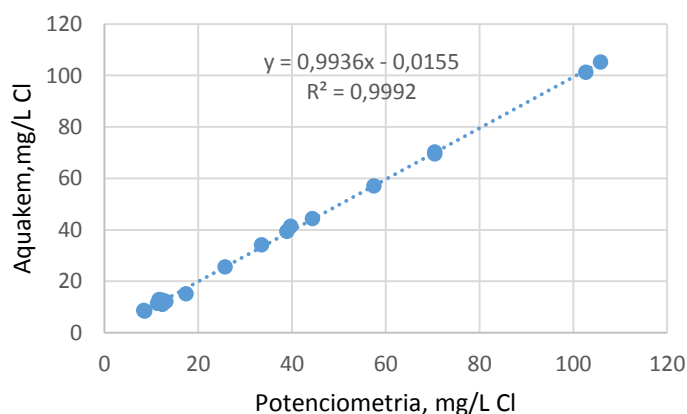


Figura 38 - Comparação de métodos por regressão linear

Várias amostras reais foram analisadas em simultâneo pelos dois métodos, com os resultados apresentados na Tabela 40.

Estes resultados foram tratados na folha de cálculo EXCEL, como regressão linear considerando no eixo do x o método potenciométrico, já acreditado, e no eixo do y o método Aquakem. Obteve-se a reta da Figura 38 e os valores da Tabela 41. O coeficiente de correlação é superior a 0,99, o intervalo de confiança da ordenada na origem compreende o valor 0 e o intervalo de confiança do declive compreende o valor 1. Conclui-se que os dois métodos não são significativamente diferentes.

O coeficiente de correlação é superior a 0,99, o intervalo de confiança da ordenada na origem compreende o valor 0 e o intervalo de confiança do declive compreende o valor 1. Conclui-se que os dois métodos não são significativamente diferentes.

**Tabela 40 - Resultados de Cloretos obtidos pelo método potenciométrico e pelo método de Aquakem**

Data	Amostra	Potenciometria (mg/L)	Aquakem (mg/L)
08-04-2014	956	8,59	8,44
08-04-2014	957	105,83	105,23
08-04-2014	958	57,51	57,03
08-04-2014	967	102,69	101,18
08-04-2014	968	38,93	39,35
08-04-2014	969	44,37	44,32
05-06-2014	1620	8,39	8,73
05-06-2014	1623	12,35	11,06
05-06-2014	1608	70,49	69,52
05-06-2014	1608	70,49	70,31
03-07-2014	1934	39,72	41,41
03-07-2014	1917	12,49	12,17
03-07-2014	1918	12,38	12,68
03-07-2014	1919	11,67	12,88
03-07-2014	1920	12,23	12,23
03-07-2014	1928	12,03	12,04
03-07-2014	1940	11,36	11,38
03-07-2014	DC1	11,95	12,05
03-07-2014	DC2	11,96	12,08
03-07-2014	Fort	25,76	25,59
06-08-2014	2294	12,31	11,38
06-08-2014	2295	12,07	11,78
06-08-2014	2287	17,42	15,12
06-08-2014	2288	13,10	12,17
06-08-2014	2306	33,54	34,21

**Tabela 41 - Relação entre os resultados de Cloretos obtidos pelo método potenciométrico e pelo método Aquakem**

Estatística de regressão			
Quadrado de R	0,999205		
Observações	25		
ANOVA			
	Coefficientes	Inferior 95,0%	Superior 95,0%
Intercetar	-0,01549	-0,52297	0,492
Variável X 1	0,99363	0,981542	1,005717

### Ensaio de recuperação

Na Tabela 27 com resultados de ensaios de recuperação sobre amostras reais, nas duas gamas de trabalho, pode-se constatar que a recuperação está próxima de 100%. Pelo gráfico da Figura 39 verifica-se que os ensaios de recuperação seguem uma distribuição

aproximadamente normal, com a maioria entre 95e 105%, e sempre dentro do intervalo de 85 a 105%. Embora estes ensaios de recuperação não incluam valores junto ao limite de quantificação, nem junto ao limite superior do método, pode-se concluir que este é exato.

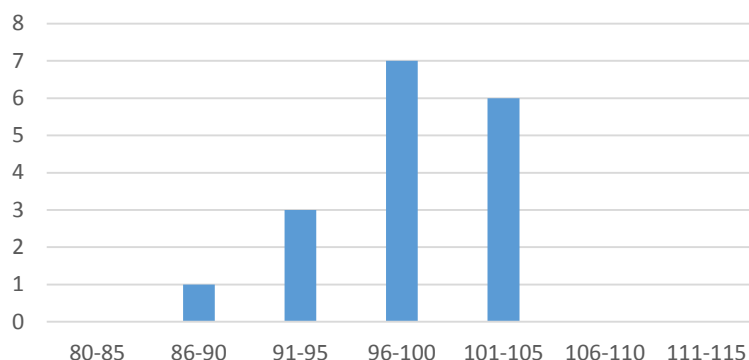


Figura 39 - Frequência dos ensaios de recuperação de Cloretos

### 5.3.5 Incertezas

#### Incerteza calculada pelo Step by Step

Para o cálculo da incerteza seguindo o modelo Step by Step foram seguidas de perto as indicações do Guia Eurachem (2012).

Os passos envolvidos na determinação dos sulfatos são:

1. Seleção da solução padrão comercial,
2. Preparação da solução padrão mãe, por diluição da solução padrão comercial,
3. Construção da curva de calibração e interpolação do valor de absorvância.

Os passos 1. e 2. são realizados pelo operador e todo o restante processo de preparação, construção da reta de calibração e interpolação do valor da amostra é realizado internamente pelo equipamento Aquakem.

Na análise das componentes de incerteza a considerar ficaremos assim reduzidos às componentes mostradas na Figura 40.

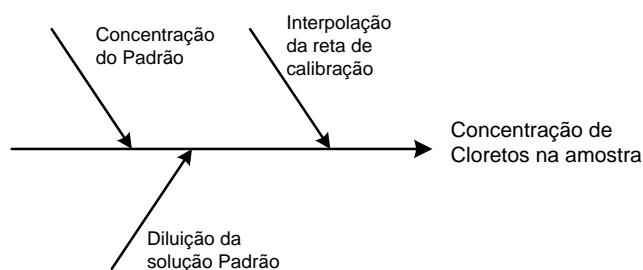


Figura 40 - componentes de incerteza na análise de cloretos

Cada componente de incerteza foi quantificada com base nos valores fornecidos (concentração do Padrão Comercial) ou através dos erros especificados pelos fabricantes da loiça de vidro analítica utilizada. Para o cálculo dos valores da incerteza padrão associada à

operações analíticas considerou-se sempre que aos erros estava associada uma distribuição retangular (cenário mais desfavorável).

O valor final da incerteza resultante deste processo foi obtido pela construção de uma folha de cálculo que inclui as diversas componentes de incerteza e calcula a incerteza padrão e a incerteza expandida. Este modelo de Step by Step difere dos anteriores no passo 3, porque foi considerada a função polinomial de 2º grau para a curva de calibração e a interpolação tem um intervalo de confiança calculado de acordo com função polinomial de 2º grau, em vez da função linear.

Com a curva de calibração considerada, e nas condições especificadas, (Figura 16 e Figura 17) uma amostra com a absorvância a meio da curva de calibração da gama alta teria uma incerteza de 13,3%.

#### Incerteza estimada pelo OGC007

De acordo com o OGC007 a incerteza foi calculada por dados do controlo de qualidade interno, com um componente associado à precisão e outro associado à exatidão.

A precisão intermédia foi calculada a partir de duplicados de diversas amostras reais, nas duas gamas de trabalho.

*Tabela 42 - Precisão intermédia estimada a partir de replicados de diversas amostras, na gama baixa*

<b>Data</b>	<b>Ensaio1 (mg/L)</b>	<b>Ensaio2 (mg/L)</b>	<b>Média</b>	<b>Diferença</b>	<b>Amplitude relativa</b>
08-04-2014	8,45	8,43	8,44	0,02	0,24
05-06-2014	8,75	8,72	8,74	0,03	0,34
03-07-2014	12,14	12,19	12,17	0,05	0,41
03-07-2014	12,67	12,69	12,68	0,02	0,16
03-07-2014	12,81	12,95	12,88	0,14	1,09
03-07-2014	12,29	12,18	12,24	0,11	0,90
03-07-2014	12,03	12,05	12,04	0,02	0,17
03-07-2014	11,37	11,38	11,38	0,01	0,09
03-07-2014	12,03	12,07	12,05	0,04	0,33
03-07-2014	12,08	12,08	12,08	0,00	0,00
03-07-2014	12,25	12,18	12,22	0,07	0,57
<b>Amplitude média relativa</b>	<b>0,390</b>			<b>S´ precisão</b>	<b>0,324</b>

A precisão foi calculada através de ensaios de recuperação do padrão de 2 ou 5 mg/L em amostras reais, na gama baixa.

A precisão foi calculada através de ensaios de recuperação do padrão de 20 ou 60 mg/L em amostras reais, na gama alta.

Tabela 43 - Exatidão estimada a partir de ensaios de recuperação, na gama baixa

Data	C amostra (mg/L)	V amostra (mL)	Padrão (mg/L)	C <sub>ER</sub> (mg/L)	P Rec (mg/L)	Recup. (%)
08-04-2014	8,44	90	2	9,54	1,94	97,2
05-06-2014	8,735	90	2	9,85	1,99	99,4
08-07-2014	12,16	95	5	16,61	5,05	101,1
08-07-2014	12,68	95	5	17,25	5,20	104,1
08-07-2014	12,88	95	5	17,38	5,14	102,9
08-07-2014	12,23	95	5	16,79	5,17	103,3
08-07-2014	12,04	95	5	16,44	5,00	100,0
08-07-2014	12,05	95	5	16,69	5,24	104,9
08-07-2014	12,08	95	5	16,72	5,24	104,9
08-07-2014	11,12	95	5	15,61	5,04	100,8
06-08-2014	11,78	95	5	16,09	4,90	98,0
<b>Média da amplitude relativa do padrão</b>	<b>0,023</b>					
<b>Desvio da amplitude relativa do padrão</b>	<b>0,027</b>					
<b>Media da recuperação (%)</b>	<b>100,93</b>					

Tabela 44 - Precisão intermédia estimada a partir de replicados de diversas amostras, na gama alta

Data	Ensaio1 (mg/L)	Ensaio2 (mg/L)	Média	Diferença	Amplitude relativa
08-04-2014	39,31	39,40	39,35	0,09	0,23
08-04-2014	44,40	44,23	44,31	0,17	0,38
08-04-2014	101,09	101,28	101,18	0,19	0,19
08-04-2014	52,81	53,24	53,02	0,43	0,81
08-04-2014	105,13	105,34	105,23	0,21	0,20
08-04-2014	56,9	57,16	57,03	0,26	0,46
08-04-2014	51,07	51,39	51,23	0,32	0,62
05-06-2014	99,76	99,54	99,65	0,22	0,22
03-07-2014	41,08	41,73	41,40	0,65	1,57
04-07-2014	27,25	27,29	27,27	0,04	0,15
04-07-2014	45,26	45,48	45,37	0,22	0,48
04-07-2014	58,57	58,73	58,65	0,16	0,27
06-08-2014	34,18	34,23	34,20	0,05	0,15
<b>Amplitude média relativa</b>	<b>0,440</b>			<b>S' precisão</b>	<b>0,378</b>

A incerteza combinada segue o habitual com um componente de precisão e um componente de exatidão.

Como o critério de aceitação de duplicados é de 5% na gama baixa, majora-se a componente da precisão e obtém-se:

$$u_{comb} = \sqrt{\left(\frac{0,05}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,0269}{\sqrt{11}} \times 1,009\right)^2} = 0,0300$$

Com k=2, a incerteza expandida resulta em 6,0% para a gama baixa.

*Tabela 45 - Exatidão estimada a partir de ensaios de recuperação, na gama alta*

Data	C amostra (mg/L)	V amostra (mL)	Padrão (mg/L)	C <sub>ER</sub> (mg/L)	P Rec (mg/L)	Recup. (%)
08-04-2014	39,36	16	20	51,16	19,67	98,4
08-04-2014	44,42	16	20	54,74	19,20	96,4
08-04-2014	53,02	20	20	72,12	19,10	95,5
08-04-2014	57,03	16	20	64,96	19,34	96,7
08-04-2014	51,23	20	20	70,35	19,12	95,6
04-07-2014	41,40	49	20	58,65	18,08	90,4
04-07-2014	27,27	49	20	45,37	18,65	93,2
06-08-2014	34,20	47	60	91,04	58,89	98,1
<b>Média da amplitude relativa do padrão</b>	<b>0,045</b>					
<b>Desvio da amplitude relativa do padrão</b>	<b>0,026</b>					
<b>Media da recuperação (%)</b>	<b>96,51</b>					

No valor do Lq, como o critério de aceitação de duplicados é de 10%, a incerteza expandida resulta em 11,6%.

Para a gama alta, com duplicados com critério de aceitação de 5%, majora-se a componente da precisão e obtém-se:

$$u_{comb} = \sqrt{\left(\frac{0,05}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,0264}{\sqrt{8}} \times 0,965\right)^2} = 0,0302$$

Com k=2, a incerteza expandida resulta em 6,0% na gama alta.

#### Incerteza estimada pela ISO 11352

A incerteza foi calculada com o modelo descrito no ponto 4.4.

A precisão foi calculada a partir de padrões de controlo (Tabela 36 e Tabela 38) e de duplicados de diversas amostras reais (Tabela 42 e Tabela 44).

A exatidão foi calculada através de ensaios interlaboratoriais, apesar de apenas serem 5 ensaios (Tabela 39). Deverá ser recalculada quando houver mais participações em ensaios interlaboratoriais.

Obteve-se um valor de incerteza expandida de 7,5% para a gama baixa e de 5,6% para a gama alta.

## 6. Estudo económico

Este estudo económico, muito resumido, pretende apenas a comparação dos custos da análise realizada no Aquakem e por outro método implementado nos SMAS de Sintra.

A estimativa para cada método considerou o custo no ano de 2014 de reagentes, vidraria, amortização e manutenção do equipamento, tempo de Técnicos Analistas e Auxiliares (preparação de material, preparação de reagentes e análise). Foi considerado não só o número médio de análises nos últimos 3 anos, como o tamanho habitual do lote analisado. Considerou-se também o custo do controlo de qualidade associado, incluindo a participação em ensaios interlaboratoriais. Não se consideraram os custos da manutenção dos equipamentos de produção de água desionizada e água ultrapura, do software Labway e sua manutenção, tratamento de efluentes e resíduos produzidos, custos administrativos e de limpeza geral do laboratório, e eletricidade e gás.

### **Custo com Equipamentos:**

#### AQUAKEM

Custo da aquisição Aquakem: 60.000€ em 2011, e amortizado em 10 anos

Contrato manutenção Aquakem: 2324€/ano

Total possível de análises no Aquakem: (com os parâmetros nitratos, nitritos, azoto amoniacal, Alcalinidade, sulfatos e cloretos incluídos) 1635 análises

Fica em 5,09€ por análise na componente equipamento

#### POTENCIÓMETRO

Custo da aquisição potenciómetro (Dosimat + potenciómetro): 1.246.000\$00 em 1996, já amortizado. Este equipamento, embora em funcionamento e ainda com boa fiabilidade, está muito velho e já não há peças para substituição. Se o custo da aquisição fosse atualizado para 2014, e segundo os valores preconizados pelo INE, ficaria em 9388,76€ e considera amortização de 10 anos.

Contrato manutenção potenciómetro: 650€/ano

Custo de calibração de buretas: 113,99€ por bureta. Considera a calibração de 4 buretas, para dividir os custos por todos os parâmetros realizados no potenciómetro.

Total possível de análises no potenciómetro: (com os parâmetros alcalinidade e bicarbonato, Cloreto, Dureza total e cálcio e Magnésio, CO<sub>2</sub> livre) 364 análises.

Fica em 5,62€ por análise na componente equipamento

## ESPECTROMETRO UV/Vis

Custo da aquisição espectrofotómetro UV/Vis: 12.400€ em 2008, amortizado em 10 anos.

Contrato manutenção UV-vis: 688€/ano

Total possível de análises no Espectrofotómetro UV-vis: (com parâmetros cor, sulfatos e detergentes) 417 análises

Fica em 4,62€ por análise na componente equipamento.

### **Custo com Consumíveis:**

Balões volumétricos: 3,5€/unidade

Pipetas: 3€/unidade

Erlenmeyers: 15€/unidade

No material volumétrico foi considerada a quantidade necessária para funcionar, por parâmetro, com uma taxa de quebra de 10%, que poderia ser usado em 5 anos, e que divide pelo número de análises realizadas por ano para obter o custo por análise.

### **Custo de participações interlaboratoriais:**

Aquacheck (AQ):  $572€ \times 2(\text{AR})$  = participa com cloretos nas duas distribuições, total de 13 parâmetros

Relacre (EAA):  $285€ + 260€$  = participa com alcalinidade, sulfatos e cloreto nas 2 distribuições, total de 20 parâmetros

Relacre- AR (ECI):  $250€ + 90€$  = participa com cloreto e sulfato nas duas participações, total de 13+9 parâmetros

### **Análises por série:**

Para o Aquakem ou UV-Vis considera uma série de análises com 6 amostras, 1 branco, 1 duplicado, 1 ensaio de recuperação, 2 padrões de controlo e reta de calibração (5 ou 6 padrões).

Na potenciometria considera uma série de análises com 6 amostras, 1 duplicado, 1 ensaio de recuperação e 2 padrões de controlo.

**Análises anuais:**

Nº médio de análises anuais: 47 alcalinidade, 61 cloretos e 75 sulfatos

**Custos de mão-de-obra:**

Para obtenção do custo/h foi considerado para Auxiliares técnicas de análise e para Técnicas Analistas, o ordenado base. Este valor foi multiplicado por 23,75% para custo de Segurança Social, mais 1,5% de seguro para acidentes de trabalho, e multiplica por 14 (12 meses + 13º + férias). A este valor anual acresce 4,27€ de subsídio de refeição por cada dia de trabalho. O custo anual obtido é então dividido pelos dias efetivos de trabalho e por 7 horas diárias de trabalho para se obter o custo/h.

Dias efetivos de trabalho:

Dias no ano (365) - Dias de fins de semana (104) - Dias de férias (22) – Feriados (10) = 230 dias

Auxiliares técnicas de análise:

Ordenado (585€) x 23,75% x 1,5% x 14 pagamentos = 10.287,15€/ano

Dias efetivos de trabalho (230) x subsidio refeição (4,27€) = 982,10€

Custo total anual = 11.269,25€

Custo total anual (11.269,25€) / dias efetivos de trabalho (230) / 7h/dia = custo horário 7,00€

Técnicas Analistas:

Ordenado (780€) x 23,75% x 1,5% x 14 pagamentos = 13.716,20€/ano

Dias efetivos de trabalho (230) x subsidio refeição (4,27€) = 982,10€

Custo total anual = 14.698,30€

Custo total anual (14.698,30€) / dias efetivos de trabalho (230) / 7h/dia = custo horário 9,13€

Apresenta-se de seguida as tabelas dos quadros resumos com os custos associados à determinação de cada um dos métodos. Nestes quadros são individualizados os diversos componentes de custos.

Tabela 46 - Custos da determinação de sulfatos no Aquakem

Reagentes/consumíveis	Custo kg ou L	Custo/serie	Custo/análise
Reagente R1	155€/(4*20 mL)	80 µL*17*1,93€/mL =2,64€	=0,45€
Padrão sulfato	24,5€/500 mL	25mL=1,22€	=0,20€
Cuvetes Aquakem	499€/1000 unidades	3/série=1,50€	=0,25€
Copos de amostra	116€/6000 unidades	17/serie=0,33€	=0,05€
<b>Material usado (série)</b>	<b>Quantidade * custo</b>	<b>Custo anual (/5 anos)</b>	<b>Custo/análise</b>
Balões volumétricos	25*1.1*3,5€=96,25€	=19,25€	=0,26€
Pipetas	25*1.1*3€=82,5€	=16,5€	=0,22€
<b>Mão-de -obra</b>	<b>Tempo (min)/serie</b>	<b>Custo/ serie</b>	<b>Custo/análise</b>
Tempo preparação material (serie)	60 min	7€/h =7€	=0,41€
Tempo preparação reagentes / pad / CQ	20 min	9,13€/60min x 20 min =3,04€	=0,18€
Tempo análise (serie)	300s/amostra =25 min	9,13€/60min x 25 min =3,80€	=0,22€
<b>Participação EIL</b>	58,5€/ano	75 amostras/ano	=0,78€
<b>Equipamento</b>			=5,09€

Custo por análise: 8,11€

Tabela 47 - Custos da determinação de sulfato no espectrofotometro UV-vis

Reagentes/consumíveis	Custo kg ou L	Custo/serie	Custo/análise
Padrão sulfato	24,5€/500 mL	25mL=1,22€	=0,20€
Ac. clorídrico	14,6€/L	10 mL=0,15€	=0,01€
Tween 20	76,86€/500 mL	25 mL=3,84€	=0,23€
Cloreto bário	23,36€/500mg	10g=0,47€	=0,03€
<b>Material usado (série)</b>	<b>Quantidade * custo</b>	<b>Custo anual (/5 anos)</b>	<b>Custo/análise</b>
Balões volumétricos	20*1.1*3,5€=77€	=15,4€	=0,21€
Pipetas	45*1.1*3€=148,5€	=29,7€	=0,40€
Erlenmeyer	45*1.1*15€=742.5€	=148,5€	=1,98€
<b>Mão-de -obra</b>	<b>Tempo (min)/serie</b>	<b>Custo/ serie</b>	<b>Custo/análise</b>
Tempo preparação material (serie)	2h	7€/h x 2h= 14€	=0,82€
Tempo preparação reagentes / pad / CQ	1h	=9,13€	=0,54€
Tempo análise (serie)	2h	9,13€/h x 2h =18,26€	=1,07€
<b>Participação EIL</b>	58,5€/ano	75 amostras/ano	=0,78€
<b>Equipamento</b>			=4,62€

Custo por análise: 10,89€

Tabela 48 - Custos da determinação da Alcalinidade no Aquakem

Reagentes/consumíveis	Custo kg ou L	Custo/serie	Custo/análise
Reagente R1	137€/(4x20ml)	120 µL*17*1,71€/mL =3,49€	=0,21€
Reagente R2	137€/(4x20ml)	140 µL*17*1,71€/mL =4,08€	=0,24€
Padrão NaCO <sub>3</sub>	29,84€/500g	0,2g =0,12€	=0,01€
Cuvetes Aquakem	499€/1000 unidades	3/série=1,50€	=0,25€
Copos de amostra	116€/6000 unidades	17/serie=0,33€	=0,05€
Material usado (série)	Quantidade * custo	Custo anual (/5 anos)	Custo/análise
Balões volumétricos	25*1.1*3,5€=96,25€	=19,25€	=0,26€
Pipetas	25*1.1*3€=82,5€	=16,5€	=0,22€
Mão-de -obra	Tempo (min)/serie	Custo/ serie	Custo/análise
Tempo preparação material (serie)	60 min	7€/h =7€	=0,41€
Tempo preparação reagentes / pad / CQ	20 min	9,13€/60min x 20 min =3,04€	=0,18€
Tempo análise (serie)	300s/amostra =25 min	9,13€/60min x 25 min =3,80€	=0,22€
<b>Participação EIL</b>	27,5€/ano	47 amostras/ano	=0,59€
<b>Equipamento</b>			=5,09€

Custo por análise: 7,73€

Tabela 49 - Custos da determinação da alcalinidade por potenciometria

Reagentes/consumíveis	Custo kg ou L	Custo/serie	Custo/análise
Padrão NaCO <sub>3</sub>	29,84€/500g	0,2g =0,12€	=0,01€
Ac. Sulfúrico titrisol	15,84€/ ampola		=0,34€
Material usado (série)	Quantidade * custo	Custo anual (/5 anos)	Custo/análise
Balões volumétricos	10*1.1*3,5€=38,5€	=7,7€	=0,16€
Pipetas	25*1.1*3€=82,5€	=16,5€	=0,22€
Mão-de -obra	Tempo (min)/serie	Custo/ serie	Custo/análise
Tempo preparação material (serie)	1h	7€/h =7€	=0,41€
Tempo preparação reagentes / pad / CQ	1 h	=9,13€	=0,91€
Tempo análise (serie)	3 h	9,13€/h x 3h =27,39€	=2,74€
<b>Participação EIL</b>	27,5€/ano	47 amostras/ano	=0,59€
<b>Equipamento</b>			=5,62€

Custo por análise: 11,00€

Tabela 50 - Custos da determinação de Cloreto no Aquakem

Reagentes/consumíveis	Custo kg ou L	Custo/serie	Custo/análise
Reagente R1	70€/(4x20ml)	160 µL*17*0,88€/mL =2,38€	=0,14€
Padrão cloreto	26€/500 mL	25 mL= 1,3€	=0,08€
Cuvetes Aquakem	499€/1000 unidades	3/série=1,50€	=0,25€
Copos de amostra	116€/6000 unidades	17/serie=0,33€	=0,05€
<b>Material usado (série)</b>	<b>Quantidade * custo</b>	<b>Custo anual (/5 anos)</b>	<b>Custo/análise</b>
Balões volumétricos	25*1.1*3,5€=96,25€	=19,25€	=0,26€
Pipetas	25*1.1*3€=82,5€	=16,5€	=0,22€
<b>Mão-de -obra</b>	<b>Tempo (min)/serie</b>	<b>Custo/ serie</b>	<b>Custo/análise</b>
Tempo preparação material (serie)	60 min	7€/h =7€	=0,41€
Tempo preparação reagentes / pad / CQ	20 min	9,13€/60min x 20 min =3,04€	=0,18€
Tempo análise (serie)	240s/amostra =20 min	9,13€/60min x 20 min =3,04€	=0,18€
<b>Participação EIL</b>	140€/ano	61 amostras/ano	=2,30€
<b>Equipamento</b>			=5,09€

Custo por análise: 9,16€

Tabela 51 - Custos da determinação de Cloreto por potenciometria

Reagentes/consumíveis	Custo kg ou L	Custo/serie	Custo/análise
Padrão cloreto	26€/500 mL	25 mL= 1,3€	=0,08€
Sol. Nitrato de prata	38,4€/25g	2,4g=3,69€	=7,37€/61=0,12€
<b>Material usado (série)</b>	<b>Quantidade * custo</b>	<b>Custo anual (/5 anos)</b>	<b>Custo/análise</b>
Balões volumétricos	10*1.1*3,5€=38,5€	=7,7€	=0,16€
Pipetas	25*1.1*3€=82,5€	=16,5€	=0,22€
<b>Mão-de -obra</b>	<b>Tempo (min)/serie</b>	<b>Custo/ serie</b>	<b>Custo/análise</b>
Tempo preparação material (serie)	1h	7€/h =7€	=0,41€
Tempo preparação reagentes / pad / CQ	1 h	=9,13€	=0,91€
Tempo análise (serie)	1 h	=9,13€	=0,91€
<b>Participação EIL</b>	140€/ano	61 amostras/ano	=2,30€
<b>Equipamento</b>			=5,62€

Custo por análise: 10,73€

Os quadros apresentados permitem a seguinte súmula de custos por análise:

- Sulfatos no Aquakem: 8,11€
- Sulfatos no espectrofotómetro UV-vis: 10,89€
- Alcalinidade no Aquakem: 7,73€
- Alcalinidade em potenciometria: 11,00€
- Cloreto no Aquakem: 9,16€
- Cloreto em potenciometria: 10,73€

## 7. Conclusões

Os métodos para determinação de sulfato, alcalinidade e cloreto foram implementados e validados com sucesso no novo equipamento Aquakem.

O método para determinação de sulfato demonstrou uma boa seletividade em ensaios de recuperação de amostras reais (de águas de consumo humano, naturais doces e residuais) e as amostras coradas não causaram interferência. A validação da quantificação do método incluiu a análise da curva de calibração na gama de trabalho e o cálculo do intervalo de confiança e a análise da sensibilidade. A gama de trabalho ficou entre 5 e 100 mg/L, por se considerar que a variância era mínima, apesar de não haver homogeneidade de variâncias dos extremos. A curva de calibração ficou validada com ajuste linear, confirmada no modelo concebido para a análise de ajuste linear, baseado na norma ISO 8466-1. O intervalo de confiança dos resultados foi calculado para a calibração com ajuste linear. Calcularam-se os limiares analíticos e o limite de quantificação foi testado com sucesso. Pelo histórico de declives analisados confirmou-se que a sensibilidade do método se mantinha estável dentro de um intervalo reduzido.

No caso dos sulfatos a precisão do método foi analisada com três padrões, apenas em condições de precisão intermédia, que é a mais representativa do trabalho num laboratório e foi considerada satisfatória. A exatidão, na componente de veracidade, foi analisada por várias técnicas: participação em ensaios interlaboratoriais, comparação de métodos e ensaios de recuperação com amostras reais. Os ensaios interlaboratoriais revelaram um bom desempenho. A comparação de métodos com outro método já acreditado no laboratório não revelou diferenças significativas. Os ensaios de recuperação em amostras reais ficaram sempre entre 85 a 110%, o que é satisfatório.

A incerteza da análise de sulfatos foi avaliada segundo o OGC007, nas componentes de exatidão e de precisão, e posteriormente majorada para os valores de 17,3% junto ao  $L_q$  e 11,6% na restante gama de trabalho. Pela ISO 11352:2012 a incerteza ficou em 11,4%.

No caso do método para determinação de alcalinidade, este também demonstrou uma boa seletividade em ensaios de recuperação de amostras reais (de águas de consumo humano e naturais doces). A validação da quantificação do método incluiu a análise da curva de calibração com a gama de trabalho e o cálculo do intervalo de confiança e a análise da sensibilidade. A gama de trabalho ficou entre 15 e 100 mg/L, com a avaliação positiva homogeneidade de variâncias dos extremos. A curva de calibração ficou validada com ajuste linear, confirmada no modelo concebido para a análise de ajuste linear, baseado na norma ISO 8466-1. O intervalo de confiança dos resultados foi calculado para a calibração com ajuste linear. Calcularam-se os limiares analíticos e o limite de quantificação de 15 mg/L foi testado com sucesso. O histórico de declives analisados permitiu concluir que a sensibilidade do método se mantinha estável dentro de um intervalo aceitável. Testaram-se duas amostras lidas numa reta e simuladas numa outra reta dentro do intervalo de sensibilidade e o resultado ficou dentro do critério de aceitação de 10% para duplicados, em qualquer das amostras.

A precisão do método da determinação da alcalinidade foi testada com a repetibilidade dos padrões extremos, 15 e 100 mg/L, com bons resultados. A precisão intermédia foi analisada com três padrões e foi considerada satisfatória. A exatidão, na componente de veracidade, foi analisada pelas técnicas de participação em ensaios interlaboratoriais, comparação de métodos e ensaios de recuperação com amostras reais. Os ensaios interlaboratoriais foram apenas dois e revelaram um bom desempenho. A comparação de métodos com o método potenciométrico, acreditado, concluiu não haver diferenças significativas entre eles. Os ensaios de recuperação do padrão de 30 mg/L em amostras reais aproximam-se da distribuição normal e ficaram sempre entre 90 a 110%, considerado bom.

A incerteza da análise da alcalinidade foi avaliada segundo o OGC007, nas componentes de exactidão e de precisão, e posteriormente majorada na componente da precisão para os valores de 17,8% junto ao Lq e 11,8% na restante gama de trabalho. Pela ISO 11352:2012 a incerteza ficou em 13,8%.

O método para determinação de cloreto demonstrou uma boa seletividade em ensaios de recuperação de amostras reais (de águas de consumo humano, naturais doces e residuais). A validação da quantificação do método incluiu a análise da curva de calibração com a gama de trabalho e o cálculo do intervalo de confiança e a análise da sensibilidade. A gama de trabalho ficou dividida em duas: de 2 a 20 mg/L e de 20 a 100 mg/L. A gama baixa foi aceite considerando a variância mínima, embora não houvesse homogeneidade de variâncias dos extremos. Na gama alta verificou-se a homogeneidade de variâncias dos extremos.

Apesar da gama de trabalho da determinação de cloreto ter sido dividida em duas, não se constatou linearidade em nenhuma das curvas de calibração analisadas nas gamas de trabalho escolhidas. Nos dois casos a curva de calibração ficou validada com ajuste polinomial de 2ª ordem, confirmada no modelo concebido para a análise de ajuste quadrático, baseado na norma ISO 8466-2. O intervalo de confiança dos resultados foi calculado para a calibração com ajuste polinomial nas duas gamas de trabalho. A gama alta tem um intervalo mais alargado, como seria de esperar. Calcularam-se os limiares analíticos e o limite de quantificação de 2 mg/L foi testado com sucesso em condições de repetibilidade e de precisão intermédia. Pelo histórico de declives analisados confirmou-se que a sensibilidade do método se mantinha estável, dentro de intervalos reduzidos, nas duas gamas de trabalho.

A precisão do método da determinação de cloreto foi analisada em condições de repetibilidade, para dois padrões em cada gama de trabalho, com resultado satisfatório. A precisão intermédia foi testada com três padrões, em cada gama de trabalho, e também foi considerada satisfatória nas duas gamas. A exatidão, na componente de veracidade, foi analisada por várias técnicas: participação em ensaios interlaboratoriais, comparação de métodos e ensaios de recuperação com amostras reais. Os ensaios interlaboratoriais revelaram um bom desempenho nas cinco participações, com z-score sempre abaixo de 1. A comparação de métodos com amostras nas duas gamas, com o método potenciométrico já acreditado no laboratório, não revelou diferenças significativas. Os ensaios de recuperação em amostras reais ficaram sempre entre 95 a 105%, o que é muito bom.

A incerteza de cloretos foi avaliada segundo o OGC007, nas componentes de exactidão e de precisão, e posteriormente majorada na precisão para os valores de 11,6% junto ao Lq e 6,0% na restante gama baixa. A incerteza ficou igualmente majorada na precisão para 6,0% em toda a gama alta. Pela ISO 11352:2012 a incerteza ficou em 7,5% na gama baixa e 5,6% na gama alta.

O estudo económico permitiu uma comparação de custos entre os métodos analisados no Aquakem e os métodos analisados por outras técnicas já acreditadas no laboratório dos SMAS de Sintra. Nos três parâmetros analisados a análise realizada no Aquakem revelou-se mais económica do que as outras, embora com valores próximos e para a potenciometria considerou-se o custo de um equipamento atual, em vez do equipamento já amortizado.

Os métodos implementados no Aquakem permitem analisar mais amostras e mais rapidamente do que os métodos já implementados, embora os resultados apresentem incerteza um pouco maior do que os anteriormente acreditados.

## 8. Referências bibliográficas

Usei como sistema de referência bibliográfica neste trabalho o sistema APA Citation Style que pode ser consultado em <http://www.apastyle.org/>

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.*

*Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry* (1996). 1st ed. by Helmut Günzler (Editor). Springer

American Public Health Association. (2012) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW)*. Washington: 22<sup>nd</sup> Edition

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 drenagem de águas (APDA).

Bourg, David M. (2006). *Excel Scientific and Engineering Cookbook* (Cookbooks O'Reilly). O'Reilly Media.1st Edition

Christian, G.D. (1994), *Analytical Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc.

DOQ-CGCRE-008. (2011) *Orientação sobre validação de métodos analíticos*.

EURACHEM/CITAC. (2012) *Quantifying uncertainty in analytical measurement*. 3<sup>rd</sup> Edition. UK.

Filby, Gordon. (1998). *Spreadsheets in Science & Engineering*. Springer

Fisherman, Marvin J. (Edited By) & Friedman, Linda C. (1989). *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments*. Technics of water resource investigation 05-AI, 3<sup>rd</sup> Edition, United States Geological Survey (USGS)

Guia Eurachem/Relacre 1 (2002). Exemplos de cálculos de incertezas. Relacre

Guia Relacre nº.3. (1996). Validação de Resultados em Laboratórios Químicos. Relacre

Guia Relacre nº.7. (1996). Ensaios interlaboratoriais em Química. Relacre

Guia Relacre nº.9. (1998). Alguns exemplos de cartas de controlo em laboratórios de análise química. Relacre

Guia Relacre nº.13. (2000). Validação de métodos internos de ensaio em análise química. Relacre

*Guidance for the Validation of Analytical Methodology and Calibration of Equipment used for Testing of Illicit Drugs in Seized Materials and Biological Specimens.* (2009). United Nations Office on Drugs and Crime. Vienna, Austria. United Nations Publication

Gunzler, Helmut. (1994). *Accreditation and quality assurance in analytical chemistry.* Springer

Huber, L. (2010). *Validation of Analytical Methods.* Germany: Agilent Technologies

ISO 11352. (2012). *Water Quality – Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data.*

ISO 5725. (1994). *Accuracy (trueness and precision) of measurements 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

Massart, D., Vandeginste, B., Deming, S., Michotte, Y., & Kaufman, L. (1990). *Chemometrics: A textbook.* Amsterdam: Elsevier Science.

Mendes, Benilde & Oliveira, J.F.Santos. (2004). *Qualidade da água para consumo humano,* Lidel.

Miller, J.N. & Miller, J.C. (2010). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry.* 6<sup>th</sup> Edition. Pearson Education Limited.

Morrison, R., Boyd, R., & Silva, M. (1981). *Química Orgânica.* Lisboa: 7<sup>a</sup> Edição, Fundação Calouste Gulbenkian.

Nordtest project 1589-02 (2012), Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories, Version 3.1

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.

OGC 007. (2007). Guia para a quantificação de incerteza em ensaios químicos. Instituto Português de Acreditação.

*Quality in Chemical Measurements, Training Concepts and Teaching Materials*. (2001). Neidhart, Bernd, Wegscheider, Wolfhard (Eds.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Rodier, J., Legube, B., Merlet, N. *et cooll*. (2009). *L'analyse de l'eau*. 9<sup>e</sup> Edition. Dunod

Simas, L., Gonçalves, P., Lopes, J.L., Alexandre, C. (2005). *Controlo da Qualidade da água para consumo humano em sistemas públicos de abastecimento*. Série Guias Técnicos, Instituto Regulador de Águas e Resíduos.

Schwartz, L. M. (1977). *Analytical Chemistry*, vol 49, nº13, 2062-2068

U.S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration ,Center for Drug Evaluation and Research (CDER), Center for Veterinary Medicine (CVM). (2013) *Bioanalytical method validation – (Draft) Guidance for Industry*

*Vocabulário Internacional de metrologia – Conceitos fundamentais e gerais e termos associados*. (2012). Instituto Português da Qualidade. 1<sup>a</sup> Edição Luso-Brasileira. INMETRO

WHO. (2011). *Guidelines for drinking water quality*. 4<sup>th</sup> Edition. Geneva, World Health Organization

Massa atómica dos elementos com os erros estimados em [www.webelements.com](http://www.webelements.com) e consulta da tabela periódica na [webelements\\_table\\_full\\_2012-06-07](http://www.webelements.com/table_full_2012-06-07)

Instituto Nacional de Estatística – Resultados definitivos de população residente Censos 2011. Consultado em: [www.ine.pt/scripts/flex\\_definitivos/main.html](http://www.ine.pt/scripts/flex_definitivos/main.html)

Calculo para custos de um trabalhador consultado em <http://investidor.pt/custo-de-contratar-um-trabalhador/#ixzz3qtrLbIBL>

## **9. Anexos**

Os anexos são constituídos pelos seguintes capítulos:

9.1. Legislação

9.2. Anexo Técnico da Acreditação

9.3. Procedimentos Técnicos e Procedimentos Auxiliares

9.4. Relatório de Ensaio

## 9.1. Legislação

### Deliberação n.º 758/2014

Descreve a estrutura flexível dos SMAS de Sintra, com as atribuições do seu laboratório

7652

Diário da República, 2.ª série — N.º 56 — 20 de março de 2014

2.º Fernando José Fonseca Diogo, Coordenador Técnico da Câmara Municipal de Seia.

Vogais suplentes:

1.º Herminia Cristina Pinto Neto, Técnico Superior da Câmara Municipal de Seia;

2.º Luis Francisco Figueiredo Loureiro, Assistente Técnico da Câmara Municipal de Seia.

11 de março de 2014. — O Presidente da Junta, *António Figueiredo Boto*.

307684158

#### SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA

##### Deliberação n.º 758/2014

##### Estrutura Flexível dos Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra

Para os devidos efeitos se torna pública a Estrutura Orgânica Flexível dos Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra, aprovada por deliberação da Assembleia Municipal de Sintra, tomada na sua 1.ª Sessão Ordinária, de 28 de fevereiro de 2014, sob proposta n.º 139-P/2014, aprovada em Reunião de Câmara, de 21 de fevereiro de 2014, que a seguir se transcreve na íntegra:

##### Preâmbulo

A presente alteração à estrutura flexível dos Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra decorre, essencialmente, da necessidade de a dotar da capacidade de integrar as novas atribuições no âmbito da recolha de resíduos sólidos urbanos que, por transferência da Câmara Municipal de Sintra, são agora da responsabilidade destes Serviços, garantindo uma gestão autárquica eficaz, colocada ao serviço dos municípios que não descure objetivos de qualidade e sustentabilidade ambiental.

Nos termos do disposto no artigo 6.º do Decreto-Lei n.º 305/2009, de 23 de outubro, compete à Câmara Municipal criar unidades orgânicas flexíveis e definir as respetivas atribuições e competências, dentro dos limites fixados pela assembleia municipal.

Para o efeito, são criadas no seio do Departamento Municipal de Resíduos e Logística, que agrega o conjunto das atribuições municipais imprescindíveis à gestão do sistema municipal de recolha e tratamento de resíduos sólidos urbanos e respetiva gestão de meios e materiais, duas unidades flexíveis, a Divisão de Resíduos Sólidos e a Divisão de Apoio Logístico, bem como a redefinição das atribuições da Divisão de Telegestão, integrada no Departamento de Exploração e Conservação, o qual substitui o Departamento Técnico, mantendo-se a restante estrutura flexível.

Nestes termos, procedeu-se à elaboração da presente Estrutura Flexível dos Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra.

#### CAPÍTULO I

##### Disposições Gerais

###### Artigo 1.º

###### Da estrutura flexível

No cumprimento dos limites fixados por deliberação da Assembleia Municipal de Sintra, sob proposta da Câmara Municipal de Sintra, que aprovou a Estrutura Orgânica Nuclear dos Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra, a estrutura flexível e as subunidades orgânicas destes Serviços, bem como as respetivas atribuições e competências é a constante nos artigos seguintes.

###### Artigo 2.º

###### Constituição da Estrutura Flexível

1 — Os Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra têm a estrutura flexível definida nos termos dos números seguintes.

2 — As unidades orgânicas flexíveis de apoio ao Conselho de Administração são:

- A Divisão de Estudos e Planeamento;
- A Divisão de Apoio Jurídico;
- A Divisão de Laboratório;
- A Divisão de Auditoria, Certificação e Comunicação;

e) A Divisão de Sistemas e Tecnologias de Informação e Comunicações;

f) A Divisão de Fiscalização.

3 — Integram o Departamento Comercial as seguintes unidades orgânicas flexíveis:

- A Divisão de Faturação e Controlo de Consumos;
- A Divisão de Atendimento e Gestão de Clientes.

4 — Integram o Departamento de Exploração e Conservação as seguintes unidades orgânicas flexíveis:

- A Divisão de Águas de Abastecimento;
- A Divisão de Telegestão;
- A Divisão de Ambiente e Águas Residuais.

5 — Integram o Departamento Administrativo e Financeiro:

- A Divisão Administrativa;
- A Divisão Financeira;
- A Divisão de Contabilidade.

6 — Integram o Departamento de Recursos Humanos:

- A Divisão de Gestão de Pessoal;
- A Divisão de Ação Social, Segurança e Saúde.

7 — Integram o Departamento de Resíduos e Logística:

- A Divisão de Resíduos Sólidos;
- A Divisão de Apoio Logístico.

#### CAPÍTULO II

##### Das Unidades de Apoio ao Conselho de Administração

###### Artigo 3.º

###### Secretariado

São atribuições do Secretariado:

- Elaborar as agendas dos assuntos despachados para as reuniões do Conselho de Administração;
- Elaborar as atas das reuniões e acompanhar o cumprimento das deliberações do Conselho de Administração;
- Acompanhar o cumprimento dos despachos, comunicações e ordens de serviço;
- Arquivar a documentação e a correspondência dirigida ao Conselho de Administração;
- Proceder à marcação e receber o público para reuniões com os membros do Conselho de Administração;
- Receber e fazer telefonemas, registá-los e prestar apoio ao nível da execução e tratamento de texto;
- Efetuar serviços definidos pelo Presidente do Conselho de Administração inerentes à função de secretariado.

#### SECÇÃO I

##### Da Divisão de Estudos e Planeamento

###### Artigo 4.º

###### Divisão de Estudos e Planeamento

São atribuições da Divisão de Estudos e Planeamento:

- Fazer o planeamento e programação dos estudos, projetos e obras de expansão, renovação e reabilitação das infraestruturas, instalações e equipamentos dos sistemas de abastecimento de água e de drenagem de águas residuais urbanas;
- Garantir a elaboração e atualização dos planos municipais de abastecimento de água e de drenagem de águas residuais urbanas;
- Garantir a articulação com a Câmara Municipal de Sintra e outras entidades que operam no subsolo de forma a assegurar a coerência das intervenções dos Serviços e a proteção das infraestruturas em exploração;
- Assegurar a elaboração dos estudos e projetos de conceção e dimensionamento das instalações, redes e equipamentos;
- Providenciar a obtenção dos licenciamentos e ou títulos de utilização de recursos hídricos;
- Coordenar a elaboração do plano plurianual de investimentos e das respetivas alterações;

- g) Colaborar na assistência técnica às obras;
- h) Providenciar a emissão de pareceres sobre processos de urbanizações e ampliações das redes de abastecimento de água e de drenagem de águas residuais urbanas;
- i) Colaborar na implementação de métodos de trabalho, na aplicação de novos materiais e equipamentos e na normalização de materiais a utilizar;
- j) Colaborar nos procedimentos relativos às aquisições ou pedidos de declaração de utilidade pública dos terrenos necessários à instalação de equipamentos;
- k) Manter atualizado o cadastro das redes de águas e de águas residuais urbanas;
- l) Proceder à organização e lançamento dos procedimentos de empreitadas de obras públicas e participar na apreciação das propostas e na elaboração de pareceres para efeitos de adjudicação, assegurando através da plataforma informática todas as atividades necessárias ao procedimento concursal;
- m) Propor o lançamento de procedimentos para a contratação de estudos e projetos;
- n) Elaborar quadros e mapas estatísticos;
- o) Participar na realização de estudos técnicos, tendo em vista a aquisição e utilização dos contadores de água fria potável e dos medidores de caudais de águas residuais mais adequados às características dos sistemas de distribuição de água e de drenagem de águas residuais destes Serviços;
- p) Elaborar estudos, propostas e ou projetos de atuação, no sentido de se proceder a uma correta recolha dos dados necessários para a adoção de medidas eficazes para o combate às perdas de água em articulação com outras unidades orgânicas;
- q) Garantir o cumprimento dos regulamentos em vigor no que se refere aos sistemas públicos e prediais de distribuição de água e de drenagem de águas residuais urbanas;
- r) Elaborar novos projetos para as edificações e para os equipamentos necessários ao funcionamento dos Serviços, bem como para a reabilitação dos existentes, de modo a que estes se integrem adequadamente no meio ambiente e paisagístico em que serão ou estão implantados;
- s) Elaborar estudos de ocupação e ou de utilização dos espaços, internos e externos, e das edificações existentes ou a adquirir, de modo que a sua utilização se faça da forma mais adequada às respetivas funções;
- t) Promover a qualificação do pessoal, bem como a avaliação do desempenho.

#### Artigo 5.º

##### Estudos e Projetos

No domínio dos Estudos e Projetos, compete à Divisão de Estudos e Planeamento:

- a) Realizar e ou acompanhar a realização de estudos para a execução ou remodelação dos sistemas de abastecimento de água e de drenagem de águas residuais urbanas;
- b) Fornecer os elementos necessários para elaboração dos projetos de infraestruturas e acompanhar o seu desenvolvimento, emitindo parecer sobre os mesmos;
- c) Emitir pareceres sobre estudos prévios de ampliações das redes de abastecimento de água e de drenagem de águas residuais urbanas e apreciar os projetos relativos a infraestruturas;
- d) Elaborar relatórios periódicos sobre as alterações ao plano dos estudos a efetuar no setor;
- e) Colaborar na elaboração do plano plurianual de investimentos assim como as respetivas alterações;
- f) Planear as intervenções necessárias para ampliação, reabilitação ou remodelação dos sistemas de abastecimento de água e de drenagem de águas residuais urbanas;
- g) Colaborar nos procedimentos relativos às aquisições ou pedidos de declaração de utilidade pública dos terrenos necessários à instalação de equipamentos;
- h) Analisar os desvios verificados entre os valores medidos e orçamentados em projeto e os resultados obtidos em obra, procedendo à elaboração de relatórios justificativos;
- i) Elaborar orçamentos para prolongamento das redes de águas de abastecimento e de drenagem de águas residuais urbanas;
- j) Executar projetos no âmbito do abastecimento de água e da drenagem de águas residuais urbanas;
- k) Proceder à organização e lançamento dos procedimentos de empreitadas de obras públicas e participar na apreciação das propostas e na elaboração de pareceres para efeitos de adjudicação, assegurando através da plataforma informática todas as atividades necessárias ao procedimento concursal;
- l) Propor o lançamento de procedimentos para a contratação de estudos e projetos;

- m) Colaborar na apreciação das propostas e na elaboração de pareceres para efeitos de adjudicação.

#### Artigo 6.º

##### Topografia

No âmbito da Topografia, compete à Divisão de Estudos e Planeamento:

- a) Executar os trabalhos de topografia necessários à elaboração de projetos e apoio de obras;
- b) Executar o levantamento das infraestruturas existentes com vista à atualização do sistema de informação geográfica;
- c) Manter permanentemente atualizado o inventário de todo o material de topografia e desenho.

#### Artigo 7.º

##### Sistema de Informação Geográfica

No âmbito do Sistema de Informação Geográfica, compete à Divisão de Estudos e Planeamento:

- a) Propor a aquisição e assegurar a atualização e disponibilização da informação geográfica e alfanumérica referente à base de cartografia e ao cadastro dos sistemas de abastecimento de água e drenagem de águas residuais urbanas;
- b) Proceder ao registo de toda a informação proveniente dos projetos, dos processos de loteamento, das construções de infraestruturas e da manutenção das redes;
- c) Apoiar os utilizadores internos no âmbito da exploração do SIG, com a prestação de serviços de apoio técnico ou esclarecimento de dúvidas, ações de formação e divulgação da tecnologia SIG, promovendo a sua aceitação e utilização como ferramenta de acesso à informação de cadastro em detrimento do manuseamento do cadastro em papel;
- d) Assegurar a gestão dos arquivos, técnico digital e de papel, de informação do SIG;
- e) Promover e implementar novos métodos de representação gráfica;
- f) Organizar e arquivar os originais de projetos e cadastros;
- g) Organizar os processos relativos a estudos e projetos elaborados interna e externamente;
- h) Satisfazer as requisições dos projetos para consulta, procedendo ao seu registo e providenciando pela devolução dos elementos fornecidos;
- i) Assegurar a permanente atualização dos cadastros dos sistemas públicos de distribuição de água e de drenagem de águas residuais urbanas.

#### Artigo 8.º

##### Avaliação de Eficiência dos Sistemas

No âmbito da Avaliação da Eficiência dos Sistemas, compete à Divisão de Estudos e Planeamento:

- a) Promover a definição e implementação de estratégias para controlo das perdas de água, propondo a execução de um plano de controlo de perdas para o sistema de distribuição de água;
- b) Elaborar propostas e projetos de atuação para adoção de medidas eficazes para o combate às perdas de água;
- c) Promover em colaboração com a Divisão de Telegestão e com a Divisão de Águas de Abastecimento a criação de zonas de medição e controlo, implementação no terreno e monitorização contínua;
- d) Promover a realização de procedimentos de localização ativa de fugas nas redes do sistema de abastecimento de água, em articulação com outros mecanismos de monitorização das redes, análise e tratamento da informação;
- e) Realizar a análise e tratamento dos dados transmitidos, relativos às atividades desenvolvidas por outras unidades orgânicas, no âmbito do controlo das perdas de água, conducentes à elaboração do Balanço Hídrico;
- f) Proceder, em colaboração com a Divisão de Telegestão, à análise e tratamento dos dados e mapas de consumos, relatórios de distribuição de água e outros documentos com interesse para o estudo desta problemática;
- g) Proceder à análise e tratamento dos dados recolhidos, tendo em vista a elaboração de propostas de atuação para a diminuição contínua das perdas de água;
- h) Promover a definição e implementação de estratégias, propondo a execução de um plano de atuação visando a redução de afluências indevidas ao sistema de drenagem de águas residuais domésticas;

- i) Promover o controlo sectorial das redes, criação de zonas de medição por bacias, implementação no terreno e monitorização contínua;
- j) Promover, em colaboração com a Divisão de Ambiente e Águas Residuais, a realização de procedimentos de localização ativa de infiltrações ou ligações indevidas, no sistema de drenagem de águas residuais domésticas, em articulação com outras unidades orgânicas da área de exploração;
- k) Proceder à implementação de mecanismos de monitorização das redes, análise e tratamento da informação recolhida, tendo em vista a elaboração de propostas de atuação para a diminuição contínua das afluências indevidas;
- l) Criar e gerir o arquivo dos dados recolhidos no âmbito dos estudos realizados relativos às zonas de medição e controlo, balanços hídricos e outros.

## SECÇÃO II

### Da Divisão de Apoio Jurídico

#### Artigo 9.º

##### Divisão de Apoio Jurídico

São atribuições da Divisão de Apoio Jurídico:

- a) Elaborar ou colaborar na preparação de projetos de regulamentos, posturas e outras disposições da atribuição ou competência dos Serviços;
- b) Instruir e informar os processos relativos a questões suscitadas por outras entidades relacionadas com as suas competências;
- c) Dar parecer, instruir e acompanhar em todos os seus trâmites os recursos, quer hierárquicos, quer contenciosos, interpostos de atos praticados no âmbito das suas competências;
- d) Intervir em sindicâncias, inquéritos e outras averiguações, designadamente quando a instrução dos respetivos processos aconselhe a nomeação de pessoas com formação jurídica;
- e) Elaborar pareceres, informações, estudos jurídicos, bem como acompanhar negociações e processos sobre assuntos de interesse para os Serviços;
- f) Elaborar, instruir e acompanhar os processos de contraordenações;
- g) Instruir e acompanhar os processos disciplinares instaurados a trabalhadores dos Serviços;
- h) Analisar, diariamente, a legislação publicada no *Diário da República*, promovendo a divulgação da que tenha aplicabilidade no âmbito de intervenção dos Serviços;
- i) Organizar e manter atualizado um ficheiro de legislação aplicável aos Serviços;
- j) Organizar e instruir os processos de execuções fiscais;
- k) Elaborar minutos para a celebração de contratos de empreitada e de prestação de serviços;
- l) Proceder à elaboração das cláusulas jurídicas dos cadernos de encargos e programas dos procedimentos pré-contratuais das empreitadas;
- m) Coordenar os procedimentos relativos às aquisições ou pedidos de declaração de utilidade pública dos terrenos necessários à instalação de equipamentos;
- n) Assegurar o acionamento das apólices de seguro;
- o) Promover a qualificação do pessoal da Divisão, bem como a avaliação do desempenho.

#### Artigo 10.º

##### Secção de Apoio Administrativo

Compete à Secção de Apoio Administrativo da Divisão de Apoio Jurídico:

- a) Exercer todas as funções de natureza executiva, procedendo em geral à gestão, organização e acompanhamento dos procedimentos administrativos e contenciosos instruídos na Divisão de Apoio Jurídico;
- b) Dar apoio administrativo nos processos de aquisição de terrenos ou de constituição de servidões administrativas;
- c) Preparar os processos destinados à lide judicial, nomeadamente, processos por dívidas referentes a águas de abastecimento, de saneamento, de instalação de ramais, processos por responsabilidade extracontratual ou outros em que os Serviços atuem em nome do município;
- d) Dar apoio administrativo no âmbito da elaboração de pareceres, de informações, de estudos jurídicos ou no acompanhamento de negociações sobre assuntos de interesse para os Serviços;
- e) Assegurar o secretariado nos processos de inquérito, disciplinares ou de contraordenação.

## SECÇÃO III

### Divisão de Laboratório

#### Artigo 11.º

##### Divisão de Laboratório

São atribuições da Divisão de Laboratório:

- a) Assegurar o controlo da qualidade da água distribuída e o cumprimento dos critérios legalmente fixados para esse efeito;
- b) Elaborar relatórios periódicos sobre a qualidade da água de abastecimento e das captações;
- c) Efetuar a divulgação dos resultados obtidos nas análises da rede de distribuição de acordo com a legislação em vigor;
- d) Zelar pelo bom funcionamento do Laboratório, implementando medidas com vista à manutenção da sua acreditação;
- e) Propor o lançamento de procedimentos para a contratação de bens e serviços;
- f) Colaborar na elaboração do plano plurianual de investimentos;
- g) Providenciar as requisições de materiais e serviços necessários ao bom funcionamento do Laboratório;
- h) Estudar as necessidades a nível de implementação de sistemas informáticos para um melhor funcionamento do Laboratório;
- i) Dirigir, coordenar e controlar a atividade do Laboratório, efetuar a distribuição das tarefas e a aferição dos resultados analíticos;
- j) Assegurar a ligação com outras unidades orgânicas, com vista a serem tomadas as medidas corretivas necessárias em função dos resultados analíticos;
- k) Desenvolver, aperfeiçoar e aferir os diferentes métodos analíticos;
- l) Providenciar a existência de *stocks* de reagentes, meios de cultura, material e equipamento diverso para a realização de análises;
- m) Elaborar boletins de análise assumindo a responsabilidade técnica dos mesmos;
- n) Providenciar, no âmbito do Laboratório, a manutenção dos equipamentos e respetivos contratos;
- o) Promover a qualificação do pessoal, bem como a avaliação do desempenho.

#### Artigo 12.º

##### Microbiologia

Na área da Microbiologia, compete à Divisão de Laboratório:

- a) Realizar análises microbiológicas de águas da rede de abastecimento, das captações e de águas residuais;
- b) Preparar os meios de cultura e reagentes necessários à execução das análises;
- c) Realizar análises para entidades privadas e municípios.

#### Artigo 13.º

##### Físico-Química

Na área Físico-Química, compete à Divisão de Laboratório:

- a) Realizar análises físico-químicas de águas da rede de abastecimento, das captações e de águas residuais;
- b) Preparar os meios de cultura e reagentes necessários à execução das análises;
- c) Realizar análises para entidades privadas e municípios.

#### Artigo 14.º

##### Colheitas e Lavagem de Material

Na área das Colheitas, compete à Divisão de Laboratório:

- a) Realizar colheitas para análise;
- b) A lavagem, esterilização e preparação de material para a realização de análises físico-químicas e microbiológicas.

## SECÇÃO IV

### Da Divisão de Auditoria, Certificação e Comunicação

#### Artigo 15.º

##### Divisão de Auditoria, Certificação e Comunicação

São atribuições da Divisão de Auditoria, Certificação e Comunicação:

- a) Conceber e promover campanhas de comunicação e imagem dos Serviços no âmbito do Município;

b) Promover a comunicação entre os municípios e os Serviços, estimulando o diálogo e contribuindo para a melhoria da qualidade dos serviços prestados;

c) Assegurar a implementação das políticas e a realização dos objetivos em matéria de qualidade, ambiente, segurança e responsabilidade social;

d) Apoiar a Administração no reforço da cultura empresarial e na melhoria da comunicação interna através, designadamente, da gestão de conteúdos e da dinamização da utilização dos portais intranet e internet dos SMAS;

e) Adotar e desenvolver mecanismos de avaliação interna e externa numa perspectiva de melhoria contínua;

f) Assegurar a realização das auditorias;

g) Participar na normalização e racionalização de impressos;

h) Promover a qualificação do pessoal da Divisão, bem como a avaliação do desempenho.

#### Artigo 16.º

##### Auditoria

No âmbito da Auditoria, compete à Divisão de Auditoria, Certificação e Comunicação:

a) Elaborar o plano anual de auditorias nas diversas vertentes, nomeadamente, financeira, jurídica, processos e procedimentos de trabalho;

b) Executar o plano anual de auditorias reportando os respetivos resultados, o grau de execução respetivo, como forma de verificar, acompanhar, avaliar e informar sobre a legalidade, regularidade e boa gestão, relativamente à atividade desenvolvida;

c) Promover a melhoria e a eficiência dos serviços, o cumprimento das disposições legais e regulamentares nos procedimentos e a prossecução dos objetivos fixados, com vista ao aperfeiçoamento contínuo do desempenho da estrutura organizacional;

d) Monitorizar o Plano de Gestão de Riscos de Corrupção e Infrações Conexas e elaborar o relatório anual sobre a execução do Plano;

e) Recomendar e propor a adoção de medidas tendentes a aperfeiçoar a estrutura, o funcionamento e o desempenho do sistema de controlo interno, garantindo a sua aplicação e evolução.

#### Artigo 17.º

##### Certificação

No âmbito da Certificação da Qualidade, Ambiente e Segurança, compete à Divisão de Auditoria, Certificação e Comunicação:

a) Promover a implementação, manutenção e melhoria contínua do sistema de gestão da qualidade, ambiente e segurança, tendo como referência as normas aplicáveis;

b) Assegurar o planeamento, concretização e acompanhamento das auditorias, conforme os requisitos normativos dos sistemas de gestão e processos implementados;

c) Identificar oportunidades de melhoria no domínio da organização e da gestão global e propor metodologias para a sua implementação;

d) Coordenar projetos de inovação e desenvolvimento, de incidência transversal, no domínio dos sistemas de gestão.

#### Artigo 18.º

##### Comunicação

No âmbito da Comunicação e Imagem, compete à Divisão de Auditoria, Certificação e Comunicação:

a) Apresentar um plano anual de atividades para as áreas de imagem e comunicação, de acordo com os objetivos dos SMAS;

b) Conceber, coordenar e controlar todas as estratégias de imagem e comunicação externa, desenvolvidas ao nível das várias unidades orgânicas, no sentido de as enquadrar numa estratégia global;

c) Conceber, coordenar e controlar a política de imagem e comunicação externas, designadamente através dos meios de comunicação social;

d) Promover exposições e eventos promocionais dos Serviços;

e) Cooperar com outras unidades orgânicas em ações e atividades direcionadas para os trabalhadores;

f) Promover e coordenar a publicação de comunicados e a difusão de informação e publicidade nos órgãos de comunicação social;

g) Analisar a informação veiculada pela comunicação social e público em geral, bem como organizar e manter atualizados os recortes de imprensa;

h) Atualizar e validar o sítio da Internet dos Serviços;

i) Elaborar, trimestralmente, as folhas informativas internas e externas destinadas, respetivamente, aos trabalhadores e aos clientes dos Serviços;

j) Coordenar a conceção e a execução de brochuras, desdobráveis, folhetos, cartazes, filmes, vídeos e outros projetos promocionais relativos à atividade dos Serviços, nos vários tipos de suportes gráficos e visuais;

k) Conceber, coordenar e controlar a produção e distribuição editorial, destinadas aos trabalhadores dos Serviços, e desenvolvidas ao nível das várias unidades orgânicas, no sentido de as enquadrar numa estratégia global;

l) Apoiar a organização de cerimónias promovidas pelos Serviços e colaborar na organização de outros eventos para os quais seja solicitado apoio;

m) Fomentar o intercâmbio e as parcerias com entidades congéneres, assegurando a promoção e divulgação das atividades dos Serviços;

n) Promover parcerias e protocolos com várias instituições, no sentido de dinamizar ações na área ambiental;

o) Divulgar o património dos Serviços, nomeadamente através de ações de sensibilização e de promoção, que visem o conhecimento dos equipamentos e edifícios pertencentes aos Serviços.

## SECÇÃO V

### Da Divisão de Sistemas e Tecnologias de Informação e Comunicações

#### Artigo 19.º

##### Divisão de Sistemas e Tecnologias de Informação e Comunicações

São atribuições da Divisão de Sistemas e Tecnologias de Informação e Comunicações:

a) Promover a aplicação de uma estratégia para as Tecnologias e Gestão da Informação alinhada com os objetivos estratégicos da organização;

b) Garantir o regular funcionamento dos sistemas aplicativos que suportam o sistema de informação global destes Serviços, de forma a assegurar a integração e a qualidade do mesmo;

c) Assegurar a manutenção dos sistemas de informação, atualizando-os de acordo com a legislação em vigor e através de procedimentos de avaliação e revisão dos mesmos;

d) Garantir a segurança, privacidade e controlo dos sistemas informáticos;

e) Assegurar a gestão, administração e operacionalidade das redes de informação e comunicações, quanto a dados, voz, vídeo e imagem, incluindo os circuitos e equipamentos, e providenciar a satisfação das necessidades dos Serviços nesta área;

f) Promover a inovação e o desenvolvimento de sistemas de informação e comunicação, de forma integrada e sustentada, no Sistema Global de Informação da organização e tendo em conta a estratégia para as tecnologias e gestão da informação, enquadradas pelos objetivos estratégicos da organização;

g) Propor a aquisição de tecnologia informática de acordo com a estratégia para as tecnologias e gestão da informação enquadradas pelos objetivos estratégicos da organização;

h) Colaborar na elaboração do plano plurianual de investimentos;

i) Promover a qualificação do pessoal da Divisão, bem como a avaliação do desempenho.

#### Artigo 20.º

##### Arquitetura, Planeamento e Segurança

Na área da Arquitetura, Planeamento e Segurança, compete à Divisão de Sistemas e Tecnologias de Informação e Comunicações:

a) Promover e garantir a aplicação de uma estratégia para a Gestão dos Sistemas e Tecnologias de Informação, de modo a obter-se o máximo retorno da sua operacionalidade;

b) Promover e garantir a aplicação de uma política de qualidade e segurança na área dos sistemas e tecnologias de informação, de acordo com a legislação em vigor e com alinhamento aos objetivos estratégicos da organização;

c) Assegurar a aplicação de um plano de contingência na área dos sistemas e tecnologias de informação.

#### Artigo 21.º

##### Engenharia de Software

Na área da Engenharia de Software, compete à Divisão de Sistemas e Tecnologias de Informação e Comunicações:

a) Garantir a exploração e a operacionalidade dos sistemas aplicativos e de base de dados que suportam o sistema de informação global destes Serviços, assegurando que os mesmos são utilizados

em conformidade com a política de qualidade e segurança da informação definida;

b) Administrar as bases de dados de informação de suporte aos sistemas aplicativos, garantindo a operacionalidade das mesmas, em conformidade com a política de qualidade e segurança de informação definida;

c) Assegurar a plataforma tecnológica para o tratamento e a divulgação de indicadores estatísticos e de gestão para os diferentes níveis de gestão, garantindo a disponibilização dos mesmos em conformidade com a política de qualidade e segurança de informação definida.

#### Artigo 22.º

##### Infraestrutura Tecnológica e Comunicações

No âmbito da infraestrutura tecnológica e comunicações, compete à Divisão de Sistemas e Tecnologias de Informação e Comunicações:

a) Assegurar a implantação integrada de infraestrutura tecnológica que vise melhorar o desempenho das redes e sistemas de suporte aos sistemas aplicativos e de informação da organização;

b) Administrar e gerir as redes de informação e de comunicações, sistemas informáticos e toda a infraestrutura tecnológica de suporte ao sistema global de informação da organização, garantindo a operacionalidade e a exploração dos mesmos, em conformidade com a política de qualidade e segurança de informação definida;

c) Aplicar a política de qualidade e segurança física e lógica da informação definida.

#### Artigo 23.º

##### Inovação e Desenvolvimento

No âmbito da Inovação e Desenvolvimento, compete à Divisão de Sistemas e Tecnologias de Informação e Comunicações:

a) Assegurar a implantação integrada de sistemas e tecnologias de informação e comunicação que visem melhorar o desempenho da organização;

b) Manter os sistemas de informação atualizados, de acordo com a legislação em vigor e através de procedimentos de avaliação e revisão dos mesmos.

#### Artigo 24.º

##### Coordenação Organizacional

No âmbito da Coordenação Organizacional, compete à Divisão de Sistemas e Tecnologias de Informação e Comunicações:

a) Assegurar a ligação entre a Divisão e os restantes sectores da organização;

b) Assegurar a ligação entre a Divisão e os prestadores de serviços afetos ao setor;

c) Propor a aquisição de bens e serviços informáticos após a identificação das necessidades nesta área.

## SECÇÃO VI

### Da Divisão de Fiscalização

#### Artigo 25.º

##### Divisão de Fiscalização

São atribuições da Divisão de Fiscalização:

a) Fiscalizar e controlar a execução das obras adjudicadas em regime de empreitada de obras públicas e providenciar pelo seu bom andamento, tendo em vista o cumprimento dos projetos aprovados;

b) Elaborar todos os autos das obras em regime de empreitada de obras públicas;

c) Assegurar a coordenação das obras, em matéria de segurança e saúde durante a execução das empreitadas de obras públicas, nos termos da legislação;

d) Elaborar relatórios periódicos sobre o andamento das obras referidas, como resultado da fiscalização efetuada;

e) Propor, no decurso da obra, alterações aos projetos de execução quando tal se justifique;

f) Fornecer os elementos para atualização dos cadastros, de acordo com o SIG;

g) Informar sobre a redução e cancelamento de garantias bancárias;

h) Colaborar no estudo de aplicação de novos materiais, bem como na uniformização da sua utilização;

i) Colaborar na elaboração do plano plurianual de investimentos;

j) Assegurar a fiscalização das obras de construção das redes de águas e de águas residuais dos sistemas prediais;

k) Fiscalizar o cumprimento dos regulamentos e condicionantes técnicas dos sistemas públicos e prediais de distribuição de água e drenagem de águas residuais urbanas, promovendo o levantamento de autos de notícia nas situações de infração;

l) Fiscalizar a execução dos ramais de ligação, bem como outras ligações às redes já existentes;

m) Promover a qualificação do pessoal da Divisão, bem como a avaliação do desempenho.

#### Artigo 26.º

##### Secção de Apoio Administrativo

Compete à Secção de Apoio Administrativo da Divisão de Fiscalização exercer todas as funções de natureza executiva, procedendo em geral à gestão, organização, acompanhamento e apoio administrativo dos processos instruídos na Divisão de Fiscalização.

## CAPÍTULO III

### Das Unidades Flexíveis do Departamento Comercial

#### Artigo 27.º

##### Unidades Flexíveis do Departamento Comercial

AO Departamento Comercial compete dirigir as atribuições decorrentes do artigo 14.º da estrutura nuclear dos Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra, enquadrando a ação das seguintes unidades orgânicas flexíveis:

a) Divisão de Faturação e Controlo de Consumos;

b) Divisão de Atendimento e Gestão de Clientes.

## SECÇÃO I

### Da Divisão de Faturação e Controlo de Consumos

#### Artigo 28.º

##### Divisão de Faturação e Controlo de Consumos

São atribuições da Divisão de Faturação e Controlo de Consumos:

a) Elaborar relatórios sobre a atividade desenvolvida;

b) Elaborar propostas de realização de campanhas de melhoria da informação;

c) Analisar os mapas produzidos pelo sistema comercial e efetuar a sua distribuição pelos setores respetivos;

d) Assegurar a qualidade dos serviços prestados, nomeadamente das atividades de leitura e de faturação;

e) Promover a regularização de débitos;

f) Promover o tratamento das dívidas e o seu envio para contencioso;

g) Assegurar o controlo sobre a emissão de notas de débito e crédito e acordos de pagamento;

h) Promover a qualificação do pessoal da Divisão, bem como a avaliação do desempenho.

#### Artigo 29.º

##### Secção de Emissão de Faturação

São atribuições da Secção de Emissão de Faturação:

a) Proceder à emissão de faturação dos serviços relacionados com o abastecimento de água e saneamento;

b) Assegurar a gestão de anomalias de leitura e de erros de faturação e proceder às respetivas correções;

c) Gerir pedidos de recolha de leitura para casos suscetíveis de dívida.

#### Artigo 30.º

##### Secção de Controlo de Leituras e de Faturação

São atribuições da Secção de Controlo de Leituras e de Faturação:

a) Proceder à análise da qualidade da contratação, da leitura e da faturação;

b) Controlar a resolução de anomalias de faturação;

c) Controlar as emissões de faturas de água, de saneamento e de outras;

d) Proceder ao controlo da emissão de notas de débito e crédito;

e) Proceder ao controlo da faturação decorrente da cessação de contrato ou da substituição de contador parado.

## Artigo 31.º

**Secção de Regularização de Débitos e Cortes**

São atribuições da Secção de Regularização de Débitos e Cortes:

- a) Promover o envio dos avisos prévios e respetivo tratamento;
- b) Gerir os serviços de corte e revisão de corte;
- c) Promover as denúncias de contrato por falta de pagamento de faturação.

## Artigo 32.º

**Secção de Gestão da Dívida**

São atribuições da Secção de Gestão da Dívida:

- a) Proceder à análise e gestão das dívidas da faturação dos produtos água, saneamento e serviços relacionados;
- b) Celebrar acordos de pagamento no âmbito da gestão da dívida;
- c) Proceder ao envio para contencioso (injunção e ou execução fiscal) dos processos de dívida;
- d) Assegurar o tratamento administrativo de dívidas consideradas incobráveis.

## Artigo 33.º

**Secção de Leitores**

São atribuições da Secção de Leitores:

- a) Assegurar a gestão e atualização das áreas de leituras;
- b) Coordenar os leitores e avaliar a qualidade do trabalho desenvolvido;
- c) Efetuar a receção dos itinerários de leitura e o seu carregamento no terminal portátil de leitura;
- d) Realizar campanhas de melhoria de dados;
- e) Proceder à análise e correção de situações anómalas detetadas pelos leitores;
- f) Informar os casos de fraude ou potencialmente fraudulentos;
- g) Gerir as ausências de leitura.

## Artigo 34.º

**Secção de Locais de Consumo**

São atribuições da Secção de Locais de Consumo:

- a) Criar e gerir locais de consumo no sistema de gestão comercial;
- b) Proceder à codificação, atualização e manutenção do roteiro de moradas;
- c) Inserir os novos prédios nos roteiros de leituras;
- d) Proceder à gestão das leituras dos contadores desativados.

## Artigo 35.º

**Secção de Fiscalização de Consumo**

São atribuições da Secção de Fiscalização de Consumo:

- a) Gerir os serviços decorrentes das solicitações efetuadas fora e dentro da secção, no âmbito da verificação e confirmação de situações que suscitam dúvidas;
- b) Gerir situações anómalas ou potencialmente fraudulentas, elaborando participações, convocatórias e demais diligências no âmbito da fase prévia dos processos de contraordenação;
- c) Promover ações de fiscalização dos locais de consumo sem cliente e selagem dos dispositivos sempre que necessário;
- d) Promover a recolha de informação sobre as condições de utilização e de ligação às redes de abastecimento de água e de drenagem, bem como no âmbito das limpezas de fossa;
- e) Proceder a auditorias periódicas no âmbito das intervenções domiciliárias promovidas pelo Departamento;
- f) Assegurar a gestão das equipas dos Fiscais de Leituras e Cobranças;
- g) Colaborar na reorganização e melhoramento da base de dados do sistema comercial.

## SECÇÃO II

**Da Divisão de Atendimento e Gestão de Clientes**

## Artigo 36.º

**Divisão de Atendimento e Gestão de Clientes**

São atribuições da Divisão de Atendimento e Gestão de Clientes:

- a) Assegurar o controlo sobre a emissão de notas de débito e crédito e acordos de pagamento;
- b) Gerir as substituições de contadores no âmbito do controlo metrológico;

- c) Analisar os mapas produzidos pelo sistema comercial e efetuar a sua distribuição pelos setores respetivos;
- d) Assegurar o controlo de todos os fechos diários de caixa, referentes aos balcões de atendimento;
- e) Promover a qualificação do pessoal da Divisão, bem como a avaliação do desempenho.

## Artigo 37.º

**Secção de Atendimento e Cobrança — Área 1**

1 — São atribuições da Secção de Atendimento e Cobrança — Área 1:

- a) Celebrar, modificar e rescindir contratos;
- b) Cobrar as faturas de água, de saneamento e outras;
- c) Esclarecer e encaminhar os clientes;
- d) Assegurar o encaminhamento das reclamações;
- e) Celebrar acordos de pagamento, quando solicitados ao balcão;
- f) Elaborar faturação decorrente da atividade de atendimento;
- g) Gerar ordens de serviço decorrentes de solicitações efetuadas ao balcão;
- h) Realizar diariamente o fecho de caixa e prestar contas.

2 — Esta Secção engloba todos os balcões de atendimento ao público, existentes ou a existir, confinados às seguintes freguesias: União das Freguesias de Almargem do Bispo, Pêro Pinheiro e Montelavar (na áreas das antigas freguesias de Pêro Pinheiro e Montelavar), União das Freguesias de S. João das Lampas e Terrugem, União das Freguesias de Sintra (Santa Maria e S. Miguel, S. Martinho, e S. Pedro de Penaferrim), Algueirão — Mem Martins, Colares, e Rio de Mouro.

## Artigo 38.º

**Secção de Atendimento e Cobrança — Área 2**

1 — São atribuições da Secção de Atendimento e Cobrança — Área 2:

- a) Celebrar, modificar e rescindir contratos;
- b) Cobrar as faturas de água, de saneamento e outras;
- c) Esclarecer e encaminhar os clientes;
- d) Assegurar o encaminhamento das reclamações;
- e) Celebrar acordos de pagamento, quando solicitados ao balcão;
- f) Elaborar faturação decorrente da atividade de atendimento;
- g) Gerar ordens de serviço decorrentes de solicitações efetuadas ao balcão;
- h) Realizar diariamente o fecho de caixa e prestar contas.

2 — Esta Secção engloba todos os balcões de atendimento ao público, existentes ou a existir, confinados à área territorial das seguintes freguesias: União das Freguesias de Almargem do Bispo, Pêro Pinheiro e Montelavar (na área da antiga freguesia de Almargem do Bispo), Casal de Cambra, União das Freguesias de Queluz e Belas, União das Freguesias de Aqualva e Mira-Sintra, União das Freguesias de Cacém e São Marcos, e União das Freguesias de Massamá e Monte Abraão.

## Artigo 39.º

**Secção de Atendimento Telefónico**

São atribuições da Secção de Atendimento Telefónico:

- a) Assegurar o atendimento telefónico e prestar informações;
- b) Assegurar a receção de leituras e o seu registo no sistema;
- c) Aceitar propostas de contratação;
- d) Registar e dar seguimento aos diversos pedidos.

## Artigo 40.º

**Secção de Análise e Tratamento de Reclamações**

São atribuições da Secção de Análise e Tratamento de Reclamações:

- a) Proceder à análise e à elaboração de propostas de solução para as reclamações apresentadas;
- b) Proceder à correção das faturas decorrentes da análise das reclamações referidas na alínea anterior;
- c) Gerar pedidos de verificação e confirmação de situações anómalas.

## Artigo 41.º

**Secção de Gestão de Contratos e de Grandes Clientes**

São atribuições da Secção de Gestão de Contratos e de Grandes Clientes:

- a) Controlar e manter as contas de clientes;
- b) Controlar e gerir os contratos;
- c) Proceder à gestão dos grandes clientes;

- d) Efetuar o tratamento dos acordos de pagamento;
- e) Gerir os tarifários especiais;
- f) Proceder à gestão das sugestões externas;
- g) Analisar e dar resposta a todos os pedidos de esclarecimento.

#### Artigo 42.º

##### Secção de Equipas de Assistência Técnica

São atribuições da Secção de Equipas de Assistência Técnica:

- a) Programar e executar as ordens de serviço emitidas e distribuídas diariamente pelas equipas técnicas;
- b) Controlar as ordens de serviço pendentes de programação;
- c) Assegurar a coordenação das equipas técnicas;
- d) Executar a substituição de contadores no âmbito do controlo metroológico;
- e) Propor que se proceda à reparação dos contadores;
- f) Selecionar os contadores para abate ao inventário.

#### Artigo 43.º

##### Secção de Ordens de Serviço e Gestão de Contadores

São atribuições da Secção de Ordens de Serviço e Gestão de Contadores:

- a) Atualizar as ordens de serviço no sistema de gestão comercial;
- b) Elaborar as ordens de serviço de substituição de contadores no âmbito do controlo metroológico;
- c) Elaborar faturação decorrente da cessação de contrato e substituição de contador;
- d) Gerir o ficheiro de contadores.

### CAPÍTULO IV

#### Das Unidades Flexíveis do Departamento de Exploração e Conservação

#### Artigo 44.º

##### Unidades Flexíveis do Departamento de Exploração e Conservação

Ao Departamento de Exploração e Conservação compete dirigir as atribuições decorrentes do artigo 15.º da estrutura nuclear dos Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra, enquadrando a ação das seguintes unidades orgânicas flexíveis:

- a) Divisão de Águas de Abastecimento;
- b) Divisão de Telegestão;
- c) Divisão de Ambiente e Águas Residuais.

#### SECÇÃO I

##### Da Divisão de Águas de Abastecimento

#### Artigo 45.º

##### Divisão de Águas de Abastecimento

São atribuições da Divisão de Águas de Abastecimento:

- a) Assegurar o bom estado de funcionamento e conservação das redes de adução e de distribuição de água, garantindo a continuidade do serviço e os padrões de qualidade;
- b) Colaborar em todos os assuntos respeitantes à construção, gestão e conservação dos sistemas de abastecimento de água;
- c) Programar, dirigir e acompanhar as obras por administração direta, garantindo a qualidade técnica e a segurança no local de trabalho;
- d) Promover a execução dos programas de operação e manutenção dos sistemas de abastecimento de água e dos planos de contingência, zelando pelo seu cumprimento;
- e) Assegurar os serviços de intervenção urgente;
- f) Promover a procura ativa de roturas nas redes de abastecimento de água de forma a diminuir as perdas;
- g) Assegurar a recolha, registo e processamento de dados de exploração;
- h) Fazer propostas e executar medidas de controlo das perdas de água, tendo em vista a sua contínua diminuição;
- i) Promover o conhecimento técnico dos sistemas por todos os seus intervenientes e garantir a colaboração da Divisão na atualização do cadastro;

- j) Colaborar no estudo de aplicação de novos materiais e equipamentos e na uniformização de materiais a utilizar;
- k) Colaborar no lançamento e acompanhamento de empreitadas ou fornecimento de serviços externos para apoio direto da atividade da Divisão;

l) Assegurar a gestão e manutenção de equipamentos inerentes à atividade da Divisão;

m) Assegurar a implementação de medidas que garantam a proteção individual e coletiva dos trabalhadores, bem como a melhoria das suas condições de trabalho;

n) Acompanhar as obras de instalação de infraestruturas de outras entidades de forma a salvaguardar a integridade das redes de distribuição de água;

o) Promover a qualificação do pessoal da Divisão, bem como a avaliação do desempenho.

#### Artigo 46.º

##### Manutenção

No âmbito da Manutenção compete à Divisão de Águas de Abastecimento:

a) Executar os programas de operação e manutenção da rede de adução e de distribuição de água, bem como os planos de contingência;

b) Controlar o funcionamento do serviço de intervenção urgente garantindo a qualidade e a segurança no trabalho;

c) Promover, em colaboração com a Divisão de Estudos e Planeamento, a procura ativa de roturas nas redes de abastecimento de água de forma a diminuir as perdas;

d) Gerir os recursos associados aos serviços de manutenção e acompanhar todos os trabalhos;

e) Fazer o levantamento de eventuais deficiências, propondo a execução de estudos e obras para a sua correção;

f) Utilizar novas tecnologias na deteção de deficiências prevenindo avarias e roturas na rede pública;

g) Zelar pela qualidade da água, garantindo o cumprimento dos procedimentos aplicáveis;

h) Garantir a implementação de medidas que assegurem a proteção individual e coletiva do pessoal do setor, bem como a melhoria das suas condições de trabalho;

i) Assegurar a gestão, manutenção e limpeza dos equipamentos inerentes à atividade do setor;

j) Colaborar na atualização do cadastro.

#### Artigo 47.º

##### Construção

No âmbito da Construção compete à Divisão de Águas de Abastecimento:

a) Programar, preparar e executar todas as obras de reparação, reabilitação e obras novas, garantindo a qualidade técnica e a segurança, em cumprimento das normas e regulamentos em vigor;

b) Assegurar a reparação de roturas, substituição de condutas, ramais e acessórios, de forma a minimizar as interrupções do fornecimento, garantindo o cumprimento dos procedimentos necessários à salvaguarda da qualidade da água;

c) Assegurar as manobras dos órgãos de segurança da rede instalados na via pública;

d) Garantir a implementação de medidas que assegurem a proteção individual e coletiva do pessoal do setor, bem como a melhoria das suas condições de trabalho;

e) Assegurar a gestão, manutenção e limpeza dos equipamentos inerentes à atividade do setor;

f) Colaborar na atualização do cadastro.

#### SECÇÃO II

##### Da Divisão de Telegestão

#### Artigo 48.º

##### Da Divisão de Telegestão

São atribuições da Divisão de Telegestão:

a) Assegurar a exploração e promover a manutenção e a conservação das instalações do sistema de abastecimento de água, nomeadamente, instalações de bombagem, reservatórios e instalações de tratamento;

b) Promover o desenvolvimento da telegestão, contribuindo para melhorar a segurança da exploração, com recurso a adequadas tecnologias de informação;

- c) Supervisionar a unidade central e assegurar a gestão e supervisão das unidades locais;
- d) Promover o correto atendimento telefónico no âmbito da assistência a avarias na via pública e à respectiva abertura e encaminhamento das ordens de serviço;
- e) Colaborar com a Divisão de Estudos e Planeamento na definição e implementação de estratégias para controlo das perdas de água contribuindo para a proteção dos recursos hídricos;
- f) Assegurar a recolha dos dados necessários ao controlo das perdas de água, tendo em vista a sua contínua diminuição;
- g) Garantir a melhoria da qualidade do serviço em articulação com a Divisão de Sistemas e Tecnologias de Informação e Comunicações e a atualização tecnológica dos sistemas;
- h) Orientar a distribuição de trabalhos e a resolução de problemas técnicos, promovendo a rotação de pessoal e a constituição de equipas de trabalho;
- i) Colaborar em todos os assuntos respeitantes à análise de propostas para aquisição de novos equipamentos, no âmbito da Divisão;
- j) Tomar as medidas que garantam a proteção das pessoas e bens afetos à Divisão e, em especial, na melhoria das condições de trabalho do pessoal;
- k) Promover a qualificação do pessoal da Divisão, bem como a avaliação do desempenho.

## Artigo 49.º

**Secção de Atendimento**

No âmbito do Atendimento compete à Divisão de Telegestão:

- a) Registrar todas as reclamações apresentadas e providenciar o seu encaminhamento para os setores respetivos;
- b) Atender e esclarecer o público no âmbito da assistência a avarias na via pública;
- c) Proceder à abertura, encaminhamento e encerramento das ordens de serviço, com vista ao apuramento de custos;
- d) Assegurar a comunicação com as viaturas, através do sistema de comunicação rádio existente;
- e) Colaborar na recolha dos dados necessários ao controlo das perdas de água, tendo em vista a sua contínua diminuição.

## Artigo 50.º

**Telegestão**

Quanto à Telegestão compete à Divisão de Telegestão:

- a) Assegurar o funcionamento da unidade central;
- b) Gerir as unidades locais dos sistemas de abastecimento de água e de drenagem e tratamento de águas residuais;
- c) Assegurar o bom funcionamento das instalações de bombagem, reservatórios e instalações de tratamento dos sistemas de abastecimento de água, providenciando pela assistência técnica e manutenção de todos os seus equipamentos e órgãos;
- d) Manter atualizada a informação de exploração das unidades locais;
- e) Manter atualizados os manuais de procedimentos necessários ao bom funcionamento e manutenção dos equipamentos;
- f) Contribuir para garantir a qualidade da água no âmbito das suas atribuições;
- g) Colaborar na vigilância das instalações, tendo como objetivo a segurança da água;
- h) Assegurar a manutenção e limpeza dos espaços interiores das unidades locais a seu cargo;
- i) Garantir a implementação de medidas que assegurem a proteção individual e coletiva do pessoal do setor, bem como a melhoria das suas condições de trabalho;
- j) Colaborar na recolha de dados necessários ao controlo das perdas de água, tendo em vista a sua contínua diminuição;
- k) Assegurar a manutenção preventiva e corretiva dos sistemas de telegestão;
- l) Proceder à análise e tratamento dos dados recolhidos, tendo em vista a elaboração de propostas de atuação para a diminuição contínua das perdas de água;
- m) Fornecer os dados disponíveis aos conselhos, comissões e ou a eventuais grupos de trabalho, constituídos para o estudo desta temática.

## Artigo 51.º

**Modelação Operacional e Tratamento de Dados**

Quanto à Modelação Operacional e Tratamento de Dados compete à Divisão de Telegestão:

- a) Proceder à simulação de cenários futuros, ou em tempo real, condutentes à otimização da exploração;

- b) Proceder à recolha, tratamento e divulgação dos dados estatísticos que caracterizam as variáveis hidráulicas representadas nos sistemas de telegestão;
- c) Proceder à análise de mapas de consumos, relatórios de distribuição de água e outros documentos;
- d) Gerir o arquivo técnico das unidades locais sob exploração da Divisão de Telegestão.

## SECÇÃO III

**Da Divisão de Ambiente e Águas Residuais**

## Artigo 52.º

**Divisão de Ambiente e Águas Residuais**

São atribuições da Divisão de Ambiente e Águas Residuais:

- a) Assegurar o bom estado de funcionamento e conservação das redes de recolha e drenagem de águas residuais urbanas;
- b) Colaborar em todos os assuntos respeitantes à construção, conservação, manutenção dos sistemas de recolha e drenagem de águas residuais urbanas;
- c) Programar, dirigir e acompanhar as obras por administração direta, garantindo a qualidade técnica e a segurança no local de trabalho;
- d) Promover o acompanhamento das obras de construção de ramais e prolongamentos da rede de drenagem de águas residuais;
- e) Promover a execução dos programas de operação e manutenção dos sistemas de drenagem de águas residuais urbanas e dos planos de contingência, zelando pelo seu cumprimento;
- f) Assegurar os serviços de piquete;
- g) Assegurar a recolha, registo e processamento de dados de exploração;
- h) Implementar medidas para eliminação da afluência de águas pluviais nas redes de recolha e drenagem de águas residuais domésticas;
- i) Controlar as descargas dos coletores municipais no meio hídrico;
- j) Prevenir inundações de águas residuais e danos no interior dos edifícios;
- k) Gerir o serviço de limpeza de fossas;
- l) Promover o conhecimento técnico dos sistemas por todos os seus intervenientes e garantir a colaboração da Divisão na atualização do cadastro;
- m) Colaborar no estudo de aplicação de novos materiais e equipamentos e na uniformização de materiais a utilizar;
- n) Colaborar no lançamento e acompanhamento de empreitadas ou fornecimento de serviços externos para apoio direto da atividade da Divisão;
- o) Assegurar a gestão e manutenção de equipamentos inerentes à atividade da Divisão;
- p) Garantir a implementação de medidas que assegurem a proteção individual e coletiva dos trabalhadores da Divisão, bem como a melhoria das suas condições de trabalho;
- q) Acompanhar as obras de instalação de infraestruturas de outras entidades de forma a salvaguardar a integridade das redes de recolha e drenagem de águas residuais urbanas;
- r) Assegurar a gestão, manutenção e conservação das estações elevatórias de águas residuais, estações de tratamento de águas residuais e estações de tratamento de água;
- s) Assegurar o tratamento da água das origens próprias e colaborar no controlo da qualidade da água para consumo humano;
- t) Controlar, em articulação com outras unidades orgânicas, as lavagens e desinfecções das redes de distribuição e reservatórios do sistema de abastecimento de água;
- u) Colaborar na apreciação dos processos de sistemas prediais de distribuição de água e de drenagem de águas residuais para o licenciamento de unidades industriais no concelho;
- v) Controlar os processos de ligação de descargas de águas residuais industriais na rede pública;
- w) Fazer a monitorização da qualidade das águas residuais tratadas no meio receptor;
- x) Promover a prática de reutilização de águas residuais tratadas e assegurar a colaboração nos projetos que tenham por objetivo a proteção dos recursos hídricos;
- y) Colaborar com a Divisão de Estudos e Planeamento, dando pareceres sobre planeamento e projetos;
- z) Colaborar na instrução de processos de contratação pública nas atividades de apoio diretas da Divisão;
- aa) Zelar pela manutenção, conservação e limpeza dos espaços interiores e exteriores das instalações;

bb) Garantir a implementação de medidas que garantam a proteção individual e coletiva dos trabalhadores da Divisão, bem como a melhoria das suas condições de trabalho;

cc) Promover as ações de sensibilização ambiental em colaboração com outras unidades orgânicas;

dd) Promover a qualificação do pessoal da Divisão, bem como a avaliação do desempenho.

#### Artigo 53.º

##### Manutenção

No âmbito da Manutenção, compete à Divisão de Ambiente e Águas Residuais:

a) Executar os programas de operação e manutenção das redes de recolha e drenagem de águas residuais urbanas, bem como os planos de contingência;

b) Controlar o funcionamento dos serviços de intervenção urgente garantindo a qualidade e a segurança no trabalho;

c) Gerir os recursos associados aos serviços de manutenção e de intervenção urgente e acompanhar todos os trabalhos;

d) Fazer o levantamento de eventuais deficiências, propondo a execução de estudos e obras para a sua correção;

e) Utilizar novas tecnologias na deteção de deficiências prevenindo avarias e roturas na rede pública;

f) Garantir o cumprimento dos procedimentos, zelando pela proteção dos recursos hídricos;

g) Executar os trabalhos de limpeza de fossas;

h) Garantir a implementação de medidas que assegurem a proteção individual e coletiva dos trabalhadores do setor, bem como a melhoria das suas condições de trabalho;

i) Assegurar a gestão e manutenção e limpeza dos equipamentos e viaturas inerentes à atividade do setor;

j) Colaborar na atualização do cadastro.

#### Artigo 54.º

##### Construção

No âmbito da Construção, compete à Divisão de Ambiente e Águas Residuais:

a) Programar, preparar e executar por administração direta todas as obras de reparação, reabilitação e obras novas, garantindo a qualidade técnica e a segurança, em cumprimento das normas e regulamentos em vigor;

b) Gerir os recursos associados ao serviço de construção e acompanhar todos os trabalhos;

c) Assegurar a reparação de deficiências, substituição de coletores, ramais e acessórios de forma a minimizar os incómodos;

d) Garantir a implementação de medidas que assegurem a proteção individual e coletiva dos trabalhadores do setor, bem como a melhoria das suas condições de trabalho;

e) Assegurar a gestão, manutenção e limpeza dos equipamentos inerentes à atividade do setor;

f) Colaborar na atualização do cadastro.

#### Artigo 55.º

##### Estações de Tratamento

Quanto às Estações de Tratamento, compete à Divisão de Ambiente e Águas Residuais:

a) Garantir o tratamento da água das origens próprias e colaborar no controlo da qualidade da água para consumo humano;

b) Efetuar as lavagens e desinfecções das redes de distribuição e reservatórios do sistema de abastecimento de água;

c) Assegurar a exploração e manutenção das estações de tratamento de águas residuais, estações elevatórias de águas residuais e estações de tratamento de águas;

d) Assegurar a manutenção preventiva de todos os equipamentos mecânicos em articulação com a Divisão de Apoio Logístico;

e) Zelar pela manutenção e limpeza dos espaços interiores e exteriores das instalações;

f) Assegurar o cumprimento dos planos de contingência;

g) Garantir medidas para assegurar a proteção individual e coletiva dos trabalhadores do setor, bem como a melhoria das suas condições de trabalho.

#### Artigo 56.º

##### Ambiente

No âmbito do Ambiente, compete à Divisão de Ambiente e Águas Residuais:

a) Gerir os processos de ligação de descargas de águas residuais industriais na rede pública, colaborando nas respetivas ações de fiscalização;

b) Proceder à apreciação dos requerimentos de ligação de utentes industriais à rede de drenagem de águas residuais para efeitos de atribuição das respetivas autorizações;

c) Localizar eventuais fontes de poluição e tomar as medidas necessárias para a sua eliminação;

d) Promover a prática de reutilização de águas residuais tratadas e assegurar a colaboração nos projetos que tenham por objetivo a proteção dos recursos hídricos;

e) Promover ações de sensibilização ambiental nas matérias da competência dos SMAS em colaboração com a Divisão de Auditoria, Certificação e Comunicação.

## CAPÍTULO V

### Das Unidades Flexíveis do Departamento Administrativo e Financeiro

#### Artigo 57.º

##### Unidades Flexíveis do Departamento Administrativo e Financeiro

Ao Departamento Administrativo e Financeiro compete dirigir as atribuições decorrentes do artigo 16.º da estrutura nuclear dos Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra, enquadrando a ação das seguintes unidades orgânicas flexíveis:

- Divisão Administrativa;
- Divisão Financeira;
- Divisão de Contabilidade.

## SECÇÃO I

### Da Divisão Administrativa

#### Artigo 58.º

##### Divisão Administrativa

São atribuições da Divisão Administrativa:

a) Providenciar a implementação de novas técnicas e sistemas de tratamento e classificação de documentação articulando com o setor responsável pela receção de correspondência geral e com o Arquivo;

b) Assegurar a organização funcional do arquivo geral, definindo com outros setores a eventual articulação com outros arquivos específicos e com as necessidades da implementação de métodos de racionalização e simplificação do manuseamento de documentos;

c) Garantir a gestão económica, material e administrativa dos *stocks* de todos os artigos de economato;

d) Assegurar o procedimento, periódico, da inventariação física das existências;

e) Organizar e controlar o trabalho a desenvolver pelos trabalhadores, com a categoria de assistente operacional, integrados na Divisão;

f) Elaborar estudos e emitir pareceres sobre os assuntos relativos às suas atribuições;

g) Desenvolvimento, modernização e normalização de formulários e impressos de modo a promover uma maior eficácia administrativa;

h) Organização e gestão do centro de documentação controlando e tratando toda a documentação ao nível da entrada e da utilização;

i) Promover a qualificação do pessoal da Divisão, bem como a avaliação do desempenho.

#### Artigo 59.º

##### Secção de Arquivo

São atribuições da Secção de Arquivo:

a) Promover a organização e responsabilizar-se pela conservação, atualização e movimento dos arquivos da correspondência geral e de outra documentação;

b) Organizar, manter funcional e zelar pela segurança do arquivo geral, definindo a eventual articulação com outros arquivos específicos e com as necessidades da implementação de métodos de racionalização e simplificação do manuseamento de documentos;

c) Arquivar todos os documentos, originais ou classificados como tal, de acordo com a legislação, que sejam remetidos para arquivo;

d) Propor métodos para destruição de documentos, de acordo com a legislação, garantida que esteja, nos casos aplicáveis, a sua existência em suporte adequado;

e) Prestar apoio a todos os setores fornecendo cópias dos documentos necessários ao normal funcionamento dos Serviços.

## Artigo 60.º

**Secção de Econoato, Documentação e Reprodução**

São atribuições da Secção de Econoato, Documentação e Reprodução:

- a) Assegurar a gestão económica, material e administrativa dos *stocks* de todos os artigos de econoato, providenciando pelo seu registo de inventário e pela sua normalização;
- b) Colaborar no orçamento de material de econoato;
- c) Controlar as requisições para reposição de *stocks*;
- d) Proceder periodicamente à inventariação física das existências;
- e) Acompanhar a execução dos contratos de manutenção no âmbito das suas atribuições;
- f) Organizar e gerir com eficiência e economia o serviço de reprografia e os restantes meios de reprodução de documentos;
- g) Organizar e controlar o trabalho a desenvolver pelos trabalhadores, com a categoria de assistente operacional, integrados nas Secções;
- h) Gerir o centro de documentação controlando e tratando toda a documentação ao nível da entrada e da utilização.

## Artigo 61.º

**Secção de Secretaria Geral**

São atribuições da Secção de Secretaria Geral:

- a) Proceder à receção, registo e distribuição da correspondência recebida, bem como o registo, selagem e distribuição da correspondência expedida pelos Serviços;
- b) Organizar e manter atualizado um copião geral de toda a correspondência expedida;
- c) Coordenar a distribuição de ordens de serviço, comunicações de serviço e outros documentos que não sejam adstritos a outros setores;
- d) Emitir pareceres sobre a atividade normal da Secção, necessidades e outros aspetos julgados pertinentes;
- e) Receber vales e cheques dirigidos aos Serviços, fazer a respetiva listagem e entregá-la na Tesouraria.

## SECCÃO II

**Da Divisão Financeira**

## Artigo 62.º

**Divisão Financeira**

São atribuições da Divisão Financeira:

- a) Coordenar todas as ações respeitantes à gestão dos *stocks*;
- b) Elaborar programas de aprovisionamento global, atendendo aos parâmetros de economia, qualidade e prazos de entrega, assegurando a sua racionalidade;
- c) Garantir, a todo o momento, a existência de elementos atualizados sobre o nível de *stocks* dos Serviços;
- d) Assegurar e controlar a disponibilização imediata da informação entre o Aprovisionamento e *Stocks* e o Armazém;
- e) Garantir o lançamento de concursos para fornecimento de bens e serviços e assegurar os procedimentos de controlo administrativo respetivos;
- f) Controlar a atividade financeira dos Serviços, propondo periodicamente planos de tesouraria;
- g) Garantir a recolha, organização e tratamento de toda a informação de cobrança dos diversos serviços prestados, bem como o registo e controlo dos movimentos de fundos, em conta, em resultado da cobrança efetuada relativamente a cada um dos serviços, de modo a permitir a elaboração de orçamentos de tesouraria de curto e médio prazos;
- h) Estudar e avaliar a antiguidade das dívidas existentes em função da sua maturidade;
- i) Elaborar um quadro de indicadores de gestão, organizando periodicamente um conjunto de informações que sintetizem os resultados da atividade desenvolvida, de modo a que se encontrem disponíveis sempre que solicitados;
- j) Incentivar e participar na normalização e racionalização de procedimentos;
- k) Promover a qualificação do pessoal da Divisão, bem como a avaliação do desempenho.

## Artigo 63.º

**Secção de Aprovisionamento e Stocks**

Compete à Secção de Aprovisionamento e Stocks:

- a) Acompanhar a atualização dos ficheiros de existências nos armazéns;

- b) Proceder a conferências de inventário nos períodos previamente estipulados junto do armazém e em colaboração com o mesmo;

c) Informar superiormente os pontos de encomenda, *stocks* mínimos, casos de rutura de *stocks* e outros, de modo a permitir a constituição e gestão racional dos *stocks* de acordo com critérios definidos em articulação com o Armazém e os setores utilizadores;

d) Manter atualizado o ficheiro de fornecedores e suas condições de fornecimento;

e) Receber as requisições para a aquisição de materiais e serviços, cumprindo e verificando os procedimentos em vigor para a sua efetivação;

f) Proceder a consultas ao mercado sobre preços e outras condições de fornecimento de materiais e serviços, assim como manter atualizado o respetivo ficheiro de preços;

g) Submeter à apreciação dos requisitantes a qualidade técnica dos materiais e serviços apresentados nas propostas;

h) Processamento de todas as requisições de materiais e serviços depois de devidamente aprovados;

i) Assegurar que os aprovisionamentos se efetuem atendendo em simultâneo aos parâmetros de economia, qualidade e prazos de entrega;

j) Assegurar todo o processo administrativo relativo a fornecimentos de bens e serviços de acordo com as normas legais aplicáveis;

k) Acompanhar, no âmbito das suas atribuições, a execução dos contratos relativos a fornecimentos de bens e serviços.

## Artigo 64.º

**Secção do Armazém**

São atribuições da Secção do Armazém:

a) Receber os materiais, procedendo à sua conferência e providenciando pelas suas cargas e descargas;

b) Codificar, localizar, movimentar, arrumar e conservar os materiais armazenados a seu cargo;

c) Satisfazer as requisições e devoluções feitas ao armazém, quando devidamente autorizadas;

d) Alertar o aprovisionamento quando o *stock* está reduzido ou em excesso, assim como prestar outras informações necessárias para contabilização, controlo e gestão de *stocks*;

e) Registrar todas as entradas e saídas dos armazéns, mantendo permanentemente atualizado o ficheiro de existências, e efetuar o inventário e controlo físico dos materiais armazenados;

f) Providenciar pela recuperação de materiais;

g) Zelar pela manutenção das condições de limpeza, arrumação e segurança do armazém.

## Artigo 65.º

**Secção de Tesouraria**

São atribuições da Secção de Tesouraria:

a) Preparar e efetuar pagamentos e recebimentos em função das ordens emanadas e de acordo com as disposições legais e respetivos documentos comprovativos;

b) Proceder à guarda e conferência do numerário e outros valores;

c) Proceder à elaboração do balancete diário de caixa dos serviços;

d) Depositar os excedentes do fundo de maneo necessário nas diversas instituições de crédito onde os Serviços possuem conta;

e) Cumprir as disposições legais e regulamentares aplicáveis sobre a contabilidade, tendo em vista as determinações especiais que regem a atividade dos Serviços;

f) Elaborar as previsões de tesouraria, nomeadamente as mensais e anuais, colaborando na preparação dos orçamentos periódicos.

## Artigo 66.º

**Secção de Gestão e Controlo de Cobranças**

São atribuições da Secção de Gestão e Controlo de Cobranças:

a) Recolher, organizar e tratar toda a informação de cobrança dos diversos serviços prestados;

b) Registrar e controlar os movimentos de fundos, em conta, em resultado da cobrança efetuada relativamente a cada um dos serviços;

c) Controlar as despesas de cobrança nas suas diversas origens;

d) Analisar, evidenciar e propor a correção de eventuais anomalias de cobrança, resultantes da integração dos diversos ficheiros de cobrados;

e) Controlar os valores sujeitos a juros de mora que sejam recebidos sem juros, de acordo com a informação diária prestada à Tesouraria, no momento de prestação de contas.

## SECÇÃO III

## Da Divisão de Contabilidade

## Artigo 67.º

## Divisão de Contabilidade

São atribuições da Divisão de Contabilidade:

a) Assegurar o normal funcionamento do sistema contabilístico dos Serviços;

b) Garantir, através da contabilidade orçamental, o registo das receitas e despesas tendo em vista a elaboração da conta de gerência, efetuando o controlo das dotações das verbas consignadas a cada rubrica, através de:

Cabimento e compromisso da despesa a realizar;

Pagamento da despesa, mediante a emissão prévia das autorizações de pagamento.

c) Assegurar, através da contabilidade geral e respetivo Plano Oficial de Contabilidade, os seguintes objetivos:

Controlo e análise das variações patrimoniais, verificadas no ano económico;

Controlo do equilíbrio financeiro dos Serviços através da análise dos montantes das várias rubricas do ativo, passivo e situação líquida;

Controlo e análise da rentabilidade global, através da análise das estruturas de custos e proveitos por natureza;

Controlo dos débitos e créditos a curto, médio e longo prazos, de modo a permitir, em função dos seus vencimentos, colaborar na definição de uma política de pagamentos e recebimentos para a manutenção de uma situação de tesouraria ajustada à solvência dos compromissos assumidos.

d) Satisfazer, com base na contabilidade analítica de exploração, os seguintes objetivos:

Determinação de resultados globais e sectoriais;

Determinação da rentabilidade das atividades — exploração de águas de abastecimento e águas residuais e outras atividades;

Determinação de custos de serviços prestados;

Determinação dos custos das obras internas e para terceiros;

Determinação dos custos de funcionamento dos centros de custo.

e) Elaborar um quadro de indicadores de gestão, organizando periodicamente um conjunto de informações que sintetizem os resultados da atividade desenvolvida, de modo a que se encontrem disponíveis sempre que solicitados;

f) Efetuar, no final de cada exercício, o balanço, demonstração de resultados e outros documentos que fazem parte do relatório e contas dos Serviços;

g) Preparar a informação indispensável à elaboração dos orçamentos dos Serviços;

h) Preparar, periodicamente, a informação ou a documentação a enviar ao Tribunal de Contas;

i) Preparar, periodicamente, os dados necessários para a elaboração do plano plurianual de investimentos, bem como do balanço social;

j) Colaborar na definição e simplificação de circuitos contabilísticos e assegurar as ligações indispensáveis ao tratamento automático de dados;

k) Incentivar e participar na normalização e racionalização de procedimentos;

l) Promover a qualificação do pessoal da Divisão, bem como a avaliação do desempenho.

## Artigo 68.º

## Secção de Contabilidade Orçamental, Geral e Analítica

São atribuições da Secção de Contabilidade Orçamental, Geral e Analítica:

a) Registar as receitas e despesas, controlando as respetivas dotações orçamentais;

b) Cabimentar as despesas a realizar;

c) Efetuar a cativação de verbas, mediante o comprovativo das despesas realizadas;

d) Promover o pagamento das despesas mediante a emissão prévia das autorizações de pagamento;

e) Colaborar na elaboração dos orçamentos, revisões e alterações orçamentais, bem como das contas de gerência;

f) Receber e conferir todos os documentos que se destinem à Contabilidade, independentemente de deverem ou não ser contabilizados;

g) Proceder à separação dos documentos por grupos de movimentos a realizar, efetuando a sua classificação de acordo com o plano de contas aprovado;

h) Efetuar o controlo da informação contabilística, verificando se cada documento está devidamente classificado;

i) Conferir todos os movimentos processados com as informações de base que lhes deram origem;

j) Registar os movimentos em computador, atualizando os respetivos ficheiros e processando as respetivas listagens de fornecedores, balancetes e extratos de conta;

k) Proceder, com base em mapas informáticos, à análise e verificação de contas;

l) Receber todos os dados necessários ao custeio e apuramento de custos;

m) Promover a conciliação entre a contabilidade geral e a contabilidade analítica;

n) Analisar os dados referentes aos custos e às atividades de cada centro;

o) Processar as imputações de custos de acordo com os critérios definidos;

p) Elaborar os mapas de custeio de cada centro de custo;

q) Processar a repartição e imputação dos custos dos centros aos utilizadores, às explorações ou a resultados;

r) No âmbito das suas atribuições, analisar, preencher e tratar as declarações inerentes às obrigações fiscais dos Serviços, bem como os inquéritos que lhe sejam solicitados;

s) Controlar e gerir as restituições, bem como a emissão da autorização de pagamento e cheque respetivos.

## Artigo 69.º

## Secção de Gestão do Património

São atribuições da Secção de Gestão do Património:

a) Registar, em fichas individuais, os bens do imobilizado, garantindo a gestão e controlo das respetivas fichas;

b) Apurar as amortizações semestrais e anuais;

c) Efetuar a gestão e o controlo da carteira de seguros;

d) Proceder à contabilização das ordens de serviço executadas pelos vários setores dos Serviços;

e) Orçamentar ramais de ligação;

f) Proceder ao cálculo do custo/hora de mão-de-obra, das máquinas e das viaturas para imputação às obras;

g) Elaborar, periodicamente, mapas síntese com informação relativa aos diversos tipos de ordens de serviço executadas;

h) Colaborar na execução do inventário ao Armazém;

i) Proceder à análise, gestão e controlo das garantias bancárias;

j) No âmbito das suas atribuições, analisar, preencher e tratar as declarações inerentes às obrigações fiscais dos Serviços, bem como os inquéritos que lhe sejam solicitados.

## CAPÍTULO VI

## Das Unidades Flexíveis do Departamento de Recursos Humanos

## Artigo 70.º

## Unidades Flexíveis do Departamento de Recursos Humanos

Ao Departamento de Recursos Humanos compete dirigir as atribuições decorrentes do artigo 17.º da estrutura nuclear dos Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra, enquadrando a ação das seguintes unidades orgânicas flexíveis:

a) Divisão de Gestão de Pessoal;

b) Divisão de Ação Social, Segurança e Saúde.

## SECÇÃO I

## Da Divisão de Gestão de Pessoal

## Artigo 71.º

## Divisão de Gestão de Pessoal

São atribuições da Divisão de Gestão de Pessoal:

a) Colaborar na elaboração de estudos e ou propostas de regulamentos relativos a admissões, mobilidade, férias, faltas, licenças e outros assuntos relativos a pessoal;

b) Proceder a estudos e propor os procedimentos necessários à identificação das carências de pessoal;

c) Elaborar estudos e propor normas conducentes à execução das medidas de gestão de pessoal;

- d) Assegurar os procedimentos técnicos administrativos referentes à gestão de pessoal, formação, recrutamento e seleção de pessoal;
- e) Participar na interpretação e aplicação da legislação respeitante a pessoal e na elaboração de informações que possam ter interesse para os trabalhadores, cuja divulgação interna se entenda por conveniente;
- f) Promover e acompanhar o levantamento anual das necessidades de formação, bem como a elaboração e a divulgação do plano de formação;
- g) Acompanhar e apoiar a realização das ações de formação, de acordo com o respetivo plano;
- h) Elaborar estudos e propostas de medidas a tomar, face à avaliação dos resultados obtidos com as ações de formação realizadas;
- i) Acompanhar e apoiar as Secções ou setores que lhe estão subordinados;
- j) Promover a qualificação do pessoal da Divisão, bem como a avaliação do desempenho.

## Artigo 72.º

**Secção de Gestão de Pessoal**

São atribuições da Secção de Gestão:

- a) Organizar e atualizar os processos individuais, bem como os respetivos ficheiros;
- b) Receber, analisar e submeter a despacho todos os pedidos emitidos pelas chefias respeitantes a admissões de pessoal;
- c) Instruir os processos de nomeação e contratação de pessoal de acordo com as normas legais e regulamentares em vigor;
- d) Executar as tarefas de todo o expediente geral, tais como: emissão do cartão de identidade, controlo de assiduidade e da pontualidade e elaboração de informações com base no registo de presenças, faltas e licenças;
- e) Elaborar mapas referentes ao absentismo e outros necessários à análise estatística;
- f) Proceder à recolha de dados para cálculo e processamento de todas as remunerações;
- g) Elaborar os processos relativos ao abono das prestações familiares e de outras prestações complementares, bem como das pensões de aposentação e de sobrevivência;
- h) Organizar o plano anual de férias para aprovação superior;
- i) Instruir os processos inerentes à progressão nas carreiras, através das diversas formas legais de alteração da posição remuneratória;
- j) Organizar os processos relacionados com entidades externas, em especial com a ADSE, Caixa Geral de Aposentações, Instituto da Segurança Social, sindicatos e outras;
- k) Proceder ao tratamento e determinação das comparticipações da ADSE, bem como ao seu processamento;
- l) Preparar, periodicamente, os dados necessários para a elaboração do plano e do relatório de atividades, do orçamento financeiro e do balanço social;
- m) Participar na interpretação da legislação respeitante a pessoal e na elaboração de informações que possam ter interesse para os trabalhadores e cuja divulgação interna se entenda por conveniente;
- n) Organizar e manter atualizado um ficheiro de legislação, despachos, comunicações de serviço, informações e outros relacionados com pessoal;
- o) Promover a divulgação de comunicações e ordens de serviço respeitantes ao setor;
- p) Elaborar o mapa de pessoal.

## Artigo 73.º

**Secção de Recrutamento e Seleção**

São atribuições da Secção de Recrutamento e Seleção:

- a) Organizar e acompanhar os processos de concursos, dando apoio administrativo aos respetivos júris;
- b) Receber, analisar, informar e submeter a despacho todos os pedidos de mobilidade apresentados pelos trabalhadores;
- c) Receber, analisar, informar e submeter a despacho todos os pedidos de estágios;
- d) Preparar, periodicamente, os dados necessários para a elaboração do plano e do relatório de atividades, bem como do orçamento financeiro;
- e) Estabelecer contactos com outras entidades, tendo como objetivo assegurar as condições necessárias para um adequado recrutamento de pessoal;
- f) Promover a aplicação de critérios de avaliação de desempenho, de acordo com a legislação em vigor, e acompanhar o respetivo processo anual;
- g) Colaborar na descrição, análise e qualificação de funções, bem como na realização de estudos e propostas que permitam uma gestão previsional de recursos humanos;
- h) Participar na interpretação da legislação respeitante ao recrutamento e seleção de pessoal;
- i) Participar na elaboração do balanço social.

## Artigo 74.º

**Formação**

No âmbito da Formação, compete à Divisão de Gestão de Pessoal:

- a) Proceder ao levantamento anual das necessidades de formação;
- b) Elaborar e divulgar o plano anual de formação tendo em conta as diversas funções e as necessidades existentes nos Serviços;
- c) Organizar as ações de formação, internas e externas, de acordo com o plano de formação;
- d) Proceder à avaliação dos resultados obtidos com as ações de formação realizadas;
- e) Preparar, periodicamente, os dados necessários para a elaboração do plano e do relatório de atividades;
- f) Estabelecer contactos com outras entidades, tendo em vista trocas de experiências no campo da formação;
- g) Colaborar na descrição, análise e qualificação de funções, tendo em vista a definição de adequados perfis funcionais ou profissionais;
- h) Organizar e manter atualizada toda a legislação referente à área de formação de recursos humanos;
- i) Participar na elaboração do balanço social.

## SECÇÃO II

**Da Divisão de Ação Social, Segurança e Saúde**

## Artigo 75.º

**Divisão de Ação Social, Segurança e Saúde**

São atribuições da Divisão de Ação Social, Segurança e Saúde:

- a) Estudar, elaborar e propor medidas relacionadas com o funcionamento do Serviço de Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho;
- b) Realizar e acompanhar a operacionalização dos planos de emergência dos edifícios e instalações com a colaboração de todas as unidades orgânicas;
- c) Colaborar na descrição, análise e qualificação de funções, tendo em vista a definição de adequados perfis funcionais ou profissionais;
- d) Promover e acompanhar o acolhimento e a integração de novos trabalhadores nos Serviços, bem como a realização de eventos socioculturais que promovam o seu desenvolvimento;
- e) Assegurar a elaboração e atualização do “Guia do Trabalhador”;
- f) Estudar, elaborar e propor medidas relacionadas com o bem-estar social dos trabalhadores dos Serviços;
- g) Organizar e manter atualizada toda a legislação referente à formação de recursos humanos, bem como a que se refere ao Serviço de Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho;
- h) Promover a qualificação do pessoal da Divisão, bem como a avaliação do desempenho.

## Artigo 76.º

**Secção de Segurança e Saúde no Trabalho**

São atribuições da Secção de Segurança e Saúde no Trabalho:

- a) Realizar e acompanhar a operacionalização dos planos de emergência dos edifícios e instalações com a colaboração de todas as unidades orgânicas;
- b) Identificar e avaliar os riscos para a segurança e saúde nos locais de trabalho;
- c) Elaborar os programas de prevenção de riscos para a segurança e saúde e medidas de proteção e prevenção;
- d) Organizar os meios destinados à proteção coletiva e individual e coordenar as medidas a adotar em caso de perigo grave e iminente;
- e) Dar parecer técnico sobre todas as alterações aos locais, equipamentos e processos de trabalho;
- f) Elaborar os planos de segurança e saúde para as obras a realizar por administração direta e assegurar o seu cumprimento através da realização de ações sistemáticas de fiscalização;
- g) Promover a vigilância da saúde, bem como a organização e manutenção dos registos clínicos e outros elementos informativos relativos a cada trabalhador;
- h) Proceder à análise dos acidentes de trabalho e das doenças profissionais e organizar e acompanhar os processos de acidentes de trabalho;
- i) Elaborar e manter atualizados os resultados dos riscos relativos aos grupos de trabalhadores a eles expostos, bem como dos acidentes de trabalho, incidentes de trabalho e acontecimentos perigosos;
- j) Promover a realização periódica de exames de saúde, tendo em vista a determinação da aptidão física e psíquica dos trabalhadores para o exercício das suas funções;

k) Realizar as inspeções internas de segurança sobre o controlo de riscos e sobre a observância das normas e medidas de prevenção nos locais de trabalho;

l) Assegurar o cumprimento do Regulamento de Utilização de Equipamentos de Proteção Individual e Fardamentos em colaboração com outras unidades orgânicas;

m) Assegurar o registo atualizado dos equipamentos de proteção individual e fardamentos distribuídos a cada trabalhador em colaboração com todas as unidades orgânicas;

n) Zelar pela segurança de todos os edifícios e instalações dos Serviços, promovendo o levantamento, previsão e avaliação de situações de roubo, incêndio, inundações, e outras calamidades provocadas pela ação do homem ou da natureza, assegurando a existência dos planos necessários à sua prevenção e mitigação;

o) Verificar a existência de sinalização de segurança nos locais de trabalho.

#### Artigo 77.º

##### Secção de Ação Social

São atribuições da Secção de Ação Social:

a) Promover o acolhimento e integração de novos trabalhadores dos Serviços;

b) Elaborar e atualizar o “*Guia do Trabalhador*”;

c) Colaborar com os serviços de apoio social da Câmara Municipal e de outras entidades, tendo em vista a realização de estudos e a adoção de medidas relacionadas com o bem-estar social dos trabalhadores dos Serviços;

d) Estudar e propor formas de apoio social aos trabalhadores que delas careçam;

e) Apoiar e incentivar a realização de eventos socioculturais que promovam o desenvolvimento dos trabalhadores;

f) Apoiar e incentivar quaisquer formas de associação dos trabalhadores, desde que legalmente constituídas e ou autorizadas;

g) Colaborar com o Serviço de Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho, no acompanhamento dos trabalhadores e nas suas relações com as entidades de saúde e ou de apoio social externas;

h) Apoiar os trabalhadores vítimas de doença ou de acidente de trabalho;

i) Apoiar e acompanhar outros grupos específicos do universo populacional, tais como: trabalhadores estudantes, situações de pré e pós aposentação e famílias com elementos portadores de deficiência;

j) Preparar, periodicamente, os dados necessários para a elaboração do plano e do relatório de atividades, bem como do balanço social;

k) Promover a informação técnica, na fase de projeto e de execução das obras, sobre a divulgação de medidas de prevenção relativas a instalações, locais, equipamentos e processos de trabalho.

## CAPÍTULO VII

### Das Unidades Flexíveis do Departamento de Resíduos e Logística

#### Artigo 78.º

##### Unidades Flexíveis do Departamento de Resíduos e Logística

Ao Departamento de Resíduos e Logística compete dirigir as atribuições decorrentes do artigo 18.º da estrutura nuclear dos Serviços Municipalizados de Água e Saneamento de Sintra, enquadrando a ação das seguintes unidades orgânicas flexíveis:

a) Divisão de Resíduos Sólidos;

b) Divisão de Apoio Logístico.

#### SECÇÃO I

##### Divisão de Resíduos Sólidos

#### Artigo 79.º

##### Divisão de Resíduos Sólidos

São atribuições da Divisão de Resíduos Sólidos:

a) Planear e implementar os circuitos de recolha de resíduos sólidos urbanos;

b) Assegurar a recolha de todos os resíduos urbanos, promovendo o seu transporte a destino adequado;

c) Organizar e gerir o serviço municipal de recolha e transporte de resíduos sólidos;

d) Promover e incentivar a participação da população na aplicação da política de separação de resíduos, providenciando e disponibilizando as condições adequadas e necessárias para o efeito;

e) Promover a planificação de recolha seletiva de materiais, no âmbito do Sistema de deposição de resíduos sólidos urbanos, em estreita articulação com as entidades de âmbito intermunicipal

f) Participar na gestão integrada de resíduos;

g) Proceder à distribuição, substituição, lavagem e manutenção dos recipientes para a deposição de resíduos;

h) Emitir parecer sobre a construção ou a localização de instalações destinadas à deposição de resíduos, no âmbito de operações urbanísticas ou de obras públicas, em articulação com a Divisão de Estudos e Planeamento e com a Câmara Municipal de Sintra;

i) Promover a qualificação do pessoal da Divisão, bem como a avaliação do desempenho anual.

#### Artigo 80.º

##### Divisão de Apoio Logístico

São atribuições da Divisão de Apoio Logístico:

a) Coordenar e dirigir as obras em regime de administração direta, no âmbito das atribuições da Divisão;

b) Colaborar no lançamento de empreitadas e fornecimento de serviços externos para apoio direto das atividades da Divisão;

c) Assegurar que se efetuem os trabalhos de reposição de pavimentos, aquando da construção e conservação das redes de abastecimento de água, de águas residuais urbanas ou outros;

d) Assegurar que se efetuem os trabalhos de conservação dos edifícios dos Serviços e, sempre que solicitado, das instalações afetas aos sistemas de abastecimento de água e de drenagem e tratamento de águas residuais urbanas;

e) Assegurar que se efetuem os trabalhos solicitados de construção de elementos para as redes de águas de abastecimento e de águas residuais urbanas, material para armazém, bem como a manutenção de válvulas e conservação de edifícios no âmbito da especialidade de serralharia;

f) Assegurar que se efetuem todos os trabalhos solicitados de manutenção dos órgãos das instalações do sistema de águas de abastecimento, bem como a reparação e conservação dos mesmos;

g) Assegurar a manutenção dos equipamentos instalados no interior dos edifícios, grupos geradores e postos de transformação;

h) Assegurar a existência de manuais atualizados para a manutenção de todos os equipamentos dos Serviços, no âmbito da Divisão;

i) Assegurar a gestão e operacionalidade dos circuitos da rede rádio móvel e providenciar a satisfação das necessidades dos Serviços;

j) Assegurar o bom funcionamento de todos os circuitos elétricos da responsabilidade da Divisão, existentes no interior dos edifícios e instalações, e providenciar a satisfação das necessidades dos Serviços;

k) Assegurar que se programem as manutenções dos veículos e máquinas, se analisem e controlem os custos das revisões, reparações e manutenções para cada máquina e veículo, através da ficha histórica destas manutenções, bem como a elaboração de normas de conservação e manutenção dos mesmos;

l) Estabelecer, com os diversos setores dos Serviços, o planeamento de paragem de máquinas e veículos a fim de dar cumprimento ao plano de manutenções e revisões;

m) Analisar os mapas de paragem das máquinas e veículos e estudar os custos da sua inatividade;

n) Colaborar na definição das características e especificações, assim como na uniformização das ferramentas e materiais necessários ao correto funcionamento do setor;

o) Colaborar com a Divisão de Estudos e Planeamento e Divisão de Fiscalização nos estudos e projetos relativos aos Serviços;

p) Promover a qualificação do pessoal da Divisão, bem como a avaliação do desempenho anual.

#### Artigo 81.º

##### Energia e Equipamentos

Quanto à Energia e Equipamentos, compete à Divisão de Apoio Logístico:

1 — No âmbito da energia e equipamentos:

a) Avaliar e elaborar propostas de abertura de concursos para a aquisição de equipamento e acessórios de telecomunicações da rede rádio móvel, tendo em vista a sua renovação e otimização;

b) Gerir contratos de energia, acompanhamento e avaliação de contratos relativamente a consumos, energia reativa, soluções de otimização e rentabilização de tarifários;

c) Gerir contratos de gás combustível, acompanhamento e avaliação das necessidades e consumos, otimização e rentabilização dos mesmos;

d) Implementar energias renováveis, estudo e análise de novas soluções e ou otimização das existentes, rentabilização dos investimentos e controlo de utilização;

e) Elaborar as propostas de aquisição de todos os equipamentos necessários ao normal funcionamento das instalações de responsabilidade da Divisão;

f) Gerir a certificação energética dos edifícios de acordo com os regulamentos em vigor e implementar medidas de eficiência energética.

2 — No âmbito da manutenção de equipamentos:

a) Gerir, avaliar, controlar a reposição e a aquisição de peças de substituição;

b) Assegurar a manutenção de todos os equipamentos da responsabilidade da Divisão;

c) Assegurar a gestão e manutenção de todos os ascensores, de acordo com a legislação vigente;

d) Assegurar a gestão, manutenção e calibração de toda a instrumentação de controlo e medida, da responsabilidade da Divisão;

e) Assegurar, em colaboração com o Departamento de Recursos Humanos, os equipamentos de segurança passiva e ativa dos edifícios e instalações;

f) Assegurar, em colaboração com o Departamento de Recursos Humanos os sistemas anti-intrusão dos edifícios e instalações;

g) Assegurar, em colaboração com o Departamento de Recursos Humanos os recursos e manutenção de equipamentos associados ao serviço de segurança contra incêndios;

h) Gerir e manter dos sistemas de videovigilância dos edifícios e instalações, assegurando o cumprimento dos procedimentos legais de gravação de dados e controlando o processo de legalização dos sistemas instalados, junto da entidade competente.

3 — No âmbito da serralharia:

a) Assegurar, sempre que solicitado, a manutenção, a reparação e o fabrico de peças e componentes para as redes de abastecimento de água e de águas residuais urbanas;

b) Assegurar a manutenção dos edifícios, no âmbito da especialidade.

4 — No âmbito da eletricidade:

a) Assegurar a manutenção das instalações elétricas, da responsabilidade da Divisão, e rede rádio móvel;

b) Assegurar a manutenção dos edifícios, no âmbito da especialidade.

Artigo 82.º

#### Construção Civil e Espaços Verdes

Quanto à Construção Civil, compete à Divisão de Apoio Logístico:

1 — No âmbito da pavimentação:

a) Preparar e repor pavimentos em calçada ou betuminoso, resultantes de roturas no sistema de águas de abastecimento ou águas residuais urbanas;

b) Remover e limpar detritos sobranes, resultantes da reposição de pavimentos.

2 — No âmbito da intervenção geral e espaços verdes:

a) Assegurar os trabalhos de conservação de construção civil de edifícios e instalações dos Serviços;

b) Executar obras de construção baseadas em projetos de pequena dimensão;

c) Abrir e fechar roços, provenientes de roturas ou de manutenção da rede de águas de abastecimento ou da rede de águas residuais urbanas;

d) Assegurar a criação e manutenção dos espaços verdes existentes nos edifícios e instalações.

Artigo 83.º

#### Gestão de Frota

1 — Quanto à Gestão de Frota, compete à Divisão de Apoio Logístico:

a) Controlar e monitorizar a frota, através de tecnologia adequada, assegurando a elaboração periódica de mapas e relatórios necessários;

b) Gerir a documentação do parque auto, assegurando a otimização de recursos humanos e da condição da frota, permitindo responder, a qualquer momento, à situação operacional de veículos e máquinas;

c) Gerir e distribuir os condutores, consoante as necessidades, pelos veículos e máquinas disponíveis;

d) Gerir o programa de renovação da frota de veículos e máquinas;

e) Gerir e controlar a aquisição de combustíveis, de acordo com as necessidades operacionais;

f) Gerir e controlar os sinistros, promovendo ações de sensibilização dos condutores para as diversas vertentes da condução defensiva;

g) Controlar e gerir os contratos de seguro automóvel;

h) Elaborar os planos de manutenção preventiva, corretiva e preditiva da frota de veículos e máquinas, bem como a elaboração do plano de inspeções periódicas obrigatórias;

i) Assegurar a manutenção dos rádios, centrais e repetidores que servem a frota destes Serviços;

j) Controlar os custos operacionais da frota, propor medidas de redução de custos, rentabilização e otimização de recursos;

k) Controlar o cumprimento do regulamento de utilização de viaturas e da folha de serviço diário de cada máquina e veículo.

2 — No âmbito da manutenção auto:

a) Assegurar as revisões periódicas com base nos planos de manutenção preventiva, em estreita colaboração com o setor de gestão de frota;

b) Assegurar a reparação geral de todos os veículos da frota e equipamentos dos Serviços, dentro da área da especialidade;

c) Gerir e controlar os óleos, lubrificantes e peças de substituição ou desgaste, em função das necessidades operacionais, elaborando lista de stock mínimo a manter em armazém;

d) Lavar, limpar, proceder às mudanças de óleo, substituição de filtros e componentes dos sistemas de travões, bem como a lubrificação de veículos;

e) Processar e registar informaticamente as ações de reparação e manutenção executadas.

## CAPÍTULO VIII

### Disposições Finais

Artigo 84.º

#### Entrada em vigor

O presente Regulamento de Organização da estrutura flexível e subunidades orgânicas dos Serviços Municipalizados entra em vigor no dia seguinte ao da sua publicação no *Diário da República*, nos termos do estatuto no n.º 6 do artigo 10.º do Decreto-Lei n.º 305/2009, de 23 de outubro.

Artigo 85.º

#### Revogação

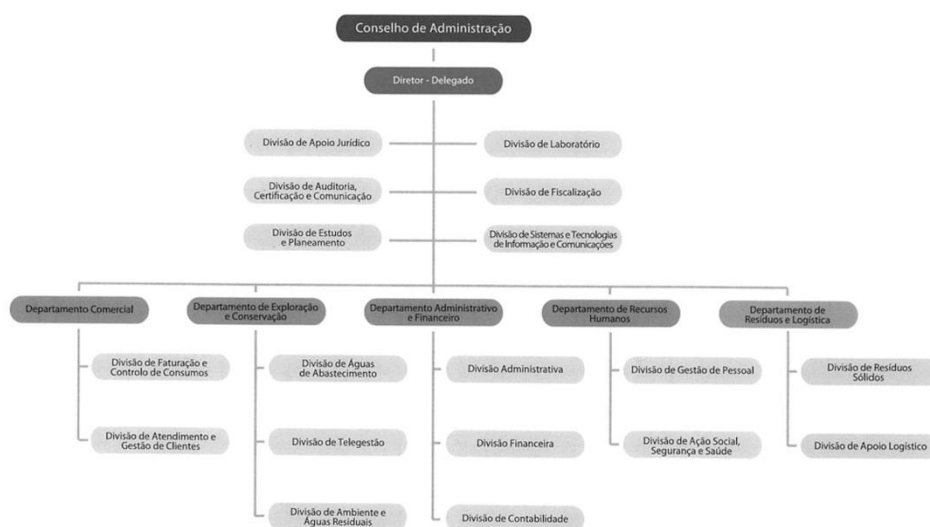
Com a publicação referida no artigo anterior, fica revogada a estrutura flexível dos Serviços Municipalizados a que se refere a deliberação n.º 828/2013, publicado no *Diário da República*, 2.ª série, n.º 63, de 1 abril de 2013.

Artigo 86.º

#### Interpretação

Compete ao Presidente do Conselho de Administração decidir sobre eventuais dúvidas de interpretação ou omissões do presente regulamento.

13 de março de 2014. — O Vogal do Conselho de Administração, *Pedro Manuel da Costa Ventura*.



207688751



## PARTE I

### ESCOLA UNIVERSITÁRIA VASCO DA GAMA

#### Regulamento n.º 120/2014

##### Regulamento de Creditação de Competências da EUVG

###### (Preâmbulo)

O capítulo VII do Decreto-Lei n.º 74/2006, de 24 de março (que estabelece o regime jurídico dos graus académicos e diplomas do ensino superior), alterado pelos Decretos-Lei n.º 107/2008, de 25 de junho, n.º 230/2009, de 14 de setembro, e n.º 115/2013, de 7 de agosto, consagra normas relativas à mobilidade dos estudantes entre cursos e estabelecimentos de ensino superior fixando um quadro de referência para a creditação de competências, distinto do sistema de equivalências.

O mesmo diploma legal introduziu na sua versão original, a possibilidade de creditação da experiência profissional e da formação pós-secundária, nos termos do disposto no seu artigo 45.º. A recente revisão operada pelo Decreto-lei n.º 115/2013, de 7 de agosto, efetua uma regulamentação mais precisa destas normas, referentes à creditação de formações e experiências, tanto no plano dos procedimentos como ao nível dos limites quantitativos, motivo pelo qual se procede, igualmente, a uma revisão do presente Regulamento.

As normas gerais fixadas deverão continuar a ser interpretadas como um documento de princípios e de procedimentos adotados pela Escola Universitária Vasco da Gama, num processo de contínua aprendizagem.

###### Artigo 1.º

###### (Objetivo e âmbito)

1 — O presente regulamento estabelece as normas relativas aos processos de creditação na Escola Universitária Vasco da Gama, para efeitos do disposto no artigo 45.º do Decreto-Lei n.º 74/2006, de 24 de março, alterado pelos Decretos-Lei n.ºs 107/2008, de 25 de junho, 230/2009, de 14 de setembro, e 115/2013, de 7 de agosto, doravante designado por GADES.

2 — O disposto neste regulamento aplica-se a todas as formações conferidas pela Escola Universitária Vasco da Gama.

###### Artigo 2.º

###### (Definições)

Entende-se por:

a) «Formação Certificada» a que pode ser confirmada através de certificado oficial, passado por Instituições de Ensino Superior nacionais ou estrangeiras, ou outras devidamente reconhecidas, desde que a formação seja de nível superior ou pós-secundário, incluindo as disciplinas, unidades curriculares e outros módulos, pertencentes a planos de estudos de cursos superiores, nacionais ou estrangeiros, e cursos de especialização tecnológica, de entre outros que sejam reconhecidos pelo Conselho Científico da Escola Universitária Vasco da Gama.

b) «Creditação de Formação Certificada» o processo de atribuição de créditos ECTS em áreas científicas e unidades curriculares de planos de estudos de cursos, conferidos pela Escola Universitária Vasco da Gama, em resultado da formação a que se refere o ponto anterior.

c) «Creditação de Experiência Profissional» o processo de atribuição de créditos ECTS, em áreas científicas e unidades curriculares de planos de estudos de cursos, conferidos pela Escola Universitária Vasco da Gama, em resultado de uma efetiva aquisição de competências decorrente de experiência profissional de nível adequado e compatível com o grau em causa.

###### Artigo 3.º

###### (Creditação)

1 — Para efeitos do disposto no artigo 45.º do GADES, e tendo em vista o prosseguimento de estudos para a obtenção de grau académico ou diploma, a Escola Universitária Vasco da Gama:

a) Credita nos seus ciclos de estudos a formação realizada no âmbito de outros ciclos de estudos superiores conferentes de grau em estabelecimentos de ensino superior nacionais ou estrangeiros,

**Decreto Lei n.º 83/2011**

Estabelece as especificações técnicas para a análise e monitorização das massas de águas superficiais e subterrâneas

3584

Diário da República, 1.ª série—N.º 117—20 de Junho de 2011

e dos Transportes Terrestres, I. P. (IMTT, I. P.), em duas situações: *i*) quando o veículo tenha sido objecto de candidatura a incentivo ao abate, no âmbito do Programa de Investimentos e Despesas de Desenvolvimento da Administração Central (PIDDAC), enquanto o respectivo processo se encontre pendente, e *ii*) quando, por falta de serviço, o veículo esteja imobilizado.

Em segundo lugar, em ambos os casos referidos prevê-se a isenção do pagamento da taxa de cancelamento de matrícula.

Em terceiro lugar, no caso de reposição de matrícula, estes veículos ficam igualmente isentos da inspeção extraordinária e da respectiva taxa de reposição da matrícula.

Assim:

Nos termos da alínea *a*) do n.º 1 do artigo 198.º da Constituição, o Governo decreta o seguinte:

**Artigo 1.º****Objecto**

O presente decreto-lei aprova o regime de cancelamento temporário da matrícula dos automóveis pesados de mercadorias afectos ao transporte público.

**Artigo 2.º****Aditamento ao Código da Estrada**

É aditado ao Código da Estrada, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 114/94, de 3 de Maio, e alterado pelos Decretos-Leis n.ºs 214/96, de 20 de Novembro, 2/98, de 3 de Janeiro, e 265-A/2001, de 28 de Setembro, pela Lei n.º 20/2002, de 21 de Agosto, pelos Decretos-Leis n.ºs 44/2005, de 23 de Fevereiro, 113/2008, de 1 de Julho, e 113/2009, de 18 de Maio, e pelas Leis n.ºs 78/2009, de 13 de Agosto, e 46/2010, de 7 de Setembro, o artigo 119.º-A, com a seguinte redacção:

**«Artigo 119.º-A****Cancelamento temporário de matrícula de veículos pesados de mercadorias afectos ao transporte público**

1 — Pode ser temporariamente cancelada a matrícula de veículos de transporte público rodoviário de mercadorias, nas seguintes condições:

*a*) Quando o veículo tenha sido objecto de candidatura a incentivo ao abate, no âmbito do Programa de Investimentos e Despesas de Desenvolvimento da Administração Central (PIDDAC), enquanto o respectivo processo se encontre pendente;

*b*) Quando, por falta de serviço, o veículo esteja imobilizado.

2 — O cancelamento temporário a que se refere o número anterior é requerido nos serviços desconcentrados do IMTT, I. P., ficando sujeito à entrega:

*a*) Dos documentos de identificação do veículo; e

*b*) De declaração do proprietário ou legítimo possuidor em como o veículo não é submetido à circulação na via pública sem que seja reposta a matrícula.

3 — O cancelamento temporário a que se refere a alínea *b*) do n.º 1 tem a duração máxima de 24 meses.

4 — Os veículos objecto do presente artigo ficam isentos da taxa de cancelamento de matrícula, bem

como, no caso de reposição de matrícula, da respectiva taxa e inspeção extraordinária, salvo os veículos abrangidos pela alínea *a*) do n.º 1 cujas candidaturas tenham sido rejeitadas por falta de cumprimento dos requisitos necessários.»

**Artigo 3.º****Entrada em vigor**

O presente decreto-lei entra em vigor 15 dias após a sua publicação.

Visto e aprovado em Conselho de Ministros de 31 de Março de 2011. — *José Sócrates Carvalho Pinto de Sousa* — *Emanuel Augusto dos Santos* — *Rui Carlos Pereira* — *José Manuel Santos de Magalhães* — *António Augusto da Ascenção Mendonça*.

Promulgado em 6 de Junho de 2011.

Publique-se.

O Presidente da República, ANÍBAL CAVACO SILVA.

Referendado em 6 de Junho de 2011.

O Primeiro-Ministro, *José Sócrates Carvalho Pinto de Sousa*.

**MINISTÉRIO DO AMBIENTE E DO ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO****Decreto-Lei n.º 83/2011**

de 20 de Junho

O Programa do XVIII Governo Constitucional prevê como um domínio de intervenção prioritário da política ambiental os recursos hídricos e, em especial, a qualidade da água.

A poluição da água constitui uma ameaça para o ambiente, para a saúde humana e para a manutenção dos ecossistemas, pelo que importa continuar a desenvolver medidas que a permitam combater.

O presente decreto-lei procede à transposição para a ordem jurídica interna da Directiva n.º 2009/90/CE, da Comissão, de 31 de Julho, que estabelece especificações técnicas para a análise e monitorização químicas do estado da água.

A Directiva n.º 2000/60/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro, que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água, alterada pela Directiva n.º 2008/32/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 11 de Março, determina a necessidade de serem aprovadas as especificações técnicas e os métodos normalizados de análise e de controlo do estado da água, que foram adoptados pela Directiva n.º 2009/90/CE, da Comissão, de 31 de Julho, que agora se transpõe.

Neste sentido, a Lei da Água, aprovada pela Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro, determina a necessidade de assegurar a homogeneidade, o controlo da qualidade e a monitorização do estado das águas, com o objectivo de garantir o bom estado das águas. Além disso, prevê que as especificações técnicas e os métodos normalizados de análise e controlo do estado da água sejam estabelecidos em legislação a aprovar.

Assim, para garantir a qualidade das águas, o presente decreto-lei estabelece, em primeiro lugar, as especificações

técnicas para a análise e monitorização dos parâmetros químicos e físico-químicos caracterizadores do estado das massas de água superficiais e subterrâneas, garantindo que se atinjam os objectivos de qualidade estabelecidos na Directiva n.º 2000/60/CE.

De forma a garantir a qualidade e a comparabilidade dos resultados analíticos dos laboratórios para efectuar a monitorização química do estado da água, todos os laboratórios devem observar, para a validação dos métodos de análise utilizados, a norma NP EN ISO/IEC 17025, que estabelece requisitos gerais de competência para laboratório de ensaio e de calibração.

Os métodos de análise química da água devem cumprir determinados critérios de desempenho mínimo que são estabelecidos de acordo com o disposto no presente decreto-lei, de modo a assegurar a comparabilidade dos resultados.

Em segundo lugar, determina-se que, para efectuem análises químicas, os laboratórios devem demonstrar a sua competência, através da correspondente acreditação. Contudo, sempre que sejam introduzidos novos parâmetros a analisar, a demonstração de competência num período transitório de um ano pode ser efectuada através da participação em programas de ensaio de aptidão reconhecidos a nível internacional ou nacional. Os resultados do programa em questão devem ser avaliados com base nos sistemas de pontuação internacionalmente reconhecidos.

Em terceiro lugar, atribui-se às administrações das regiões hidrográficas a responsabilidade de garantir, nas respectivas áreas de jurisdição, a monitorização e a análise químicas do estado da água, de acordo com o disposto no presente decreto-lei, independentemente de serem efectuadas pelos seus próprios meios ou com recurso a entidades exteriores.

Por último, importa sublinhar que o disposto no Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, que 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, quanto a métodos analíticos de referência, passa a reger-se pelas normas constantes do presente decreto-lei para efeitos de avaliação do estado químico das massas de água superficiais e subterrâneas.

Assim:

Nos termos da alínea *a*) do n.º 1 do artigo 198.º da Constituição, o Governo decreta o seguinte:

#### Artigo 1.º

##### Objecto

1 — O presente decreto-lei estabelece especificações técnicas para a análise e monitorização dos parâmetros químicos e físico-químicos caracterizadores do estado das massas de água superficiais e subterrâneas, nos termos do n.º 6 do artigo 54.º da Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro, doravante designada por Lei da Água, e do artigo 4.º do Decreto-Lei n.º 77/2006, de 30 de Março, e transpõe para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2009/90/CE, da Comissão, de 31 de Julho, que estabelece especificações técnicas para a análise e monitorização químicas do estado da água.

2 — O presente decreto-lei estabelece, igualmente:

*a*) Os critérios de desempenho mínimo para métodos de análise a serem aplicados sempre que se monitoriza o estado das águas, dos sedimentos e do biota;

*b*) As regras aplicáveis à demonstração da qualidade dos resultados analíticos.

3 — O presente decreto-lei procede, ainda, à regulamentação parcial do n.º 5 do artigo 46.º e do n.º 3 do artigo 47.º da Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro, no que respeita, respectivamente, à monitorização do estado químico das águas superficiais e das águas subterrâneas.

#### Artigo 2.º

##### Âmbito

O presente decreto-lei aplica-se à análise e monitorização químicas do estado da água no que respeita:

*a*) Às massas de água superficiais, aos sedimentos e ao biota;

*b*) Às massas de água subterrâneas.

#### Artigo 3.º

##### Definições

1 — Para efeitos de aplicação do presente decreto-lei são aplicáveis as definições de «águas superficiais», «biota» e «sedimentos» constantes do Decreto-Lei n.º 103/2010, de 24 de Setembro.

2 — Sem prejuízo da definição de «águas superficiais», constante da alínea *a*) do n.º 4 do artigo 1.º do Decreto-Lei n.º 103/2010, de 24 de Setembro, são aplicáveis as definições constantes do artigo 4.º da Lei da Água.

#### Artigo 4.º

##### Métodos de análise e critérios de desempenho mínimo

1 — As administrações das regiões hidrográficas (ARH) devem assegurar que todos os métodos analíticos de campo, de laboratório e em linha que são utilizados nos programas de monitorização dos parâmetros químicos e físico-químicos caracterizadores do estado da água são validados e documentados de acordo com a norma NP EN ISO/IEC 17025, ou com outras normas equivalentes aceites a nível internacional.

2 — As ARH devem assegurar que os critérios de desempenho mínimo para todos os métodos de análise são baseados numa incerteza de medição igual ou inferior a 50 %, para um factor de expansão (*k*) igual a 2, estimada ao nível das normas de qualidade ambiental (NQA) relevantes e num limite de quantificação (LQ) igual ou inferior a 30 % das mesmas NQA relevantes.

3 — Na ausência de uma norma de qualidade ambiental relevante para um parâmetro determinado, ou na ausência de um método de análise que cumpra os critérios de desempenho mínimo estabelecidos no número anterior, as ARH devem assegurar que a monitorização é efectuada utilizando as melhores técnicas disponíveis sem implicar custos excessivos.

4 — As ARH devem igualmente assegurar que os procedimentos de colheita de amostras de água, de sedimentos e de biota, bem como os procedimentos de conservação e transporte das amostras estão acreditados em conformidade com a norma NP EN ISO/IEC 17025 para a realização de actividades de colheita de amostras de acordo com a norma ISO 5667 ou com outras normas, reconhecidas a nível internacional, específicas ou adequadas a cada substância e método analítico.

5 — Os resultados devem ser sempre acompanhados pela incerteza de medição, indicação do método analítico, do limite de detecção (LD) e do LQ.

6 — Para efeitos do presente decreto-lei, entende-se por:

a) «Limite de detecção» (LD), o sinal de saída ou o valor de concentração acima do qual é possível afirmar, com um determinado nível de confiança (normalmente 95%), que uma amostra é diferente de uma amostra em branco que não contenha qualquer analito de interesse;

b) «Limite de quantificação» (LQ), um múltiplo do limite de detecção numa concentração do analito que se pode determinar razoavelmente com um nível aceitável de exactidão e precisão, sendo que o limite de quantificação pode ser calculado utilizando um padrão ou amostra adequados, e pode ser obtido a partir do ponto de calibração mais baixo da curva de calibração, descontando o branco;

c) «Incerteza de medição», o parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores quantitativos atribuídos a um mensurando, com base na informação utilizada.

#### Artigo 5.º

##### Cálculo dos valores médios

1 — Quando, numa amostra determinada, as quantidades das mensurandas físico-químicas ou químicas forem inferiores ao LQ, o cálculo dos valores médios para os resultados das medições é obtido através da fixação em metade do valor do LQ em causa.

2 — Se o valor médio das medições, calculado nos termos do número anterior, for inferior ao LQ, deve ser referido por «inferior ao limite de quantificação» ou «<LQ».

3 — O disposto no n.º 1 não é aplicável a mensurandas que constituam somas totais de um grupo determinado de parâmetros físico-químicos ou mensurandas químicas, incluindo os seus produtos de metabolização, degradação e reacção, sendo nestes casos fixados em zero os resultados inferiores ao LQ das substâncias individuais.

#### Artigo 6.º

##### Controlo e garantia da qualidade

1 — As ARH devem assegurar que a colheita de amostras e os ensaios relativos à monitorização das características físico-químicas ou químicas da água, dos sedimentos e do biota são efectuados por laboratórios acreditados segundo a norma NP EN ISO/IEC 17025 pelo Instituto Português de Acreditação, I. P., ou por um organismo nacional de acreditação estrangeiro signatário de acordo de reconhecimento mútuo em matéria de ensaios.

2 — Sempre que sejam aprovados novos parâmetros químicos a analisar, as ARH, durante um período de um ano contado da aprovação dos novos parâmetros, devem assegurar que os laboratórios que executam as análises relativas à monitorização das características químicas da água, dos sedimentos e do biota, que não estejam acreditados para esses parâmetros, demonstrem a sua competência na análise das mensurandas físico-químicas ou químicas relevantes mediante:

a) A participação com bom desempenho em programas de ensaio de aptidão disponíveis que abranjam os métodos de análise referidos no artigo 4.º, de mensurandas em níveis de concentração que sejam representativos dos programas de monitorização química do estado da água; e

b) A existência de controlo de qualidade interno validado que inclua a análise de materiais de referência disponíveis que sejam representativos das amostras a analisar e tenham níveis de concentração adequados em relação às NQA relevantes referidas no n.º 3 do artigo 4.º

3 — Os programas de ensaio de aptidão referidos na alínea a) do número anterior são considerados adequados desde que:

a) Sejam organizados por entidades acreditadas ou reconhecidas nacional ou internacionalmente e satisfaçam os requisitos da norma ISO/IEC 17043, ou de outras normas equivalentes que sejam aceites a nível internacional;

b) O desempenho dos laboratórios seja avaliado com base em sistemas de pontuação estabelecidos na norma ISO/IEC 17043 ou na norma ISO 13528, ou noutras normas equivalentes aceites a nível internacional.

4 — O Instituto da Água, I. P., deve verificar se os resultados das análises relativas à monitorização das características físico-químicas ou químicas da água referidas nos n.ºs 1 e 2 se encontram de acordo com o disposto no n.º 5 do artigo 4.º

#### Artigo 7.º

##### Normas e guias aplicáveis

Para efeitos da aplicação do disposto nos artigos 4.º e 6.º, devem ser sempre consideradas as versões mais actualizadas das normas e guias referidos nesses artigos.

#### Artigo 8.º

##### Alteração ao Decreto-Lei n.º 103/2010, de 24 de Setembro

O artigo 9.º do Decreto-Lei n.º 103/2010, de 24 de Setembro, passa a ter a seguinte redacção:

##### «Artigo 9.º

[...]

1 — .....

a) .....

b) As concentrações de uma ou mais substâncias indicadas nos anexos I e II do presente decreto-lei podem ultrapassar as respectivas NQA desde que não afectem a conformidade da parte remanescente da massa de água superficial em relação a essas NQA.

2 — .....

3 — .....

4 — .....

5 — .....

#### Artigo 9.º

##### Referências legais

Devem ser entendidas como sendo feitas às normas constantes do presente decreto-lei as referências:

a) Aos métodos analíticos de referência constantes do n.º 1 dos artigos 8.º e 16.º do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, alterado pelos Decretos-Leis n.ºs 52/99, de 20 de Fevereiro, 53/99, de 20 de Fevereiro, 54/99, de 20 de Fevereiro, 56/99, de 26 de Fevereiro, 431/99, de 22 de

Outubro, 243/2001, de 5 de Setembro, 135/2009, de 3 de Junho, e 103/2010, de 24 de Setembro;

b) Ao anexo III do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, alterado pelos Decretos-Leis n.ºs 52/99, de 20 de Fevereiro, 53/99, de 20 de Fevereiro, 54/99, de 20 de Fevereiro, 56/99, de 26 de Fevereiro, 431/99, de 22 de Outubro, 243/2001, de 5 de Setembro, 135/2009, de 3 de Junho, e 103/2010, de 24 de Setembro.

#### Artigo 10.º

##### Regiões Autónomas

Os actos e procedimentos necessários à execução do presente decreto-lei nas Regiões Autónomas dos Açores e da Madeira competem às entidades das respectivas administrações regionais com atribuições e competências nas matérias em causa.

#### Artigo 11.º

##### Norma revogatória

É revogado o anexo III do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, alterado pelos Decretos-Leis n.ºs 52/99, de 20 de Fevereiro, 53/99, de 20 de Fevereiro, 54/99, de 20 de Fevereiro, 56/99, de 26 de Fevereiro, 431/99, de 22 de Outubro, 243/2001, de 5 de Setembro, 135/2009, de 3 de Junho, e 103/2010, de 24 de Setembro.

Visto e aprovado em Conselho de Ministros de 7 de Abril de 2011. — *José Sócrates Carvalho Pinto de Sousa* — *João Titterington Gomes Cravinho* — *José Carlos das Dores Zorrinho* — *Dulce dos Prazeres Fidalgo Álvaro Pássaro*.

Promulgado em 2 de Junho de 2011.

Publique-se.

O Presidente da República, ANÍBAL CAVACO SILVA.

Referendado em 9 de Junho de 2011.

O Primeiro-Ministro, *José Sócrates Carvalho Pinto de Sousa*.

#### Decreto-Lei n.º 84/2011

##### de 20 de Junho

A Directiva n.º 2006/123/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Dezembro, relativa aos serviços no mercado interno, que estabeleceu os princípios e os critérios que devem ser observados pelos regimes de acesso e de exercício de actividades de serviços na União Europeia, foi transposta para a ordem jurídica interna pelo Decreto-Lei n.º 92/2010, de 26 de Julho.

Menos burocracia, procedimentos mais rápidos e acesso mais fácil ao exercício de actividades tornam o mercado de serviços mais competitivo, contribuindo para o crescimento económico e para a criação de emprego. Por outro lado, para além da competitividade do mercado dos serviços, garante-se ainda aos consumidores uma maior transparência e informação, proporcionando-lhes uma oferta mais ampla, diversificada e de qualidade superior.

No capítulo VIII do Decreto-Lei n.º 92/2010, de 26 de Julho, procedeu-se à alteração de diversos regimes sectoriais na área do ambiente, adaptando-os às novas regras resultantes desta Directiva n.º 2006/123/CE, referente aos serviços no mercado interno.

Existem, no entanto, outros regimes jurídicos na área do ambiente e do ordenamento do território, cuja alteração importa efectuar, tendo em vista a sua adaptação à mencionada directiva.

No que diz respeito à área do ordenamento do território é objecto de alteração o regime jurídico relativo à produção cartográfica, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 193/95, de 28 de Julho. Consagra-se agora a existência de um balcão único electrónico dos serviços e de registos informáticos, promovendo-se a desburocratização e, simultaneamente, a maior celeridade nos processos. São também introduzidas outras medidas de simplificação, através da eliminação da declaração prévia para o exercício de actividades no domínio da cartografia, que é substituída por uma mera comunicação prévia, que permite o imediato exercício da actividade após o envio de uma comunicação onde se informa que essa actividade se irá iniciar.

Na área do ambiente, é alterado o regime jurídico da deposição de resíduos em aterro, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de Agosto, e o regime de licenciamento do exercício das actividades de pesquisa e captação de águas subterrâneas, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 133/2005, de 16 de Agosto. Também aqui são simplificados e agilizados procedimentos, nomeadamente através do balcão único electrónico dos serviços e de registos informáticos.

Ainda quanto ao regime de licenciamento do exercício das actividades de pesquisa e captação de águas subterrâneas prevê-se a eliminação do âmbito de aplicação do diploma da montagem de equipamentos de extracção de águas subterrâneas, a articulação com o regime da utilização dos recursos hídricos, a eliminação de informação desnecessária para efeitos de obtenção de licença, o reforço do controlo da actividade de pesquisa e captação por parte da Administração tendo em vista a salvaguarda da qualidade dos recursos hídricos e, ainda, a adaptação do regime sancionatório à lei quadro das contra-ordenações ambientais, aprovada pela Lei n.º 50/2006, de 29 de Agosto, alterada pela Lei n.º 89/2009, de 31 de Agosto, e pela Declaração de Rectificação n.º 70/2009, de 1 de Outubro.

Foi promovida a audição da ATISO — Associação Nacional de Técnicos e Industriais de Sondagem.

Assim:

Nos termos da alínea a) do n.º 1 do artigo 198.º da Constituição, o Governo decreta o seguinte:

#### CAPÍTULO I

##### Disposição inicial

#### Artigo 1.º

##### Objecto

O presente decreto-lei procede à simplificação dos seguintes regimes jurídicos, conformando-os com o Decreto-Lei n.º 92/2010, de 26 de Julho, que transpôs para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2006/123/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Dezembro, relativa aos serviços no mercado interno:

- a) Deposição de resíduos em aterro;
- b) Produção cartográfica;
- c) Licenciamento do exercício das actividades de pesquisa e captação de águas subterrâneas.

**Decreto-Lei n.º 306/2007**

Estabelece o regime de qualidade da água destinada ao consumo humano

Diário da República, 1.ª série—N.º 164—27 de Agosto de 2007

5747

h) Dar apoio na resolução de problemas ligados à aplicação do regime jurídico do funcionalismo público;

i) Exercer as competências previstas nas alíneas anteriores, quando aplicável, relativamente a bolseiros, estagiários e pessoal equiparado.

2 — Compete igualmente à Divisão de Gestão de Pessoal dar apoio no planeamento de efectivos, nomeadamente no que se refere à sua afectação pelos diversos sectores.

**MINISTÉRIO DO AMBIENTE, DO ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO E DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL****Decreto-Lei n.º 306/2007**

de 27 de Agosto

O Decreto-Lei n.º 243/2001, de 5 de Setembro, que transpôs para ordem jurídica interna a Directiva n.º 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano, manteve aspectos fundamentais do anterior diploma, o Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto. Este definia já o essencial das obrigações das entidades gestoras, nomeadamente a apresentação do programa de controlo da qualidade da água para consumo humano, a frequência de amostragem de acordo com a população servida, a comunicação dos incumprimentos de valores paramétricos e de outras situações que comportassem risco para a saúde humana, a publicação trimestral dos resultados obtidos nas análises de demonstração de conformidade, a comunicação, até 31 de Março de cada ano, dos dados analíticos da implementação do programa de controlo da qualidade da água relativos ao ano transacto, a realização de análises preferencialmente em laboratórios de ensaios credenciados e os métodos analíticos de referência.

Relativamente ao anterior diploma legal, o Decreto-Lei n.º 243/2001, de 5 de Setembro, modificou a lista dos parâmetros a realizar, alterou alguns valores paramétricos, abordou de uma forma mais racionalizada o controlo dos pesticidas, estabeleceu que o controlo da qualidade da água passava a ser feito na torneira do consumidor e definiu a necessidade de regulamentação das situações em que a gestão e a exploração de um sistema de abastecimento público de água estão sob a responsabilidade de duas ou mais entidades gestoras.

Contudo, a alteração mais significativa foi a criação de uma autoridade competente, o Instituto Regulador de Águas e Resíduos (IRAR), responsável pela coordenação da implementação do diploma. Procedeu-se, assim, à concentração de um conjunto essencial de atribuições, anteriormente dispersas por várias entidades públicas, o que dificultava uma maior eficiência da Administração na fiscalização de uma matéria essencial à protecção da saúde humana. Deste modo, criou-se um quadro institucional mais favorável à consecução do objectivo tendente a alcançar melhores indicadores da qualidade para a água de consumo humano.

Passaram mais de cinco anos sobre a publicação daquele diploma, que se traduziu em consequências globalmente muito positivas para a qualidade da água destinada ao consumo humano, materializadas através de diversos indicadores objectivos. No entanto, um balanço rigoroso sobre a sua implementação não pode deixar de identificar um conjunto de aspectos que importa rever, e que estão na base da presente revisão.

Não estando prevista, a curto ou médio prazo, a revisão da Directiva n.º 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro, diploma que procedeu à sua transposição, torna-se inadiável a revisão do Decreto-Lei n.º 243/2001, de 5 de Setembro.

Optou-se na presente revisão por incorporar os aspectos vertidos no anterior diploma legal e na Portaria n.º 1216/2003, de 16 de Outubro, relativa à repartição de responsabilidades entre entidades gestoras quanto ao controlo da qualidade da água para consumo humano.

Há, no entanto, um conjunto de razões que justificam a revisão do Decreto-Lei n.º 243/2001, de 5 de Setembro.

Por um lado, a necessidade de proceder à definição de uma abordagem mais racionalizada para as zonas de abastecimento com volumes médios diários inferiores a 100 m<sup>3</sup>, nomeadamente no que concerne à frequência de amostragem.

Acresce a necessidade de garantir a desinfecção como processo de tratamento para a redução da ainda elevada percentagem de incumprimentos dos valores paramétricos relativos aos parâmetros microbiológicos. De facto, o esforço técnico e financeiro realizado nos sistemas em alta, materializado em vultuosos investimentos, nem sempre foi acompanhado pela renovação e ampliação dos sistemas em baixa, pelo que ainda não se reflectiu plenamente na qualidade da água que chega ao utilizador final.

Torna-se ainda indispensável a definição e a implementação de um programa de controlo operacional, já que é essencial o controlo regular e frequente de todos os componentes do sistema de abastecimento, por forma a otimizar a qualidade da água no consumidor.

Por outro lado, a experiência decorrente da aplicação do regime ora revisto sustenta a necessidade de introdução de novos parâmetros no controlo da qualidade da água, tendo em conta a existência, em algumas zonas do País, de águas com dureza elevada ou agressivas, ou com frequente aparecimento de florescências de cianobactérias, razões pelas quais deverão ser controladas através da análise de parâmetros específicos.

Tendo em conta que a água para consumo humano pode ser fornecida através de sistemas públicos ou particulares de abastecimento, torna-se também necessário proceder ao tratamento das especificidades destes últimos.

Relevante para a decisão de revisão do actual diploma foi igualmente a necessidade de adaptar melhor a legislação nacional relativa à qualidade da água para consumo humano à Directiva n.º 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro.

Para além destas razões, há outras situações que, embora de menor importância, foram objecto de clarificação no presente decreto-lei.

Foram ouvidos a Associação Nacional de Municípios Portugueses e os órgãos de governo próprio das Regiões Autónomas.

Foi promovida a audição do Conselho Nacional do Consumo.

Assim:

Nos termos 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****Objecto**

1 — O presente decreto-lei estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, procedendo

à revisão do Decreto-Lei n.º 243/2001, de 5 de Setembro, que transpôs para o ordenamento jurídico interno a Directiva n.º 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro, tendo por objectivo proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes da eventual contaminação dessa água e assegurar a disponibilização tendencialmente universal de água salubre, limpa e desejavelmente equilibrada na sua composição.

2 — O presente decreto-lei estabelece ainda os critérios de repartição da responsabilidade pela gestão de um sistema de abastecimento público de água para consumo humano, quando a mesma seja partilhada por duas ou mais entidades gestoras.

#### Artigo 2.º

##### Definições

Para efeitos do disposto no presente decreto-lei, entende-se por:

a) «Acreditação» o procedimento através do qual o organismo nacional de acreditação reconhece formalmente que uma entidade é competente tecnicamente para efectuar uma determinada função específica, de acordo com normas internacionais, europeias ou nacionais;

b) «Água destinada ao consumo humano»:

i) Toda a água no seu estado original, ou após tratamento, destinada a ser bebida, a cozinhar, à preparação de alimentos, à higiene pessoal ou a outros fins domésticos, independentemente da sua origem e de ser fornecida a partir de uma rede de distribuição, de um camião ou navio-cisterna, em garrafas ou outros recipientes, com ou sem fins comerciais;

ii) Toda a água utilizada numa empresa da indústria alimentar para fabrico, transformação, conservação ou comercialização de produtos ou substâncias destinados ao consumo humano, assim como a utilizada na limpeza de superfícies, objectos e materiais que podem estar em contacto com os alimentos, excepto quando a utilização dessa água não afecta a salubridade do género alimentício na sua forma acabada;

c) «Autoridade de saúde» a entidade responsável pela aplicação do presente decreto-lei na componente de saúde pública, em articulação com a autoridade competente;

d) «Comité» a entidade a que se refere o artigo 12.º da Directiva n.º 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano;

e) «Controlo» o conjunto de acções de avaliação da qualidade da água realizadas com carácter regular pelas entidades gestoras, com vista à manutenção da sua qualidade, em conformidade com as normas estabelecidas legalmente;

f) «Controlo operacional» o conjunto de observações, avaliações analíticas e acções a implementar no sistema de abastecimento que contribuem para assegurar a adequada qualidade da água para consumo humano;

g) «Derrogação» a dispensa concedida pela autoridade competente que define, por si ou por decisão da Comissão Europeia, para um determinado período de tempo, um valor paramétrico menos exigente para os parâmetros fixados no presente decreto-lei;

h) «Entidade gestora de sistema de abastecimento partilhado» a entidade responsável pela exploração e gestão de

sistemas de abastecimento de água destinada ao consumo humano para fins privativos;

i) «Entidade gestora de sistema de abastecimento público» a entidade responsável pela exploração e gestão de um sistema de água para consumo humano, através de redes fixas ou de outros meios de fornecimento de água, no âmbito das atribuições de serviço público;

j) «Entidade gestora de sistema de abastecimento público em alta» a entidade responsável por um sistema destinado, no todo ou em parte, ao represamento, à captação, à elevação, ao tratamento, ao armazenamento e à adução de água para consumo público;

l) «Entidade gestora de sistema de abastecimento público em baixa» a entidade responsável por um sistema destinado, no todo ou em parte, ao armazenamento, à elevação e à distribuição de água para consumo público aos sistemas prediais, aos quais liga através de ramais de ligação;

m) «ETA» uma estação de tratamento de água para consumo humano, a qual, na sua forma mais simples, é constituída apenas por desinfecção;

n) «Fiscalização» o conjunto de acções que permitem verificar o cumprimento da legislação referente à qualidade da água para consumo humano;

o) «Método analítico de referência» o método definido pelo presente decreto-lei que permite avaliar com fiabilidade o valor de um parâmetro de qualidade da água relativamente ao qual são comparados outros métodos analíticos utilizados;

p) «Parâmetros conservativos» os parâmetros em relação aos quais seja possível demonstrar não haver alterações negativas entre a estação de tratamento de água para consumo humano e as torneiras dos consumidores;

q) «Parâmetros indicadores» os parâmetros cujo valor deve ser considerado como valor guia, nos termos do presente decreto-lei;

r) «Parâmetros obrigatórios» os parâmetros cujo valor não pode ser ultrapassado, nos termos do presente decreto-lei;

s) «Ponto de amostragem» o local onde é efectuada a colheita de amostra de água para verificação da sua conformidade, nos termos definidos no presente decreto-lei;

t) «Ponto de entrega» o local físico ou conjunto de locais físicos onde é feita a entrega de água para consumo humano por uma entidade gestora a outra entidade gestora, caracterizado por uma uniformidade da qualidade de água;

u) «População servida» o número de habitantes ligados a um sistema de abastecimento, no âmbito de uma zona de abastecimento;

v) «Qualidade da água para consumo humano» a característica dada pelo conjunto de valores de parâmetros microbiológicos e físico-químicos fixados nas partes I, II e III do anexo I do presente decreto-lei e que dele faz parte integrante;

x) «Rede de distribuição» o conjunto de tubagens e acessórios instalados para a distribuição da água para consumo humano desde os reservatórios, ou captações ou estações de tratamento de água, até à entrada nos sistemas de distribuição prediais;

z) «Sistema de abastecimento» o conjunto de equipamentos e infra-estruturas que englobam a captação, o tratamento, a adução, o armazenamento e a distribuição da água para consumo humano;

aa) «Sistema de distribuição predial» o conjunto de canalizações, acessórios e aparelhos instalados entre as

torneiras normalmente utilizadas para consumo humano e o ramal de ligação;

*ab)* «Supervisão de laboratório» o conjunto de ações da autoridade competente que permitem verificar a implementação dos métodos analíticos, do sistema de controlo da qualidade analítica, interno e externo, associado a cada método, assim como as condições de funcionamento dos laboratórios de ensaios responsáveis pelas análises do controlo da qualidade da água para consumo humano;

*ac)* «Valor paramétrico» o valor máximo ou mínimo fixado para cada um dos parâmetros a controlar, tendo em atenção o disposto no presente decreto-lei;

*ad)* «Zona de abastecimento» a área geográfica servida por um sistema de abastecimento na qual a água proveniente de uma ou mais origens pode ser considerada uniforme.

#### Artigo 3.º

##### Autoridade competente

A Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, I. P., abreviadamente designada por ERSAR, I. P., é a autoridade competente para a coordenação e fiscalização da aplicação do presente decreto-lei.

#### Artigo 4.º

##### Autoridade de saúde

1 — As funções de autoridade de saúde relativas à aplicação do presente decreto-lei na componente de saúde pública são exercidas por:

*a)* No caso dos sistemas municipais ou particulares, pelo delegado regional de saúde ou o seu representante designado para o concelho;

*b)* No caso dos sistemas multimunicipais ou intermunicipais, pelo delegado regional de saúde ou o seu representante designado, assessorado pelos delegados de saúde dos concelhos envolvidos;

*c)* No caso dos sistemas multimunicipais ou intermunicipais que abrangem mais de um centro regional de saúde pública, pela Direcção-Geral da Saúde, abreviadamente designada por DGS;

*d)* No caso das intervenções e derrogações a que se referem os artigos 23.º e 24.º do presente decreto-lei, pelo delegado regional de saúde da região onde se localiza o sistema de abastecimento, ou quando estiver em causa mais de uma região, pela DGS.

2 — A autoridade de saúde assegura de forma regular e periódica a vigilância sanitária da qualidade da água para consumo humano fornecida pelas entidades gestoras, bem como as demais funções constantes do presente decreto-lei.

#### Artigo 5.º

##### Âmbito de aplicação

1 — O presente decreto-lei aplica-se às águas destinadas ao consumo humano.

2 — Para as águas referidas na subalínea *ii)* da alínea *b)* do artigo 2.º, a Autoridade de Segurança Alimentar e Económica, abreviadamente designada por ASAE, define e comunica à autoridade competente e à DGS a lista das utilizações nas indústrias alimentares em que a salubridade do produto final não é afectada pela qualidade da água utilizada.

3 — O presente decreto-lei não se aplica:

*a)* Às águas minerais naturais abrangidas pelo disposto na legislação em vigor sobre a matéria;

*b)* Às águas de nascente abrangidas pelo Decreto-Lei n.º 156/98, de 6 de Junho, excepto os valores paramétricos estabelecidos no anexo 1 do presente decreto-lei para os parâmetros fixados pela entidade licenciadora;

*c)* Às águas que são produtos medicinais, na aceção dada a medicamentos pela alínea *ee)* do n.º 1 do artigo 3.º do Decreto-Lei n.º 176/2006, de 30 de Agosto;

*d)* Às águas destinadas à produção de água para consumo humano, abrangidas pelo Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto.

#### Artigo 6.º

##### Normas de qualidade

1 — A água destinada ao consumo humano deve respeitar os valores paramétricos dos parâmetros constantes das partes I, II e III do anexo 1 do presente decreto-lei.

2 — Quando a protecção da saúde humana assim o exija, a DGS fixa os valores aplicáveis a outros parâmetros não incluídos no anexo 1 do presente decreto-lei, cujos valores paramétricos devem respeitar o disposto no n.º 2 do artigo 8.º

#### Artigo 7.º

##### Isonções

1 — Estão isentas da aplicação das normas de qualidade constantes do presente decreto-lei:

*a)* A água que se destina exclusivamente a fins para os quais a autoridade de saúde tenha determinado que a qualidade da água não tem qualquer influência, directa ou indirecta, na saúde dos consumidores;

*b)* A água destinada ao consumo humano fornecida no âmbito de sistemas de abastecimento particular que sirvam menos de 50 pessoas ou que sejam objecto de consumos inferiores a 10 m<sup>3</sup>/dia, em média, excepto se essa água for fornecida no âmbito de uma actividade pública ou privada de natureza comercial, industrial ou de serviços.

2 — Nos casos previstos na alínea *b)* do número anterior, as entidades licenciadoras informam a respectiva autoridade de saúde dos licenciamentos concedidos, devendo esta assegurar que a população afectada é informada da isenção, bem como das medidas necessárias para proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes de qualquer contaminação da água para consumo humano.

3 — Sempre que, no âmbito da alínea *b)* do n.º 1, seja identificado um perigo potencial para a saúde humana devido à qualidade da água, a autoridade de saúde presta o aconselhamento adequado à população servida.

## CAPÍTULO II

### Obrigações de qualidade da água

#### Artigo 8.º

##### Obrigações gerais

1 — As entidades gestoras de sistemas de abastecimento público em baixa devem, tendencialmente, disponibilizar, por rede fixa ou outros meios, água própria para consumo humano devidamente controlada, em quantidade que satis-

faça as necessidades básicas da população e em qualidade, na sua área geográfica de influência.

2 — Compete às entidades gestoras garantir que a água destinada ao consumo humano seja salubre, limpa e desajavelmente equilibrada, designadamente que:

a) Não contenha nenhum microrganismo, parasita ou substância em quantidade ou concentração que possa constituir um perigo potencial para a saúde humana;

b) Cumpra as normas da qualidade fixadas no anexo I do presente decreto-lei;

c) Não seja agressiva, nem incrustante ao longo do sistema de abastecimento, devendo tomar as medidas para dar cumprimento ao disposto no n.º 3 do presente artigo e nos artigos 6.º, 9.º, 10.º, 14.º, 15.º, 16.º, 18.º, 21.º e 28.º

3 — As entidades gestoras devem garantir a realização, caso a caso, de controlos suplementares de substâncias e ou microrganismos para os quais não tenham sido fixados os valores paramétricos a que se refere o artigo 6.º, se houver razões para suspeitar que os mesmos podem estar presentes em quantidades que constituam um perigo potencial para a saúde humana, os quais são determinados pela autoridade de saúde, ouvidas a entidade gestora e a autoridade competente.

4 — A implementação do presente decreto-lei por parte das entidades gestoras não pode provocar, directa ou indirectamente, qualquer deterioração da qualidade da água para consumo humano relevante para a protecção da saúde humana, nem produzir qualquer aumento da poluição das águas utilizadas para a produção de água potável.

5 — As entidades gestoras devem manter os registos relativos ao controlo da qualidade da água para consumo humano e a respectiva documentação por um período mínimo de cinco anos.

#### Artigo 9.º

##### Tratamento da água destinada ao consumo humano

1 — As entidades gestoras asseguram obrigatoriamente um adequado tratamento da água destinada ao consumo humano, de molde a dar cumprimento ao disposto no artigo 6.º e no n.º 2 do artigo 8.º

2 — A água distribuída deve ser submetida a um processo de desinfecção.

3 — As entidades gestoras podem ser dispensadas pela autoridade de saúde do cumprimento do disposto no número anterior se, através do histórico analítico, demonstrarem não terem tido incumprimentos aos parâmetros microbiológicos sem recurso à desinfecção.

4 — Compete às entidades gestoras assegurar a eficácia da desinfecção e garantir, sem comprometer a desinfecção, que a contaminação por subprodutos da água seja mantida a um nível tão baixo quanto possível e não ponha em causa a sua qualidade para consumo humano.

#### Artigo 10.º

##### Verificação da conformidade

1 — O controlo da qualidade da água realiza-se de acordo com o disposto no anexo II do presente decreto-lei e que dele faz parte integrante.

2 — A verificação do cumprimento dos valores paramétricos fixados nos termos do presente decreto-lei é feita:

a) No caso da água fornecida a partir de uma rede de distribuição, no ponto em que, no interior de uma insta-

lação ou estabelecimento, sai das torneiras normalmente utilizadas para consumo humano;

b) No caso da água fornecida a partir de fontanários não ligados à rede de distribuição, no ponto de utilização;

c) No caso da água fornecida por entidades gestoras em alta, nos pontos de amostragem dos pontos de entrega aos respectivos utilizadores;

d) No caso da água fornecida a partir de camiões, navios-cisterna e reservatórios não ligados à rede de distribuição, no ponto de utilização;

e) No caso da água destinada à venda em garrafas e outros recipientes, com ou sem fins comerciais, no fim da linha de enchimento;

f) No caso da água utilizada numa empresa da indústria alimentar, no ponto de utilização.

3 — Nas situações a que se refere a alínea a) do número anterior, a responsabilidade das entidades gestoras cessa sempre que se comprove que o incumprimento dos valores paramétricos fixados nos termos do presente decreto-lei é imputável ao sistema de distribuição predial ou à sua manutenção, excepto nas instalações e nos estabelecimentos em que se fornece água ao público, tais como escolas, hospitais e restaurantes, caso em que deve esclarecer, por escrito, os responsáveis desses estabelecimentos ou instalações sobre os incumprimentos dos valores paramétricos decorrentes dos seus sistemas específicos, logo que deles tenham conhecimento.

4 — Da informação referida no número anterior deve ser dado conhecimento à autoridade competente e à autoridade de saúde.

5 — Quando o incumprimento dos valores paramétricos fixados nos termos do presente decreto-lei seja imputável ao sistema de distribuição predial ou à sua manutenção, a autoridade competente, ouvida, se necessário, a autoridade de saúde, pode determinar aos responsáveis dos estabelecimentos ou das instalações em que se forneça água ao público a adopção de medidas a implementar nas redes prediais para reduzir ou eliminar os riscos de incumprimento dos valores paramétricos, bem como os respectivos prazos, dando conhecimento às entidades gestoras.

6 — Não sendo adoptadas as medidas referidas no número anterior no prazo fixado, a autoridade competente, ouvida a autoridade de saúde, pode determinar que a entidade gestora suspenda o fornecimento de água, caso esteja em risco a saúde humana.

7 — A autoridade competente pode ainda, em articulação com as entidades gestoras, determinar a estas a adopção de outras medidas, tais como a introdução de técnicas de tratamento adequadas para modificar a natureza ou as propriedades da água antes da distribuição, por forma a reduzir ou eliminar os riscos de incumprimento dos valores paramétricos após a distribuição.

8 — A autoridade competente garante ainda que os consumidores afectados são devidamente informados e aconselhados sobre eventuais medidas de correcção suplementares que devam tomar.

#### Artigo 11.º

##### Controlo dos parâmetros conservativos

1 — São considerados parâmetros conservativos:

a) Acrilamida;

b) Antimónio;

c) Arsénio;

- d) Benzeno;
- e) Boro;
- f) Bromatos;
- g) Cádmio;
- h) Cianetos;
- i) Cloretos;
- j) Crómio;
- k) 1,2-dicloroetano;
- l) Fluoretos;
- m) Mercúrio;
- n) Nitratos;
- o) Pesticidas;
- p) Radioactividade;
- q) Selénio;
- r) Sódio;
- s) Sulfatos;
- t) Tetracloroetano e tricloroetano.

2 — O controlo dos parâmetros conservativos é obrigatório para as entidades gestoras que produzam água para consumo humano, devendo ser efectuado com a frequência estabelecida para as entidades gestoras em baixa.

3 — A entidade gestora que distribua água adquirida exclusivamente a outra entidade gestora está dispensada do controlo dos parâmetros conservativos nas zonas de abastecimento onde ocorra essa aquisição exclusiva.

#### Artigo 12.º

##### Controlo dos pesticidas

1 — As entidades gestoras devem controlar os pesticidas cuja presença seja provável numa determinada zona de abastecimento, tendo em conta a localização das suas origens de água.

2 — A Direcção-Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural, abreviadamente designada por DGADR, fixa até 31 de Julho de cada ano os pesticidas a controlar pelas entidades gestoras no ano seguinte.

3 — Quando as origens forem superficiais, a DGADR fixa os períodos mais adequados para a sua pesquisa, devendo o procedimento ser realizado em articulação com as administrações de região hidrográfica, abreviadamente designadas por ARH, e com a autoridade competente.

4 — A lista resultante do número anterior é publicitada pela autoridade competente, que a disponibiliza através do seu sítio na Internet.

5 — Se uma entidade gestora pretender a dispensa do controlo dos pesticidas referidos no n.º 1 relativamente a uma ou mais zonas de abastecimento, deve requerê-la à respectiva direcção regional de agricultura, com base nas práticas agrícolas e no tipo e na localização geográfica da captação.

6 — O requerimento referido no número anterior é enviado à DGADR, acompanhado da pronúncia da direcção regional de agricultura, emitindo aquela um parecer no prazo de 30 dias.

7 — O parecer referido no número anterior é vinculativo, devendo as entidades gestoras remetê-lo à autoridade competente, a qual decide em conformidade no prazo de 15 dias a contar da sua recepção.

8 — A autoridade competente deve elaborar uma lista de pesticidas a pesquisar anualmente nos rios internacionais, a qual deve ser actualizada até ao dia 31 de Julho de cada ano.

#### Artigo 13.º

##### Dispensa do controlo analítico

1 — As entidades gestoras podem solicitar à autoridade competente a dispensa da análise de um ou mais parâmetros do controlo de inspecção para as zonas de abastecimento com volumes médios diários inferiores a 100 m<sup>3</sup>.

2 — O disposto no número anterior não se aplica aos parâmetros *Enterococos* e *Clostridium perfringens*.

3 — Para efeitos do disposto no n.º 1, as entidades gestoras devem evidenciar os resultados obtidos em laboratório considerado apto pelo autoridade competente, nos termos deste decreto-lei, correspondentes a pelo menos três determinações analíticas distribuídas equitativamente no tempo, durante um período mínimo de um ano, relevando, para este efeito, os valores obtidos a partir de 1 de Janeiro de 2004.

4 — A dispensa da determinação dos parâmetros do controlo de inspecção é válida por um período de três anos.

5 — No termo da validade da dispensa, a entidade gestora deve incluir no programa de controlo da qualidade da água, abreviadamente designado por PCQA, a determinação de todos os parâmetros do controlo de inspecção, de acordo com a frequência estabelecida no anexo II do presente decreto-lei.

6 — O pedido de dispensa referido no n.º 1 pode ser renovado, desde que não tenham sido detectados incumprimentos no ano a que se refere o PCQA mencionado no número anterior.

7 — As entidades gestoras devem comunicar à autoridade competente, logo que dela tenha conhecimento, qualquer alteração das circunstâncias com base nas quais foi concedida a dispensa do controlo analítico.

### CAPÍTULO III

#### Programa de controlo da qualidade da água

#### Artigo 14.º

##### Elaboração e aprovação

1 — As entidades gestoras devem dispor, no início de cada ano civil, de um PCQA, aprovado pela autoridade competente.

2 — O PCQA é elaborado nos termos definidos no anexo III do presente decreto-lei, do qual faz parte integrante, e submetido à aprovação da autoridade competente:

- a) No caso das entidades gestoras em alta, até 15 de Setembro do ano anterior ao período a que diz respeito;
- b) No caso das entidades gestoras em baixa, até 30 de Setembro do ano anterior ao período a que diz respeito.

3 — O requerimento de aprovação do PCQA é apresentado em suporte informático e através de uma plataforma informática que funciona no sítio da Internet da autoridade competente, designada por PCQA-online, sendo as subsequentes comunicações no âmbito do respectivo procedimento realizadas por meios electrónicos.

4 — O PCQA considera-se tacitamente aprovado na ausência de pronúncia da autoridade competente no prazo máximo de 45 dias contado a partir de 30 de Setembro.

5 — A não aprovação do PCQA não dispensa as entidades gestoras de realizarem o controlo da qualidade da água para consumo humano, de acordo com o disposto no presente decreto-lei.

## Artigo 15.º

**Implementação**

1 — As entidades gestoras devem implementar integralmente o PCQA aprovado pela autoridade competente, devendo ser-lhe comunicada imediatamente qualquer alteração ao programa previamente aprovado, excepto as relativas aos pontos de amostragem, quando os pontos de amostragem alternativos sejam representativos da área da zona de abastecimento que se pretende controlar, as quais devem ser objecto de registo.

2 — As entidades gestoras em alta devem preparar e manter um registo actualizado contendo:

- a) Planta esquemática com a localização e a identificação dos pontos de entrega e das infra-estruturas existentes e respectivas interligações;
- b) Informação das derrogações autorizadas;
- c) Descrição das medidas correctivas tomadas para cumprir com os valores paramétricos;
- d) Informação das situações de restrição à utilização da água para consumo humano que tenham ocorrido.

3 — As entidades gestoras em baixa devem preparar e manter um registo actualizado contendo:

- a) Planta do concelho com a delimitação das zonas de abastecimento e indicação esquemática das infra-estruturas existentes;
- b) Estimativa da população servida, por zona de abastecimento;
- c) Informação das derrogações autorizadas;
- d) Descrição das medidas correctivas tomadas para cumprir com os valores paramétricos;
- e) Informação das situações de restrição à utilização da água para consumo humano que tenham ocorrido.

4 — Os registos referidos nos números anteriores devem ser tornados acessíveis ao público ou aos clientes nos locais próprios e sempre que for solicitada a sua consulta.

5 — Os resultados da verificação da qualidade da água para consumo humano obtidos na implementação do PCQA aprovado devem ser comunicados pelas entidades gestoras à autoridade competente até 31 de Março do ano seguinte àquele a que dizem respeito, em formato por esta definido.

6 — O disposto no presente artigo e no artigo anterior não se aplica às entidades gestoras de sistemas de abastecimento particular, sem prejuízo do cumprimento das restantes obrigações constantes do presente decreto-lei.

## Artigo 16.º

**Controlo de fontanários não ligados à rede pública**

1 — Os fontanários não ligados à rede pública de distribuição de água que sejam origem única de água para consumo humano e propriedade do município ou das juntas de freguesia devem integrar o PCQA do serviço em baixa.

2 — Os contratos relativos a sistemas de gestão delegada ou concessionada celebrados a partir da entrada em vigor do presente decreto-lei devem indicar a quem compete o cumprimento do disposto no número anterior, presumindo-se que tal responsabilidade impende sobre o delegante ou concedente na ausência de menção expressa.

3 — As entidades titulares dos sistemas de abastecimento que tenham delegado ou concessionado as obrigações referidas no n.º 1 apenas para parte da sua área geográfica de influência mantêm aquelas obrigações na área geográfica não incluída no âmbito da delegação ou da concessão.

4 — Quando os fontanários referidos no n.º 1 não reúnam condições para ser origem de água para consumo humano, as entidades gestoras devem providenciar uma alternativa de fornecimento de água, em quantidade e qualidade.

5 — As entidades gestoras em baixa podem integrar no PCQA os fontanários propriedade do município ou das juntas de freguesia, não ligados à rede pública de distribuição de água, que não sejam origem única de água para consumo humano.

6 — No caso dos fontanários referidos no número anterior que não tenham sido integrados no PCQA, as entidades gestoras devem colocar placas informativas de água não controlada ou de água imprópria para consumo humano, conforme o caso.

## Artigo 17.º

**Divulgação dos dados da qualidade da água**

1 — As entidades gestoras em baixa devem publicitar, trimestralmente, por meio de editais afixados nos lugares próprios ou na imprensa regional, no prazo máximo de dois meses após o trimestre a que dizem respeito, os resultados analíticos obtidos na implementação do PCQA, sem prejuízo da divulgação adicional por outros formatos, designadamente, no seus sítios na Internet, por correio ou nos boletins municipais.

2 — Os editais devem permanecer afixados até à sua substituição pelos editais seguintes e ser enviados à autoridade de saúde.

3 — As entidades gestoras em baixa que actuem por delegação ou concessão devem publicitar na imprensa regional os dados trimestrais da qualidade da água ou, em alternativa, fornecê-los aos respectivos municípios, para que estes procedam à sua publicitação por edital.

4 — As entidades gestoras em alta devem fazer prova, trimestralmente, junto das entidades gestoras em baixa, dos resultados analíticos obtidos na implementação do PCQA, por ponto de entrega, num prazo máximo de dois meses após o trimestre a que dizem respeito.

5 — Da informação referida nos números anteriores deve constar, no mínimo, por parâmetro:

- a) O número de análises previstas no PCQA;
- b) A percentagem de análises realizadas;
- c) O valor paramétrico;
- d) Os valores máximo e mínimo obtidos;
- e) A percentagem de análises que cumprem a legislação;
- f) A informação complementar relativa às causas dos incumprimentos e às medidas correctivas implementadas.

6 — A entidade gestora deve disponibilizar a informação relativa a cada zona de abastecimento, quando solicitada.

7 — As entidades gestoras de sistemas de abastecimento particular devem publicitar trimestralmente nas suas instalações os resultados da verificação da conformidade da qualidade da água distribuída e enviá-los à respectiva autoridade de saúde.

## CAPÍTULO IV

## Incumprimentos

## Artigo 18.º

## Comunicação de incumprimentos

1 — As situações de incumprimento dos valores paramétricos estabelecidos nas partes I, II e III do anexo I do presente decreto-lei devem ser comunicadas, de forma auditável e até ao fim do dia útil seguinte àquele em que tiveram conhecimento da sua ocorrência, pelos laboratórios de análises encarregues do controlo da qualidade da água às entidades gestoras, as quais, por sua vez, devem comunicá-las à autoridade de saúde e à autoridade competente até ao fim do dia útil seguinte àquele em que tiveram conhecimento da sua ocorrência.

2 — Nas situações previstas no número anterior, as entidades gestoras em alta devem ainda informar as respectivas entidades gestoras em baixa.

## Artigo 19.º

## Correcção dos incumprimentos

1 — Verificada uma situação de incumprimento dos valores paramétricos das partes I e II do anexo I do presente decreto-lei, as entidades gestoras devem investigar imediatamente a sua causa e adoptar as medidas correctivas necessárias para restabelecer a qualidade da água destinada ao consumo humano, tendo especialmente em atenção o desvio em relação ao valor paramétrico fixado e o perigo potencial para a saúde humana.

2 — No caso de situações de incumprimento dos valores paramétricos da parte III do anexo I do presente decreto-lei, a autoridade de saúde deve, no prazo máximo de cinco dias úteis contados após a sua tomada de conhecimento, pronunciar-se junto das entidades gestoras sobre se existe um risco significativo para a saúde humana, dando conhecimento à autoridade competente.

3 — No âmbito do disposto no número anterior e caso a autoridade de saúde considere que há um risco significativo para a saúde humana, a autoridade de saúde, em colaboração com a entidade gestora, define as medidas correctivas a adoptar por esta para o restabelecimento da qualidade da água e das eventuais restrições ao seu uso, dando delas conhecimento à autoridade competente.

4 — Sem prejuízo da não consideração da existência de risco significativo para a saúde humana, a autoridade competente pode, no prazo de 30 dias e em colaboração com a entidade gestora, determinar a implementação de medidas correctivas para cumprimento dos valores paramétricos.

5 — A eficácia das medidas correctivas implementadas no âmbito do presente artigo deve ser avaliada mediante a realização, pelas entidades gestoras, de análises de verificação da qualidade da água aos parâmetros em incumprimento.

6 — Concluída a investigação das causas dos incumprimentos, adoptadas as medidas correctivas e conhecidos os resultados das análises de verificação, as entidades gestoras devem dar conhecimento desta informação à autoridade de saúde e à autoridade competente até ao 5.º dia útil seguinte à data de conclusão do processo.

7 — Nas situações previstas no número anterior, as entidades gestoras em alta devem ainda informar as respectivas entidades gestoras em baixa.

8 — A autoridade de saúde deve avisar os consumidores das medidas correctivas referidas nos n.ºs 1 e 4, excepto se considerar que o incumprimento do valor paramétrico verificado é insignificante.

## Artigo 20.º

## Persistência de incumprimentos

1 — Nas situações em que, apesar das medidas correctivas adoptadas, persista o incumprimento dos valores paramétricos, a autoridade competente pode colaborar com as entidades gestoras, por sua solicitação, na investigação das respectivas causas.

2 — Nas situações descritas no número anterior, a autoridade de saúde pode determinar a adopção de medidas excepcionais quando estiver em risco a saúde humana, incluindo a restrição ou a proibição do abastecimento, devendo informar imediatamente os consumidores e aconselhá-los devidamente.

3 — Nas situações referidas no número anterior, as entidades gestoras devem providenciar uma alternativa de água para consumo humano aos respectivos consumidores, desde que aquelas se mantenham por mais de vinte e quatro horas.

4 — Sem prejuízo do disposto no n.º 3 do artigo 10.º, a responsabilidade pelo incumprimento recai sobre a entidade gestora da parte do sistema em que o mesmo se verificou, salvo quando essa entidade demonstre que o incumprimento é imputável a outra entidade, sem prejuízo do dever de diligência que lhe assiste no sentido de regularizar o incumprimento.

## Artigo 21.º

## Utilização de materiais e produtos em contacto com a água

1 — As entidades gestoras não devem utilizar materiais que, em contacto com a água para consumo humano, possam provocar alterações que impliquem a redução do nível de protecção da saúde humana, conforme previsto no presente decreto-lei.

2 — As entidades gestoras devem assegurar que as substâncias e os produtos químicos utilizados no tratamento da água para consumo humano, bem como quaisquer impurezas que eventualmente possuam, não estejam presentes na água distribuída em valores superiores aos especificados no anexo I ao presente decreto-lei, nem originar, directa ou indirectamente, riscos para a saúde humana.

3 — A autoridade competente deve promover a criação de um esquema de aprovação nacional para as substâncias e produtos químicos utilizados no tratamento da água, bem como para os materiais em contacto com a água para consumo humano.

4 — Após a criação do esquema referido no número anterior, as entidades gestoras devem, sempre que aplicável, seleccionar os materiais aprovados para aplicação em instalações novas ou renovadas, e as substâncias e os produtos químicos aprovados para o tratamento da água.

5 — As acções técnicas específicas previstas no artigo 3.º e no n.º 1 do artigo 4.º, ambos da Directiva n.º 89/106/CEE, do Conselho, de 21 de Dezembro de 1988, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas no que respeita aos materiais de construção, devem respeitar os requisitos constantes do presente decreto-lei.

## Artigo 22.º

**Controlo operacional**

1 — As entidades gestoras devem tomar as medidas necessárias para assegurarem a melhoria contínua da qualidade da água fornecida, através de programas de controlo operacional para todos os sistemas de abastecimento.

2 — As entidades gestoras devem manter registos actualizados das acções desenvolvidas no âmbito da implementação dos programas de controlo operacional e disponibilizá-los nas acções de fiscalização.

## Artigo 23.º

**Derrogações**

1 — Nos casos em que não seja possível corrigir os incumprimentos nos termos do disposto nos artigos 18.º, 19.º e 20.º, num período máximo de 30 dias contado a partir da data de conclusão da investigação das suas causas, as entidades gestoras podem requerer à autoridade competente uma derrogação para um ou mais valores paramétricos fixados na parte II do anexo I do presente decreto-lei ou nos termos do n.º 2 do artigo 6.º para uma dada água e até um valor máximo a estabelecer por esta.

2 — Do requerimento constam os seguintes elementos:

a) Exposição das razões pelas quais não é possível corrigir o incumprimento nos termos do número anterior;

b) Indicação dos parâmetros para os quais as entidades gestoras pretendem a derrogação e proposta dos novos valores paramétricos;

c) Identificação da zona de abastecimento afectada, do volume médio diário fornecido e do número de habitantes atingidos, assim como das eventuais repercussões para as indústrias alimentares servidas;

d) Estabelecimento, se necessário, de um programa específico de monitorização da qualidade da água que permita às entidades gestoras acompanhar adequadamente a evolução da concentração dos parâmetros para os quais é solicitada a derrogação;

e) Indicação das medidas correctivas a aplicar, acompanhadas do plano de trabalhos e da estimativa dos respectivos custos;

f) Indicação da duração pretendida para a derrogação.

3 — A autoridade competente pode conceder a derrogação, fixando os valores máximos e o respectivo prazo, desde que não esteja em causa um perigo potencial para a saúde humana e o abastecimento não possa ser mantido por outro meio razoável.

4 — A decisão a que se refere o número anterior é precedida de parecer emitido pela autoridade de saúde no prazo máximo de 20 dias a contar da data em que tome conhecimento do pedido de derrogação, ou, na sua ausência, de audição da DGS.

5 — A autoridade competente, após tomar conhecimento do parecer referido no número anterior, profere decisão final no prazo de 20 dias.

6 — O disposto nos números anteriores não é aplicável se a autoridade de saúde considerar o incumprimento do valor paramétrico insignificante e se as medidas correctivas adoptadas nos termos dos artigos 19.º e 20.º permitirem resolver o incumprimento.

7 — Para efeitos do disposto no número anterior, a autoridade de saúde deve estabelecer o valor máximo para o parâmetro em causa e o prazo para resolver o problema, que não pode ser superior a 30 dias seguidos.

8 — O disposto nos n.ºs 6 e 7 não se aplica sempre que o incumprimento do valor paramétrico se tiver verificado durante mais de 30 dias seguidos nos 12 meses anteriores.

9 — A derrogação é concedida por um período tão curto quanto possível, não superior a três anos, sendo da mesma dado conhecimento à autoridade de saúde.

10 — Nos casos em que seja concedida uma derrogação a uma entidade gestora em alta, esta é extensível às respectivas entidades gestoras em baixa para as zonas abastecidas com água adquirida à respectiva entidade gestora em alta, que para este efeito deve informar a entidade gestora em baixa.

11 — O disposto no presente artigo e nos artigos seguintes não se aplica à água para consumo humano colocada à venda em garrafas e outros recipientes.

## Artigo 24.º

**Termo das derrogações**

1 — Terminado o período de derrogação, a entidade gestora deve apresentar à autoridade competente um balanço que permita avaliar os progressos efectuados.

2 — A concessão de uma segunda derrogação, por período nunca superior a três anos, segue a tramitação estabelecida no artigo anterior, sendo precedida pelo envio à Comissão Europeia do balanço relativo à primeira derrogação, acompanhado dos motivos que a justificam.

3 — Em circunstâncias excepcionais e devidamente fundamentadas, as entidades gestoras podem solicitar à autoridade competente uma terceira derrogação, por um período máximo de três anos, a qual é submetida à Comissão Europeia caso a autoridade competente entenda existirem razões ponderosas que a justifiquem.

4 — Na sequência do disposto no número anterior, a Comissão Europeia toma uma decisão no prazo máximo de três meses.

## Artigo 25.º

**Comunicação de derrogações**

1 — A autoridade competente comunica à Comissão Europeia, no prazo de dois meses, as derrogações por si concedidas relativas a abastecimentos superiores a 1000 m<sup>3</sup> por dia em média ou a 5000 pessoas, bem como os elementos enumerados no n.º 2 do artigo 23.º

2 — Sempre que seja concedida uma derrogação, as entidades gestoras em baixa informam imediata e devidamente as populações afectadas pela decisão da autoridade competente, através de edital afixado nos lugares próprios e na imprensa regional ou nos boletins municipais.

3 — A autoridade de saúde deve prestar, em articulação com as entidades gestoras e sempre que considere relevante, o aconselhamento necessário aos consumidores para os quais a derrogação possa representar um risco especial.

4 — O disposto nos n.ºs 2 e 3 não se aplica aos casos a que se refere o n.º 6 do artigo 23.º, salvo decisão em contrário da autoridade competente, ouvida a autoridade de saúde.

## CAPÍTULO V

## Laboratórios de ensaios

## Artigo 26.º

## Aptidão dos laboratórios de ensaios

1 — Os ensaios de controlo da qualidade da água nos pontos de amostragem referidos no n.º 2 do artigo 10.º relativos à verificação do cumprimento do presente decreto-lei só podem ser realizados por laboratórios de ensaios considerados como aptos pela autoridade competente, nos termos do presente decreto-lei.

2 — A autoridade competente divulga a lista actualizada dos laboratórios de ensaios referidos no número anterior através do seu sítio na Internet.

## Artigo 27.º

## Aprovação de credenciais dos laboratórios de ensaios

1 — Para efeitos do disposto no n.º 1 do artigo anterior, os laboratórios de ensaios responsáveis pelo controlo da qualidade da água para consumo humano devem submeter à autoridade competente as respectivas credenciais, cujo conteúdo inclui, no mínimo:

a) Relativamente aos parâmetros acreditados, o certificado de acreditação actualizado para o âmbito do controlo da qualidade da água para consumo humano;

b) Relativamente aos parâmetros não acreditados, e para efeitos de aprovação, a lista de métodos utilizados na verificação de conformidade da qualidade da água para dar cumprimento ao presente decreto-lei, as características de desempenho dos métodos, a descrição do controlo da qualidade interno implementado e os resultados da participação em ensaios de intercomparação laboratorial.

2 — Os laboratórios de ensaios devem actualizar as suas credenciais junto da autoridade competente sempre que as mesmas sofram alterações.

3 — Os laboratórios de ensaios devem manter um sistema de controlo da qualidade analítica devidamente documentado e actualizado.

4 — O sistema de controlo da qualidade analítica é supervisionado regularmente pela autoridade competente, em articulação com o Instituto Português de Acreditação, abreviadamente designado IPAC, em tudo o que esteja dentro do âmbito da acreditação.

## Artigo 28.º

## Utilização de métodos analíticos

1 — Os ensaios de controlo da qualidade devem ser realizados com recurso aos métodos analíticos constantes do anexo IV ao presente decreto-lei, que dele faz parte integrante.

2 — Os laboratórios de ensaios podem recorrer a métodos analíticos alternativos aos especificados no n.º 1 do anexo IV do presente decreto-lei, desde que comprovem, junto da autoridade competente, que os resultados obtidos são, no mínimo, tão fiáveis como os que seriam obtidos pelos métodos especificados.

3 — Para os parâmetros enunciados nos n.ºs 2 e 3 do anexo IV do presente decreto-lei, os laboratórios de ensaios podem utilizar qualquer método, desde que comprovem junto da autoridade competente que o mesmo satisfaz

os requisitos de desempenho analítico estabelecidos no referido anexo.

4 — Para as colheitas de amostras e para os ensaios de controlo da qualidade para os quais não estejam especificados métodos de recolha de amostras e análise no anexo IV do presente decreto-lei, devem observar-se os métodos constantes de documentos normativos nacionais ou internacionais ou reconhecidos pela autoridade competente.

## CAPÍTULO VI

## Fiscalização e regime contra-ordenacional

## Artigo 29.º

## Fiscalização

1 — A fiscalização do cumprimento do disposto no presente decreto-lei é realizada pela autoridade competente e pela ASAE.

2 — A autoridade competente realiza, em qualquer ponto dos sistemas públicos de abastecimento e nas instalações das entidades gestoras, acções de fiscalização para verificar o cumprimento do presente decreto-lei, comunicando às mesmas as irregularidades detectadas.

3 — A fiscalização das entidades gestoras de sistemas particulares de abastecimento são realizadas pela ASAE, a qual reporta à autoridade competente, por sector de actividade, até 31 de Março do ano seguinte àquele a que dizem respeito, os seguintes elementos:

- a) O número de acções de fiscalização realizadas;
- b) A estimativa de população servida e volume anual;
- c) O número de processos de contra-ordenação instruídos;
- d) As principais infracções detectadas.

4 — No caso de a alteração da qualidade da água para consumo humano ser devida à qualidade da água na origem, os resultados da acção de fiscalização devem ser também comunicados à ARH territorialmente competente.

5 — No âmbito das acções de fiscalização referidas nos n.ºs 2 e 3, as entidades gestoras devem facultar à autoridade competente e à ASAE o acesso a qualquer ponto dos seus sistemas de abastecimento e às suas instalações.

6 — Os licenciamentos de captações de águas para sistemas de abastecimento particular devem ser comunicados pelas respectivas entidades licenciadoras e à ASAE.

## Artigo 30.º

## Vigilância sanitária

1 — As acções de vigilância sanitária são realizadas pela autoridade de saúde, que incluem:

- a) A realização de análises complementares ao PCQA e de outras acções necessárias para a avaliação da qualidade da água para consumo humano;
- b) A avaliação do risco para a saúde humana da qualidade da água destinada ao consumo humano.

2 — As acções de vigilância sanitária devem ter em conta o conhecimento do sistema de água e o seu funcionamento e as características da água e das zonas de abastecimento consideradas mais problemáticas.

3 — A entidade gestora deve fornecer o PCQA, bem como a caracterização e funcionamento dos sistemas de

abastecimento de água à autoridade de saúde, sempre que solicitada por esta.

4 — No âmbito das acções de vigilância sanitária, a autoridade de saúde deve informar a entidade gestora dos incumprimentos aos valores paramétricos detectados, no prazo de cinco dias a contar da data em que deles toma conhecimento.

5 — Quer os valores paramétricos tenham ou não sido respeitados, sempre que a autoridade de saúde verifique que a qualidade da água distribuída constitui um perigo potencial para a saúde humana, deve, em articulação com a entidade gestora, determinar as medidas a adoptar para minimizar tais efeitos, designadamente a determinação da proibição ou restrição do abastecimento e a informação e o aconselhamento aos consumidores, delas dando conhecimento à autoridade competente.

6 — A autoridade de saúde pode ainda determinar a proibição do abastecimento, tendo em consideração os riscos para a saúde humana decorrentes da interrupção do abastecimento ou da restrição da utilização da água.

7 — Da decisão referida no número anterior deve ser dado imediato conhecimento à entidade gestora e à autoridade competente, devendo ainda ser prestado o aconselhamento e a informação adequados aos consumidores afectados.

8 — Os licenciamentos de captações de águas para sistemas de abastecimento particular devem ser comunicados pelas respectivas entidades licenciadoras às autoridades de saúde, a pedido destas.

#### Artigo 31.º

##### Contra-ordenações

1 — Constitui contra-ordenação punível com coima de € 750 a € 3740, quando os factos sejam praticados por pessoa singular, e de € 2500 a € 44 890, quando praticados por pessoa colectiva:

- a) Não sujeitar a água distribuída a um processo de desinfecção, nos termos do n.º 2 do artigo 9.º;
- b) O não esclarecimento por escrito por parte das entidades gestoras, nos termos do n.º 3 do artigo 10.º;
- c) A não implementação das medidas determinadas pela autoridade competente, nos termos do n.º 5 do artigo 10.º;
- d) A não suspensão do fornecimento de água, nos termos do n.º 6 do artigo 10.º;
- e) A não adopção das medidas determinadas pela autoridade competente, nos termos do n.º 7 do artigo 10.º;
- f) A não inclusão no PCQA da determinação de todos os parâmetros do controlo de inspecção, nos termos do n.º 5 do artigo 13.º;
- g) A não comunicação à autoridade competente das alterações ocorridas, nos termos do n.º 7 do artigo 13.º;
- h) A inexistência no início de cada ano civil de um PCQA aprovado pela autoridade competente, nos termos do n.º 1 do artigo 14.º;
- i) A não apresentação do PCQA à autoridade competente, nos termos do n.º 2 do artigo 14.º;
- j) A não realização do controlo da qualidade da água, nos termos do n.º 5 do artigo 14.º;
- k) A não implementação do PCQA, nos termos do n.º 1 do artigo 15.º;
- m) A inexistência de um registo actualizado, nos termos dos n.ºs 2 e 3 do artigo 15.º;

n) A não disponibilização dos registos ao público ou aos clientes, nos termos do n.º 4 do artigo 15.º;

o) A não comunicação à autoridade competente dos resultados da verificação da qualidade da água para consumo humano obtidos na implementação do PCQA, nos termos do n.º 5 do artigo 15.º;

p) A não integração no PCQA dos fontanários não ligados à rede pública de distribuição de água, nos termos do n.º 1 do artigo 16.º;

q) Não providenciar uma alternativa de abastecimento de água, nos termos do n.º 4 do artigo 16.º;

r) Não implementar as medidas correctivas necessárias para restabelecer a qualidade da água destinada ao consumo humano, nos termos do n.º 1 do artigo 19.º;

s) A não realização de análises de verificação da qualidade da água aos parâmetros em incumprimento, nos termos do n.º 5 do artigo 19.º;

t) Não providenciar uma alternativa de água para consumo humano, nos termos do n.º 3 do artigo 20.º;

u) A não selecção dos materiais, substâncias e produtos químicos, nos termos do n.º 4 do artigo 21.º;

v) A não apresentação à autoridade competente do balanço que permita avaliar os progressos efectuados, nos termos do n.º 1 do artigo 24.º;

x) A não informação das populações, nos termos do n.º 2 do artigo 25.º;

z) A não realização de ensaios por laboratórios considerados aptos, nos termos do n.º 1 do artigo 26.º;

aa) Não facultar à autoridade competente e à ASAE, durante acções de fiscalização, o acesso a qualquer ponto dos sistemas de abastecimento ou às instalações, nos termos do n.º 5 do artigo 29.º;

ab) O não fornecimento da caracterização e funcionamento dos sistemas de abastecimento de água à autoridade de saúde, nos termos do n.º 3 do artigo 30.º;

ac) O não cumprimento do prazo previsto no n.º 6 do artigo 37.º

2 — Constitui contra-ordenação punível com coima de € 250 a € 1500, quando os factos sejam praticados por pessoa singular, e de € 1250 a € 25 000, quando praticados por pessoa colectiva:

- a) A não realização de controlos suplementares, nos termos do n.º 3 do artigo 8.º;
- b) A não manutenção dos registos e respectiva documentação, nos termos do n.º 5 do artigo 8.º;
- c) A não verificação dos valores paramétricos, nos termos do n.º 2 do artigo 10.º;
- d) A não comunicação da informação, nos termos do n.º 4 do artigo 10.º;
- e) A não divulgação dos dados da qualidade da água, nos termos do artigo 17.º;
- f) A não comunicação das situações de incumprimento à entidade gestora e desta à autoridade competente e à autoridade de saúde, nos termos do n.º 1 do artigo 18.º;
- g) A não comunicação da informação, nos termos do n.º 6 do artigo 19.º;
- h) A não prestação de informação, nos termos do n.º 7 do artigo 19.º

3 — A negligência e a tentativa são puníveis nos termos da lei geral, sendo reduzidos para metade os montantes máximos e mínimos das coimas aplicáveis.

4 — Sempre que a contra-ordenação consista na omissão de um dever, o pagamento da coima não dispensa o infractor do seu cumprimento se este ainda for possível.

#### Artigo 32.º

##### Sanções acessórias

1 — Às contra-ordenações previstas no artigo anterior podem, em simultâneo com a coima e nos termos da lei geral, ser aplicadas as seguintes sanções acessórias:

- a) Perda a favor do Estado dos objectos pertencentes ao agente e utilizados na prática da infracção;
- b) Interdição do exercício de actividades que dependam de título público ou de autorização ou homologação de autoridade pública;
- c) Privação do direito a subsídio ou benefício outorgado por entidades ou serviços públicos;
- d) Privação do direito de participar em concursos públicos que tenham por objecto a empreitada ou a concessão de obras públicas, o fornecimento de bens e serviços, a concessão de serviços públicos e a atribuição de licenças ou alvarás;
- e) Encerramento de instalação ou estabelecimento sujeito a autorização ou licença de autoridade administrativa;
- f) Suspensão de autorizações, licenças e alvarás.

2 — As sanções referidas nas alíneas b) a f) do número anterior têm a duração máxima de dois anos contados a partir da data da respectiva decisão condenatória definitiva.

#### Artigo 33.º

##### Instrução de processos de contra-ordenação e aplicação de sanções

1 — No caso dos sistemas de abastecimento público, a instrução dos processos e a aplicação das coimas é realizada pela autoridade competente, cabendo a aplicação das coimas ao dirigente máximo desta entidade.

2 — No caso dos sistemas de abastecimento particular, a instrução dos processos compete à ASAE e a aplicação das sanções à Comissão de Aplicação das Coimas em Matéria Económica e de Publicidade.

#### Artigo 34.º

##### Destino das coimas

O produto das coimas aplicadas nos termos do presente decreto-lei é repartido da seguinte forma:

- a) 60% para o Fundo de Intervenção Ambiental;
- b) 30% para a entidade que instrui o processo;
- c) 10% para a entidade que aplica a coima.

### CAPÍTULO VII

#### Disposições complementares, transitórias e finais

#### Artigo 35.º

##### Elaboração e divulgação de relatórios

1 — A autoridade competente elabora anualmente um relatório técnico de aplicação do presente decreto-lei, com base nos dados da qualidade da água disponibilizados pelas entidades gestoras, o qual é objecto de divulgação

pública até 30 de Setembro do ano seguinte àquele a que diz respeito, sem prejuízo do disposto no n.º 1 do artigo 17.º

2 — A autoridade competente elabora um relatório trienal relativo à qualidade da água para consumo humano, com base nos relatórios anuais mencionados no número anterior, para efeitos do disposto na alínea g) do artigo 36.º

3 — O relatório trienal referido no número anterior deve incluir, pelo menos, os abastecimentos superiores a 1000 m<sup>3</sup>/dia em média ou a 5000 pessoas, abranger três anos civis e ser publicado antes do termo do ano seguinte ao período a que respeita.

4 — Juntamente com o relatório trienal, a autoridade competente elabora um outro relatório a remeter à Comissão Europeia relativo às medidas, tomadas ou a tomar, para dar cumprimento ao disposto nos n.ºs 5, 6, 7 e 8 do artigo 10.º e na n.º 10 da parte II do anexo I do presente decreto-lei.

5 — O modelo e o conteúdo mínimo do relatório referido no n.º 3 são determinados tendo especialmente em conta as medidas referidas no artigo 6.º, no n.º 1 do artigo 7.º, no n.º 1 do artigo 14.º, no n.º 1 do artigo 15.º, nos artigos 18.º, 19.º e 20.º e nos n.ºs 1, 2 e 3 do artigo 25.º e as alterações introduzidas pelo comité.

#### Artigo 36.º

##### Comunicação à Comissão Europeia

A autoridade competente comunica à Comissão Europeia:

- a) Os valores paramétricos adoptados ao abrigo do n.º 2 do artigo 6.º;
- b) As isenções concedidas nos termos do n.º 1 do artigo 7.º;
- c) O relatório sobre as medidas tomadas ou previstas para dar cumprimento às obrigações decorrentes nos n.ºs 5 e 7 do artigo 10.º, até final de Fevereiro do ano seguinte àquele a que dizem respeito;
- d) Os métodos analíticos alternativos aos especificados no n.º 1 do anexo IV do presente decreto-lei e respectivos resultados, de acordo com o disposto no n.º 2 do artigo 28.º, até dois meses após o envio do estudo de fiabilidade à autoridade competente;
- e) As derrogações concedidas nos termos dos artigos 23.º a 25.º;
- f) O balanço relativo à primeira derrogação, previsto no n.º 1 do artigo 24.º, acompanhado dos motivos que justificam a concessão de uma segunda derrogação;
- g) O relatório técnico trienal a que se refere o artigo anterior, a remeter à Comissão Europeia no prazo de dois meses após a sua publicação.

#### Artigo 37.º

##### Regime transitório

1 — Os parâmetros radiológicos constantes da parte III do anexo I do presente decreto-lei não são de determinação obrigatória até à definição de directrizes por parte da Comissão Europeia, nos termos do disposto no artigo 12.º da Directiva n.º 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro.

2 — Sem prejuízo do disposto no número anterior, a autoridade competente promove, após a entrada em vigor do presente decreto-lei, uma caracterização radiológica nacional das águas subterrâneas e superficiais tendente à definição das áreas geográficas em relação às quais passe

a ser obrigatória a determinação dos parâmetros radiológicos.

3 — O estudo referido no número anterior é objecto de divulgação no sítio da Internet da autoridade competente.

4 — Para os efeitos do disposto no n.º 4 do artigo 16.º, os instrumentos de delegação ou concessão já existentes à data de entrada em vigor do presente decreto-lei podem ser alterados para contemplar as obrigações previstas no n.º 1 do mesmo artigo, sendo, até esse momento, o seu cumprimento da responsabilidade do delegante ou concedente.

5 — A ASAE deve realizar a primeira comunicação a que se refere o n.º 2 do artigo 5.º no prazo de um ano a contar da data da sua entrada em vigor.

6 — As entidades gestoras devem cumprir o disposto no n.º 2 do artigo 9.º no prazo de um ano a contar da data da sua entrada em vigor.

7 — A autoridade competente deve criar o esquema de aprovação nacional a que se refere o n.º 3 do artigo 21.º no prazo de um ano a contar da data da sua entrada em vigor.

8 — A partir de 1 de Janeiro de 2010, as determinações analíticas dos parâmetros conducentes ao cumprimento do presente decreto-lei, em termos do controlo da qualidade da água, excepto as referentes ao controlo operacional e à vigilância sanitária, bem como a recolha de amostras nos pontos de amostragem definidos no n.º 2 do artigo 10.º, só podem ser realizadas por laboratórios de análises acreditados para o efeito.

9 — A partir de 1 de Janeiro de 2010, nos casos em que a recolha de amostras não seja realizada por laboratórios nos termos definidos no número anterior, devem os técnicos de amostragem estar devidamente certificados para o efeito por organismos de certificação acreditados ou reconhecidos pelo IPAC.

#### Artigo 38.º

##### Regiões Autónomas

1 — O regime do presente decreto-lei aplica-se às Regiões Autónomas dos Açores e da Madeira, sem prejuízo das adaptações decorrentes da estrutura própria da administração regional autónoma a introduzir por diploma regional adequado.

2 — Os serviços e organismos das respectivas administrações regionais autónomas devem remeter à autoridade competente a informação necessária ao cumprimento das comunicações à Comissão Europeia previstas nos artigos 35.º e 36.º, até 30 dias úteis antes do termo do prazo para a autoridade competente efectuar a respectiva comunicação.

#### Artigo 39.º

##### Norma transitória

Até à entrada em vigor da Lei Orgânica da Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, I. P., as competências que lhe são atribuídas pelo presente decreto-lei são exercidas pelo Instituto Regulador das Águas e Resíduos.

#### Artigo 40.º

##### Norma revogatória

São revogados:

- a) O Decreto-Lei n.º 243/2001, de 5 de Setembro;  
b) A Portaria n.º 1216/2003, de 16 de Outubro.

#### Artigo 41.º

##### Entrada em vigor

1 — Sem prejuízo do disposto nos números seguintes, o presente decreto-lei entra em vigor em 1 de Janeiro de 2008.

2 — O n.º 2 do artigo 9.º do presente decreto-lei entra em vigor em 1 de Janeiro de 2009.

3 — O capítulo III do presente decreto-lei entra em vigor no dia seguinte à sua publicação.

Visto e aprovado em Conselho de Ministros de 28 de Junho de 2007. — *José Sócrates Carvalho Pinto de Sousa* — *João Titterington Gomes Cravinho* — *Francisco Carlos da Graça Nunes Correia* — *Manuel António Gomes de Almeida de Pinho* — *Jaime de Jesus Lopes Silva* — *Carmen Madalena da Costa Gomes e Cunha Pignatelli*.

Promulgado em 4 de Agosto de 2007.

Publique-se.

O Presidente da República, ANÍBAL CAVACO SILVA.

Referendado em 9 de Agosto de 2007.

Pelo Primeiro-Ministro, *Fernando Teixeira dos Santos*, Ministro de Estado e das Finanças.

#### ANEXO I

(a que se refere o n.º 1 do artigo 6.º)

#### Parâmetros e valores paramétricos

##### Parte I — Parâmetros microbiológicos

1 — Os valores paramétricos para a água destinada ao consumo humano fornecida por redes de distribuição, por fontanários não ligados à rede de distribuição, por pontos de entrega, por camiões ou navios-cisterna, por reservatórios não ligados à rede de distribuição ou utilizada numa empresa da indústria alimentar são os seguintes:

Parâmetro	Valor paramétrico	Unidade
<i>Escherichia coli</i> ( <i>E. coli</i> ).	0	Número/100 ml.
Enterococos . . . . .	0	Número/100 ml.

2 — Os valores paramétricos para as águas colocadas à venda em garrafas ou outros recipientes são os seguintes:

Parâmetro	Valor paramétrico	Unidade
<i>Escherichia coli</i> ( <i>E. coli</i> ).	0	Número/250 ml.
Enterococos . . . . .	0	Número/250 ml.
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> .	0	Número/250 ml.
Número de colónias a 22°C.	100	Número/ml.
Número de colónias a 37°C.	20	Número/ml.

## Parte II — Parâmetros químicos

Os valores paramétricos para a água destinada ao consumo humano fornecida por redes de distribuição, por fontanários não ligados à rede de distribuição, por pontos de

entrega, por camiões ou navios-cisterna, por reservatórios não ligados à rede de distribuição, utilizada numa empresa da indústria alimentar ou posta à venda em garrafas ou outros recipientes, são os seguintes:

Parâmetro	Valor paramétrico	Unidade	Observações
Acrilamida	0,10	µg/l	V. n. 1.
Antimónio	5,0	µg/l <i>Sb</i>	
Arsénio	10	µg/l <i>As</i>	
Benzeno	1,0	µg/l	
Benzo(a)pireno	0,010	µg/l	
Boro	1,0	mg/l <i>B</i>	
Bromatos	25 (de 25 de Dezembro de 2003 até 25 de Dezembro de 2008). 10 (após 25 de Dezembro de 2008).	µg/l <i>BrO<sub>3</sub></i>	V. n. 2.
Cádmio	5,0	µg/l <i>Cd</i>	
Crómio	50	µg/l <i>Cr</i>	V. n. 3.
Cobre	2,0	mg/l <i>Cu</i>	V. n. 3.
Cianetos	50	µg/l <i>Cn</i>	
1,2 dicloroetano	3,0	µg/l	V. n. 1.
Epicloridrina	0,10	µg/l	V. n. 1.
Fluoretos	1,5	mg/l <i>F</i>	
Chumbo	25 (de 25 de Dezembro de 2003 até 25 de Dezembro de 2013). 10 (após 25 de Dezembro de 2013).	µg/l <i>Pb</i>	V. n. 3 e 4.
Mercurio	1	µg/l <i>Hg</i>	
Níquel	20	µg/l <i>Ni</i>	V. n. 3.
Nitratos	50	mg/l <i>NO<sub>3</sub></i>	V. n. 5.
Nitritos	0,5	mg/l <i>NO<sub>2</sub></i>	V. n. 5.
Pesticida individual	0,10	µg/l	V. n. 6 e 7.
Pesticidas — total	0,50	µg/l	V. n. 6 e 8.
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP)	0,10	µg/l	Soma das concentrações dos compostos especificados. V. n. 9.
Selénio	10	µg/l <i>Se</i>	
Tetracloroetano e tricloroetano	10	µg/l	Soma das concentrações dos compostos especificados.
Trihalometanos — total (THM)	150 (de 25 de Dezembro de 2003 até 25 de Dezembro de 2008). 100 (após 25 de Dezembro de 2008).	µg/l	Soma das concentrações dos compostos especificados. V. n. 10.
Cloreto de vinilo	0,50	µg/l	V. n. 1.

## Notas

1 — O valor paramétrico refere-se à concentração residual do monómero na água, calculada em função das especificações, fornecidas pelo fabricante, da migração máxima do polímero correspondente em contacto com a água.

2 — O valor deve ser tão baixo quanto possível sem comprometer a eficácia da desinfecção. Quanto à água a que se refere as alíneas *a*), *b*), *c*), *d*) e *f*) do n.º 2 do artigo 10.º, este valor deve ser respeitado, o mais tardar, 10 anos civis após a data de entrada em vigor da Directiva n.º 98/83/CE. No período compreendido entre os 5 e 10 anos após a entrada em vigor da Directiva n.º 98/83/CE, o valor paramétrico para os bromatos é de 25 µg/l *BrO<sub>3</sub>*.

3 — No caso das entidades gestoras em baixa, o valor aplica-se a uma amostra de água destinada ao consumo humano obtida na torneira, por um método de amostragem adequado, e recolhida de modo a ser representativa do valor médio semanal ingerido pelos consumidores. Sempre que apropriado, os métodos de amostragem e de controlo serão postos em prática de maneira harmonizada, a elaborar de acordo com o n.º 4 do artigo 7.º da Directiva n.º 98/83/CE, devendo até lá as entidades gestoras seguir as recomendações emanadas pela autoridade competente. Para as entidades gestoras em alta, não há um método de amostragem específico, o que não as isenta da pesquisa destes parâmetros.

4 — Quanto à água a que se referem as alíneas *a*), *b*), *c*), *d*) e *f*) do n.º 2 do artigo 10.º, este valor deve ser respeitado, o mais tardar, 15 anos civis após a entrada em vigor da Directiva n.º 98/83/CE. No período compreendido entre 5 e 15 anos após a entrada em vigor da Directiva n.º 98/83/CE, o valor paramétrico para o chumbo é de 25 µg/l *Pb*. Devem ser tomadas todas as medidas necessárias para reduzir, tanto quanto possível, a concentração do chumbo na água destinada ao consumo humano durante o período necessário ao cumprimento do valor paramétrico. A aplicação destas medidas deve, prioritariamente, privilegiar os pontos em que as concentrações de chumbo na água destinada ao consumo humano são as mais elevadas. As entidades gestoras devem seguir as recomendações emanadas pela autoridade competente no que diz respeito à amostragem.

5 — Compete às entidades gestoras, nomeadamente dos sistemas com estações de tratamento de água, assegurar a saída dessas estações a condição  $[\text{nitratos}]/50 + [\text{nitritos}]/3 \leq 1$ , em que os parênteses rectos representam as concentrações em mg/l para os nitratos (*NO<sub>3</sub>*) e para os nitritos (*NO<sub>2</sub>*), bem como do valor limite de 0,10 mg/l para os nitritos.

6 — Entende-se por pesticidas:

- a*) Insecticidas orgânicos;
- b*) Herbicidas orgânicos;
- c*) Fungicidas orgânicos;

- d) Nematocidas orgânicos;  
 e) Acaricidas orgânicos;  
 f) Algicidas orgânicos;  
 g) Rodenticidas orgânicos;  
 h) Controladores orgânicos de secreções viscosas;  
 i) Produtos afins (nomeadamente reguladores do crescimento), seus metabolitos, produtos de degradação e de reacção importantes.

Só necessitam de ser pesquisados os pesticidas cuja presença seja provável num determinado sistema de fornecimento de água para consumo humano.

Quando a lista referida no n.º 2 do artigo 12.º incluir novos pesticidas para os quais não haja métodos analíticos, nem em Portugal, nem na Europa, a sua pesquisa só é obrigatória quando tais métodos estejam devidamente validados.

7 — O valor paramétrico aplica-se individualmente a cada pesticida. No caso da aldrina, da dieldrina, do heptacloro e do epóxido do cloro, o valor paramétrico é de 0,030 µg/l.

8 — Pesticidas — total significa a soma de todos os pesticidas detetados e quantificados durante o controlo da qualidade da água.

9 — Os compostos especificados são:

- a) Benzo[b]fluoranteno;  
 b) Benzo[k]fluoranteno;  
 c) Benzo[ghi]perileno;  
 d) Indeno[1,2,3-cd]pireno.

10 — Sempre que possível, sem que, no entanto, se comprometa a desinfecção, deve ser reduzida a concentração em compostos organoclorados na água. Os compostos especificados são: clorofórmio, bromofórmio, dibromoclorometano e bromodibromoclorometano. Quanto à água a que se referem as alíneas a), b), c), d) e f) do n.º 2 do artigo 10.º, este valor (100 µg/l) deve ser respeitado, o mais tardar 10 anos civis após a entrada em vigor da Directiva n.º 98/83/CE. O valor de THM de 150 µg/l deve ser respeitado no período compreendido entre os 5 e os 10 anos após a entrada em vigor da referida directiva.

Devem ser adoptadas todas as medidas necessárias para reduzir, tanto quanto possível, a concentração de THM na água destinada ao consumo humano, durante o período previsto, até o cumprimento do valor paramétrico. A aplicação das medidas deve, prioritariamente, privilegiar os pontos em que as concentrações de THM na água destinada ao consumo humano são mais elevadas.

### Parte III — Parâmetros indicadores

Os valores paramétricos estabelecidos apenas para efeitos de controlo da qualidade da água destinada ao consumo humano fornecida por redes de distribuição, por fontanários não ligados à rede de distribuição, por pontos de entrega, por camiões ou navios-cisterna, por reservatórios não ligados à rede de distribuição, utilizada numa empresa da indústria alimentar ou posta à venda em garrafas ou outros recipientes, são os seguintes:

Parâmetro	Valor paramétrico	Unidade	Observações
Alumínio	200	µg/l Al	
Amónio	0,50	mg/l NH <sub>4</sub>	
Cálcio	-	mg/l Ca	V. n. 1, 2 e 5.
Cloretos	250	mg/l Cl	V. n. 1.
<i>Clostridium perfringens</i> (incluindo esporos)	0	N/100 ml	V. n. 6.
Cor	20	mg/l PtCo	
Condutividade	2 500	µS/cm a 20°C	V. n. 1.
Dureza total	-	mg/l CaCO <sub>3</sub>	V. n. 1, 4 e 5.
pH	≥ 6,5 e ≤ 9	unidades de pH	V. n. 1 e 7.
Ferro	200	µg/l Fe	
Magnésio	-	mg/l Mg	V. n. 1, 3 e 5.
Manganês	50	µg/l Mn	
Microcistinas — LR total	1	µg/l	V. n. 16.
Cheiro, a 25°C	3	Factor de diluição	
Oxidabilidade	5	mg/l O <sub>2</sub>	V. n. 8.
Sulfatos	250	mg/l SO <sub>4</sub>	V. n. 1.
Sódio	200	mg/l Na	
Sabor, a 25°C	3	Factor de diluição	
Número de colónias	Sem alteração anormal	N/ml a 22°C	V. n. 17 e 18.
Número de colónias	Sem alteração anormal	N/ml a 37°C	V. n. 17 e 18.
Bactérias coliformes	0	N/100 ml	V. n. 9.
Carbono orgânico total (COT)	Sem alteração anormal	mg/l C	V. n. 10 e 18.
Turvação	4	UNT	V. n. 11.
α-total	0,5	Bq/l	V. n. 12 e 14.
β-total	1	Bq/l	V. n. 12 e 14.
Tritio	100	Bq/l	V. n. 12 e 14.
Dose indicativa total	0,10	mSv/ano	V. n. 13, 14 e 15.
Desinfectante residual	-	mg/l	V. n. 19.

### Notas

1 — A água não deve ser factor de deterioração dos materiais com os quais está em contacto, ou seja, deve ser desejavelmente equilibrada. Para verificar esta propriedade, podem ser utilizados diversos métodos, nomeadamente o índice de Langelier (IL), que, desejavelmente, deve estar compreendido entre -0,5 < IL < +0,5.

2 — Não é desejável que a concentração de cálcio seja superior a 100 mg/l Ca.

3 — Não é desejável que a concentração de magnésio seja superior a 50 mg/l Mg.

4 — É desejável que a dureza total em carbonato de cálcio esteja compreendida entre 150 mg e 500 mg/l CaCO<sub>3</sub>.

5 — Quando um sistema de abastecimento é gerido apenas por uma entidade gestora, estes parâmetros devem ser também determinados a montante da distribuição, no âmbito do programa de controlo operacional.

6 — Caso se verifique o incumprimento deste valor paramétrico, deve ser investigado todo o sistema de abastecimento para identificar existência de risco para a saúde humana devido à presença de outros microrganismos patogénicos, por exemplo, o *Cryptosporidium*. Os resultados de todas as investigações devem ser incluídos no relatório trienal.

7 — Para a água sem gás contida em garrafas ou outros recipientes, o valor mínimo do pH pode ser reduzido para 4,5 unidades. Para a água, em garrafas ou outros recipientes, naturalmente rica ou artificialmente enriquecida em dióxido de carbono, o valor mínimo pode ser mais baixo.

8 — Nos controlos de inspecção, a análise da oxidabilidade não é obrigatória desde que nessa amostra seja determinado o teor de COT. Esta nota não se aplica às zonas de abastecimento com volumes médios diários inferiores a 10 000 m<sup>3</sup>, devendo ser sempre determinada a oxidabilidade no controlo de rotina 2.

9 — A unidade é N/250 ml para as águas contidas em garrafas ou outros recipientes.

10 — A análise do parâmetro COT é obrigatória para todas as zonas de abastecimento com volumes médios diários superiores a 10 000 m<sup>3</sup>.

11 — No caso de águas superficiais, o valor paramétrico da turvação à saída do tratamento deve ser 1 UNT.

12 — Frequências de controlo a estabelecer posteriormente no anexo II ao presente decreto-lei.

13 — Com excepção do trítio, potássio-40, radão e produtos de desintegração do radão, frequências de controlo, métodos de controlo e localizações mais adequadas para os pontos de controlo a estabelecer posteriormente no anexo II ao presente decreto-lei.

14 — As propostas a apresentar nos termos do n.º 11, sobre frequências de controlo, e do n.º 12, sobre frequências de controlo, métodos de controlo e localizações mais adequadas para os pontos de controlo, do anexo II ao presente decreto-lei serão adoptadas nos termos do artigo 12.º da Directiva n.º 98/83/CE.

15 — A dose indicativa total só é determinada quando ocorrem incumprimentos dos parâmetros  $\alpha$ -total e ou  $\beta$ -total. Nestes casos procede-se à determinação das concentrações dos radionuclídeos específicos emissores  $\alpha$  e ou  $\beta$ .

16 — Este parâmetro deve ser determinado à saída da estação de tratamento de água, quando há suspeitas de eutrofização da massa de água superficial. Caso seja confirmado um número de cianobactérias potencialmente produtoras de microcistinas superior a 2000 células/ml deve ser aumentada a frequência de amostragem, no âmbito do programa de controlo operacional.

17 — Não é desejável que o número de colónias a 22°C e a 37°C seja superior a 100 e 20, respectivamente.

18 — Sem alteração anormal significa, com base num histórico de análises, resultados dentro dos critérios estabelecidos pelas entidades gestoras. Quando ocorre uma alteração anormal, é desejável que a entidade gestora averigüe as respectivas causas.

19 — Recomenda-se que as concentrações deste parâmetro estejam entre 0,2 e 0,6 mg/l de cloro residual livre. A determinação deste parâmetro não é obrigatória nas situações previstas no n.º 3 do artigo 9.º do presente decreto-lei.

#### ANEXO II

(a que se refere o n.º 1 do artigo 10.º)

##### Controlo da qualidade da água

Este anexo tem por objectivo definir os controlos de rotina e inspecção, assim como as frequências mínimas de amostragem, para a análise da água destinada ao consumo humano fornecida por sistemas de abastecimento público, redes de distribuição, fontanários, camiões ou navios-cisterna, utilizada numa empresa de indústria alimentar e à venda em garrafas e outros recipientes.

#### QUADRO A

##### Parâmetros a analisar

Controlo de rotina. — Tem como objectivo fornecer regularmente informações sobre a qualidade organoléptica e microbiológica da água destinada ao consumo humano, bem como sobre a eficácia dos tratamentos existentes, especialmente a desinfeção, tendo em vista determinar a conformidade da água com os valores paramétricos estabelecidos no presente decreto-lei.

#### QUADRO B1

##### Frequência mínima de amostragem e de análise da água destinada para consumo humano fornecida por uma rede de distribuição, por fontanários, por um camião-cisterna ou fornecida para uma empresa da indústria alimentar

Tipo de controlo (v. n. 1)	Parâmetro	Volume de água fornecida na zona de abastecimento (metros cúbicos por dia)	Número de amostras por ano (v. n. 2, 3 e 4)
Controlo de rotina 1 . . . . .	<i>Escherichia coli</i> ( <i>E. coli</i> ) . . . . .	< 100	6
	Bactérias coliformes . . . . .	≥ 100	12/5 000 hab
	Desinfectante residual . . . . .		

##### Parâmetros do controlo de rotina 1:

- Bactérias coliformes;
- Escherichia coli* (*E. coli*);
- Desinfectante residual.

##### Parâmetros do controlo de rotina 2:

- Alumínio (v. n. 1);
- Amónio;
- Cheiro;
- Cor;
- Condutividade;
- Clostridium perfringens*, incluindo esporos (v. n. 2);
- pH;
- Ferro (v. n. 1);
- Manganês;
- Nitratos;
- Nitritos (v. n. 3);
- Número de colónias a 22°C;
- Número de colónias a 37°C;
- Oxidabilidade;
- Pseudomona aeruginosa* (v. n. 4);
- Sabor;
- Turvação.

Controlo de inspecção. — O controlo de inspecção tem como objectivo obter as informações necessárias para verificar o cumprimento dos valores paramétricos do presente decreto-lei.

Todos os parâmetros fixados de acordo com o artigo 6.º devem ser sujeitos ao controlo de inspecção, com excepção dos casos em que a Direcção-Geral da Saúde autorizar a sua não determinação, por um período por ela fixado, por entender que é improvável a presença desse parâmetro em concentrações que impliquem o incumprimento dos valores paramétricos. Este parágrafo não é aplicável aos parâmetros de radioactividade sujeitos às n.ºs 12, 13, 14 e 15 da parte III do anexo I ao presente decreto-lei, que devem ser controlados segundo os requisitos de controlo adoptados nos termos do artigo 12.º da Directiva n.º 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro.

#### Notas

1 — Nas situações em que é utilizado como agente floculante deve ser determinado no controlo de rotina 2. Nas restantes situações, este parâmetro faz parte do controlo de inspecção.

2 — Nos casos em que a origem da água não seja superficial nem seja influenciada por águas superficiais, este parâmetro faz parte do controlo de inspecção.

3 — Nos casos em que o processo de desinfeção não inclua a cloraminação (utilização em simultâneo de amónia e cloro), este parâmetro faz parte do controlo de inspecção.

4 — Necessário só para água à venda em garrafas ou outros recipientes.

Tipo de controlo (v. n. 1)	Parâmetro	Volume de água fornecida na zona de abastecimento (metros cúbicos por dia).	Número de amostras por ano (v. n. 2, 3 e 4)				
Controlo de rotina 2 . . . . .	Alumínio . . . . .	< 100	2				
	Amónio . . . . .						
	Número de colónias a 22°C . . . . .						
Controlo de inspeção . . . . .	Número de colónias a 37° . . . . .	> 100 e ≤ 1000	4				
	Conductividade . . . . .						
	<i>Clostridium perfringens</i> , incluindo esporos . . . . .						
	Cor . . . . .						
	pH . . . . .						
	Ferro . . . . .						
	Manganês . . . . .						
	Nitratos . . . . .						
	Nitritos . . . . .						
	Oxidabilidade . . . . .						
	Cheiro . . . . .						
	Sabor . . . . .						
	Turvação . . . . .						
Controlo de inspeção . . . . .	Antimónio . . . . .	≤ 1000	1				
	Arsénio . . . . .						
	Benzeno . . . . .						
	Benzo(a)pireno . . . . .						
	Boro . . . . .						
	Bromatos . . . . .						
	Cádmio . . . . .						
	Cálcio . . . . .						
	Chumbo . . . . .						
	Cianetos . . . . .						
	Cobre . . . . .						
	Crómio . . . . .						
	1,2-dicloroetano . . . . .						
	Dureza total . . . . .						
	<i>Enterococos</i> . . . . .						
	Fluoretos . . . . .						
	Magnésio . . . . .						
	Mercurio . . . . .						
	Níquel . . . . .						
	HAP . . . . .						
	Pesticidas individuais . . . . .						
	Pesticidas (total) . . . . .						
	Selénio . . . . .						
	Cloretos . . . . .						
	Tetracloroetano e tricloroetano . . . . .						
	Trihalometanos . . . . .						
	Sódio . . . . .						
Carbono orgânico total . . . . .							
Sulfatos . . . . .							
Cloreto de vinilo . . . . .							
Epícloridrina . . . . .							
Acetilamida . . . . .							
Controlo de inspeção . . . . .		> 1000 e ≤ 10000	1 + 1 por cada 3 300 m <sup>3</sup> /dia + 1 por fracção remanescente do volume total.				
				> 10000 e ≤ 100000	3 + 1 por cada 10 000 m <sup>3</sup> /dia + 1 por fracção remanescente do volume total.		
						> 100 000	10 + 1 por cada 25 000 m <sup>3</sup> /dia e fracção remanescente do volume total.

As entidades gestoras devem colher amostras nos pontos obrigatórios definidos no n.º 2 do artigo 10.º para se assegurarem de que a água destinada ao consumo humano satisfaz os requisitos do presente decreto-lei. No entanto, no caso de uma rede de distribuição, as entidades gestoras podem colher amostras dentro da zona de abastecimento ou na estação de tratamento de água para a análise de determinados parâmetros, se for possível demonstrar que não há alteração negativa no valor dos parâmetros medidos.

#### Notas

1 — A determinação dos parâmetros correspondentes ao controlo de rotina 2 implica, em simultâneo, a determinação dos parâmetros contidos no controlo de rotina 1 e, identicamente, o controlo de inspeção implica os controlos de rotina 1 e 2.

2 — No caso de fornecimento intermitente de curto prazo, compete à autoridade de saúde, em conjunto com a autoridade competente, fixar a frequência a cumprir e os parâmetros a determinar.

3 — Para os parâmetros do anexo I do presente decreto-lei, a entidade gestora pode pedir à autoridade competente a redução da frequência especificada no quadro B1 quando:

a) Os valores dos resultados obtidos na verificação da qualidade da água para consumo humano durante um período de, pelo menos, dois anos consecutivos forem constantes e significativamente melhores que os valores paramétricos estabelecidos no anexo I ao presente decreto-lei;

b) Não tiver sido detectado qualquer factor susceptível de causar deterioração da qualidade da água.

A frequência mínima aplicável não deve ser menos de 50 % do número de amostras especificadas no quadro, excepto no caso especial de abastecimentos em baixa inferiores a 100 m<sup>3</sup>/dia e abastecimentos em alta inferiores a 250 m<sup>3</sup>/dia, onde não se aplica a redução da frequência de amostragem.

4 — O número de amostragens correspondentes à avaliação de conformidade deve ser distribuído equitativamente no espaço e no tempo, de acordo com os critérios definidos pela autoridade competente.

QUADRO B2

**Frequência mínima de amostragem e de análise da água destinada para consumo humano fornecida por uma entidade gestora em alta**

Volume de água fornecida em alta (metros cúbicos por dia)	Tipos de controlo da água para consumo humano		
	Controlo de rotina 1	Controlo de rotina 2 (v. n. 1)	Controlo de inspeção (v. n. 1)
≤ 250 .....	2	2	1
> 250 e ≤ 1 000 .....	6	2	1
> 1 000 e ≤ 2 000 .....	12	4	1

Volume de água fornecida em alta (metros cúbicos por dia)	Tipos de controlo da água para consumo humano		
	Controlo de rotina 1	Controlo de rotina 2 (v. n. 1)	Controlo de inspeção (v. n. 1)
> 2 000 e ≤ 5 000 .....	18	6	1
> 5 000 e ≤ 15 000 .....	24	8	2
> 15 000 e ≤ 25 000 .....	72	24	4
> 25 000 e ≤ 50 000 .....	104	36	4
> 50 000 e ≤ 100 000 .....	156	52	6
> 100 000 .....	365	104	12

*Nota.* — Para os parâmetros conservativos, o controlo analítico deve ser feito de modo a respeitar a frequência mínima exigida para a baixa.

QUADRO B3

**Frequência mínima de amostragem e análise de águas colocadas à venda em garrafas ou outros recipientes**

Volume de água produzida (v. n. 1) para colocação à venda em garrafas ou outros recipientes (metros cúbicos por dia)	Controlo de rotina 1 e controlo de rotina 2 — Número de amostras por ano	Controlo de inspeção — Número de amostras por ano
≤ 10 .....	1	1
> 10 e ≤ 60 .....	12	1
> 60 .....	1 por cada 5 m <sup>3</sup> e fracção remanescente para o volume total	1 por cada 100 m <sup>3</sup> e fracção remanescente para o volume total

*Nota.* — Os volumes são calculados como médias durante um ano civil.

## ANEXO III

(a que se refere o n.º 2 do artigo 14.º)

**Programa de controlo da qualidade da água**

Fazem parte do programa de controlo da qualidade da água, a enviar no formato definido pela autoridade competente, os seguintes elementos:

- Identificação da entidade gestora responsável pelo controlo da qualidade da água para consumo humano;
- Identificação e localização das origens de água, com indicação da sua natureza superficial ou subterrânea;
- Identificação e localização dos pontos de entrega de água entre entidades gestoras;
- Identificação e localização das zonas de abastecimento, no caso das entidades gestoras em baixa;
- Descrição do tratamento aplicado à água fornecida em cada ponto de entrega ou zona de abastecimento;
- Volumes médios diários anuais fornecidos nos pontos de entrega entre entidades gestoras;
- Volumes médios diários anuais à entrada das zonas de abastecimento, no caso das entidades gestoras em baixa. Os volumes indicados pela entidade gestora devem ser preferencialmente medidos. Na ausência destes valores, deve-se utilizar a captação 200 l/hab/dia. Quando uma entidade gestora adquire a água a outra, deve considerar o volume médio diário comprado;
- População servida por zona de abastecimento, no caso das entidades gestoras em baixa. Não tendo a entidade gestora dados exactos, deve recorrer ao valor constante dos últimos censos populacionais;
- Identificação dos pontos de amostragem por ponto de entrega entre entidades gestoras;

f) Identificação dos pontos de amostragem por zona de abastecimento, no caso das entidades gestoras em baixa. No caso das entidades gestoras em baixa, o número de pontos de amostragem não pode ser inferior a 75 % do número mínimo legal de controlos de rotina 1 a efectuar por zona de abastecimento, excluindo-se casos excepcionais que deverão ser apreciados pela autoridade competente. Estes pontos devem estar distribuídos equitativamente no espaço, respeitando os critérios emanados pela autoridade competente. No caso das entidades gestoras em alta, todos os locais físicos do ponto de entrega devem constituir pontos de amostragem;

l) Cronograma da amostragem. O cronograma deve conter, além da indicação dos pontos de amostragem, as datas exactas, respeitando uma distribuição equitativa no tempo para os diferentes tipos de controlo, de acordo com os critérios emanados pela autoridade competente;

m) Lista de parâmetros a analisar por tipo de controlo, incluindo os pesticidas a pesquisar, por ponto de entrega ou zona de abastecimento;

n) Laboratório responsável pelo controlo da qualidade da água.

## ANEXO IV

(a que se refere o n.º 1 do artigo 28.º)

**Especificações para análise dos parâmetros**

1 — Parâmetros com métodos de análise especificados: os princípios relativos aos métodos para parâmetros microbiológicos a seguir enunciados são-no quer a título de referência, quando se indica um método CEN/ISO, quer a título de orientação enquanto se aguarda uma possível adopção futura nos termos do procedimento estabelecido

no artigo 12.º («Comitologia») da Directiva n.º 98/83/CE, de métodos internacionais CEN/ISO para esses parâmetros. Podem ser utilizados métodos alternativos, desde que sejam cumpridas as disposições do artigo 28.º e da alínea d) do n.º 1 do artigo 36.º:

- a) Bactérias coliformes e *Escherichia coli* (*E. coli*) (ISO 9308-1);  
 b) Enterococos (ISO 7899-2);  
 c) *Pseudomonas aeruginosa* (EN ISO 12780);  
 d) Enumeração de microrganismos viáveis — número de colónias a 22°C (EN ISO 6222);  
 e) Enumeração de microrganismos viáveis — número de colónias a 37°C (EN ISO 6222);  
 f) *Clostridium perfringens* (incluindo esporos).

Filtração em membrana seguida de incubação anaeróbia da membrana em m-CP ágar (v. n. 1) a 44°C ± 1°C durante 21 ± 3 horas. Contagem das colónias amarelas opacas que passam a rosa ou vermelho após exposição, durante vinte a trinta segundos, a vapores de hidróxido de amónio.

Nota. — A composição do meio de base para m-CP ágar é a seguinte:

Produto	Quantidade
Triptose .....	30 g
Extrato de levedura .....	20 g
Sacarose .....	5 g
Hidrocloreto de L-cisteína .....	1 g
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O .....	0,1 g
Púrpura de bromocresol .....	40 mg
Ágar .....	15 g
Água .....	1 000 ml

Dissolução dos ingredientes do meio de base e ajuste do pH a 7,6. Esterilização a 121°C durante quinze minutos. Deixar arrefecer e adicionar:

Produto	Quantidade
D-ciclocerina .....	400 mg
Sulfato de B-poliximina .....	25 mg
Indoxilo B-D-glucosido dissolvido em 8 ml de água previamente esterilizada .....	60 mg
Solução 0,5 % de difosfato de fenolftaleína, previamente filtrada e esterilizada .....	20 ml
Solução a 4,5 % de FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O .....	2 ml

2 — Parâmetros para os quais são especificadas as características de desempenho dos métodos analíticos a utilizar:

a) Para os parâmetros do quadro seguinte, as características de desempenho dos métodos utilizados devem, no mínimo, ser capazes de medir concentrações iguais ao valor paramétrico com a exactidão, a precisão e os limites de detecção especificados. Qualquer que seja a sensibilidade do método de análise utilizado, o resultado deve ser expresso usando, no mínimo, o mesmo número de casas decimais que os valores especificados nas partes II e III do anexo I do presente decreto-lei;

b) Para o pH, as especificações do método são as seguintes: o método deve ser capaz de medir o valor paramétrico com a exactidão de 0,2 unidades de pH e de precisão de 0,2 unidades de pH.

	Exactidão — Percentagem do valor paramétrico (v. n. 1)	Precisão — Percentagem do valor paramétrico (v. n. 2)	Limite de detecção — Percentagem do valor paramétrico (v. n. 3)	Condições	Observações
Acrilamida .....				A controlar em função da especificação do produto.	
Alumínio .....	10	10	10		
Amónio .....	10	10	10		
Antimónio .....	25	25	25		
Arsénio .....	10	10	10		
Benzo(a)pireno .....	25	25	25		
Benzeno .....	25	25	25		
Boro .....	10	10	10		
Bromatos .....	25	25	25		
Cádmio .....	10	10	10		
Cálcio .....	10	10	10		
Cloretos .....	10	10	10		
Crómio .....	10	10	10		
Condutividade .....	10	10	10		
Cobre .....	10	10	10		
Cianetos .....	10	10	10		V. n. 4.
1,2 dicloroetano .....	25	25	10		
Dureza total .....	10	10	10		
Epicloridrina .....				A controlar em função da especificação do produto.	
Ferro .....	10	10	10		
Fluoretos .....	10	10	10		
Chumbo .....	10	10	10		

	Exactidão	Precisão	Limite de detecção	Condições	Observações
	Percentagem do valor paramétrico (v. n. 1)	Percentagem do valor paramétrico (v. n. 2)	Percentagem do valor paramétrico (v. n. 3)		
Magnésio . . . . .	10	10	10		
Manganês . . . . .	10	10	10		
Mercurio . . . . .	20	10	10		
Níquel . . . . .	10	10	10		
Nitratos . . . . .	10	10	10		
Nitritos . . . . .	10	10	10		
Oxidabilidade . . . . .	25	25	10		V. n. 5.
Pesticidas . . . . .	25	25	25		V. n. 6.
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos . . . . .	25	25	25		V. n. 7.
Selénio . . . . .	10	10	10		
Sódio . . . . .	10	10	10		
Sulfatos . . . . .	10	10	10		
Tetracloroetano . . . . .	25	25	10		V. n. 8.
Tricloroetano . . . . .	25	25	10		V. n. 8.
Trihalometanos total . . . . .	25	25	10		V. n. 7.
Cloreto de vinilo . . . . .				A controlar em função da especificação do produto.	

## Notas

1 — A exactidão corresponde ao erro sistemático e é igual à diferença entre o valor médio de um grande número de medições repetidas e o valor real (estes termos são definidos de forma mais completa na norma ISO 5725).

2 — A precisão corresponde ao erro aleatório, que é obtido geralmente a partir do desvio padrão (no interior de cada lote e entre lotes) da dispersão dos resultados em torno da média. Uma precisão aceitável é igual a duas vezes o desvio padrão relativo (estes termos são definidos de forma mais completa na norma ISO 5725).

3 — O limite de detecção é igual a três vezes o desvio padrão relativo no interior de cada lote de uma amostra experimental contendo uma baixa concentração do parâmetro ou cinco vezes o desvio padrão relativo no interior de cada lote da amostra de controlo.

4 — O método deve determinar os cianetos totais, isto é, presentes em todas as suas formas.

5 — A determinação da oxidabilidade deve ser efectuada, em meio ácido, com permanganato de potássio, a 100°C durante dez minutos.

6 — As características de desempenho dos métodos de análise aplicam-se a cada pesticida individual e dependem do pesticida em causa. O limite de detecção pode não ser actualmente conseguido para todos os pesticidas, mas deve-se procurar evoluir nesse sentido.

7 — As características de desempenho dos métodos de análise aplicam-se às substâncias individuais especificadas como 25% do valor paramétrico constante do anexo 1.

8 — As características de desempenho dos métodos de análise aplicam-se às substâncias individuais especificadas como 50% do valor paramétrico constante do anexo 1 do presente decreto-lei.

3 — Parâmetros para os quais não é especificado qualquer método de análise:

- a) Cor;
- b) Cheiro;
- c) Sabor;
- d) Carbono orgânico total;
- e) Turvação (v. n. 1).

Nota. — Para o controlo da turvação das águas superficiais tratadas, o método analítico utilizado deve, no mínimo, ser capaz de determinar concentrações iguais ao valor paramétrico com uma exactidão de 25 %, uma precisão de 25 % e um limite de detecção de 25 %.

## MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, DO DESENVOLVIMENTO RURAL E DAS PESCAS

## Portaria n.º 980/2007

de 27 de Agosto

Pela Portaria n.º 1203/2002, de 2 de Setembro, foi concessionada à Casa Agrícola das Três Barragens a zona de caça turística da Herdade da Retorta (processo n.º 3106-DGRF), situada no município de Sousel.

A concessionária requereu agora a anexação à referida zona de caça de vários prédios rústicos.

Esta anexação sobrepõe-se em parte à zona de caça associativa da Herdade da Retorta e outras (processo n.º 123-DGRF), cuja concessão termina em 14 de Agosto de 2007.

Assim:

Com fundamento no disposto no artigo 11.º e na alínea a) do artigo 40.º do Decreto-Lei n.º 202/2004, de 18 de Agosto, com as alterações introduzidas pelo Decreto-Lei n.º 201/2005, de 24 de Novembro, e ouvido o Conselho Cinegético Municipal:

Manda o Governo, pelo Ministro da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas, o seguinte:

1.º É extinta a zona de caça associativa da Herdade da Retorta e outras (processo n.º 123-DGRF), na parte respeitante aos prédios rústicos que, de acordo com o número seguinte, vão ser anexados à zona de caça turística da Herdade da Retorta (processo n.º 3106-DGRF).

2.º São anexados à presente zona de caça vários prédios rústicos situados na freguesia de Casa Branca, município de Sousel, com a área de 223 ha, ficando a mesma com a área total de 648 ha, conforme planta anexa à presente portaria e que dela faz parte integrante.

## 9.2. Anexo Técnico

### *Anexo Técnico da Acreditação*

Descreve o âmbito, o ensaio e o método acreditado no laboratório dos SMAS de Sintra



### **Anexo Técnico de Acreditação Nº 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 Oficiais da Portela. Av. Almirante Gago Coutinho nº 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**

#### **Accreditation Scope Summary**

Águas  
Efluentes Líquidos  
Resíduos Sólidos

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/PR88-12WU-D9Z4-100M>

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

Os ensaios podem ser realizados segundo as seguintes categorias:

Testing may be performed according to the following categories:

- 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

- 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](http://www.ipac.pt).

This Annex can be modified, temporarily suspended and eventually withdrawn, and its status can be checked at [www.ipac.pt](http://www.ipac.pt).

Edição n.º 7 • Emitido em 2015-02-17 • Página 1 de 6

## Anexo Técnico de Acreditação Nº L0440-1

*Accreditation Annex nr.*

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

Nº <i>Nr</i>	Produto <i>Product</i>	Ensaio <i>Test</i>	Método de Ensaio <i>Test Method</i>	Categoria <i>Category</i>
<b>ÁGUAS E EFLUENTES LÍQUIDOS</b> <i>WATERS AND LIQUID EFFLUENTS</i>				
1	Águas de Consumo, Naturais, Piscina, Balneares e Residuais (tratadas)	Deteção e Enumeração de Bactérias Coliformes Membrana Filtrante	MI mic 01 (2014-06-23)	0
2	Águas de Consumo, Naturais, Piscina, Balneares e Residuais (tratadas)	Deteção e Enumeração de <i>Escherichia coli</i> Membrana Filtrante	MI mic 01 (2014-06-23)	0
3	Águas de Consumo, Naturais e Piscina	Deteção e Enumeração de <i>Pseudomona aeruginosa</i> Membrana Filtrante	MI mic 02 (2014-06-23)	0
4	Águas de Consumo e Naturais	Enumeração de Microrganismos viáveis – Germes a 22°C Incorporação	ISO 6222:1999	0
5	Águas de Consumo, Naturais e Piscina	Enumeração de Microrganismos viáveis – Germes a 37°C Incorporação	ISO 6222:1999	0
6	Águas de Consumo, Naturais, Piscina, Balneares e Residuais (tratadas)	Deteção e Enumeração de Enterococos Membrana Filtrante	ISO 7899-2:2000	0
7	Águas de Consumo, Naturais, Balneares e Residuais (tratadas)	Deteção 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 (2014-06-23)	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

## 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
15	Águas de Consumo, Naturais, Residuais e de Piscina	Determinação de Turvação Turbidimetria	MIq08 (2014-06-23)	0
16	Águas de Consumo, Naturais e Residuais	Determinação de Cor Espectrofotometria de Absorção Molecular	MIq11 (2014-06-23)	0
17	Águas de Consumo, Naturais e de Piscina	Determinação de Temperatura Termometria	MIq16 (2014-06-23)	1
18	Águas de Consumo e Naturais	Colheita de Amostras para Análise de Parâmetros Físico-Químicos constantes deste anexo técnico	MI <sub>q</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
19		Colheita de Amostras para Análise de Mercúrio	MI <sub>q</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
20		Colheita de Amostras para Análise de Sódio, Alumínio, Manganês, Zinco, Bário, Boro, Arsénio, Selénio, Cádmio e Antimónio	MI <sub>q</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
21		Colheita de Amostras para Análise de Chumbo, Níquel, Crómio e Cobre	MI <sub>q</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
22		Colheita de Amostras para Análise de Carbono Orgânico Total (TOC)	MI <sub>q</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
23		Colheita de Amostras para Análise de Cianetos (CN)	MI <sub>q</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
24		Colheita de Amostras para Análise de Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares (HAP)	MI <sub>q</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
25		Colheita de Amostras para Análise de Pesticidas	MI <sub>q</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
26		Colheita de Amostras para Análise de Fluoretos	MI <sub>q</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
27		Colheita de Amostras para Análise de Trihalometanos e outros haletos de alquilo	MI <sub>q</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
28		Colheita de Amostras para Análise de Bromatos (BrO <sub>3</sub> )	MI <sub>q</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
29		Colheita de Amostras para Análise de Cheiro e Sabor	MI <sub>q</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
30		Colheita de Amostras para Análise de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC's): Benzeno, 1,2-dicloroetano	MI <sub>q</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1

## 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
31	Águas de Consumo e Naturais	Colheita de Amostras para Análise de Epicloridrina	MI <sub>c</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
32		Colheita de Amostras para Análise de Azoto Kjeldahl	MI <sub>c</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
33		Colheita de Amostras para Análise de Substâncias Tensioactivas - Detergentes	MI <sub>c</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
34		Colheita de Amostras para Análise de Hidrocarbonetos Dissolvidos	MI <sub>c</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
35		Colheita de Amostras para Análise de Substâncias Extraíveis com Clorofórmio	MI <sub>c</sub> 01 (2014-08-25) ISO 5667-5:2006	1
36		Colheita de Amostras para Análise de Parâmetros Microbiológicos constantes deste anexo técnico	MI <sub>c</sub> 01 (2014-08-25) ISO 19458:2006	1
37	Águas de Consumo e de Piscina	Determinação de Cloro residual Colorimetria	MI <sub>f</sub> q10 (2014-06-18)	1
38	Águas de Consumo e de Piscina	Determinação de Cloro total Colorimetria	MI <sub>f</sub> q10 (2014-06-18)	1
39	Águas de Consumo, Naturais, Residuais e de Piscina	Determinação de Azoto Amoniacal Método Colorimétrico – Espectrofotometria de Absorção Molecular – Fluxo Segmentado	MI <sub>f</sub> q 01 (2014-06-23)	0
40	Águas de Consumo, Naturais e Residuais	Determinação de Ferro Método Colorimétrico – Espectrofotometria de Absorção Molecular – Fluxo Segmentado	MI <sub>f</sub> Q 03 (2014-10-23)	0
41		Determinação de Fosfato Método Colorimétrico – Espectrofotometria de Absorção Molecular – Fluxo Segmentado	MI <sub>f</sub> Q 04 (2014-06-23)	0
42		Determinação de Nitrato Método Colorimétrico – Espectrofotometria de Absorção Molecular – Fluxo Segmentado	MI <sub>f</sub> Q 05 (2011-09-19)	0
43		Determinação de Nitrito Método Colorimétrico – Espectrofotometria de Absorção Molecular – Fluxo Segmentado	MI <sub>f</sub> Q 06 (2011-09-19)	0
44	Águas de Consumo, Naturais, Residuais e de Piscina	Determinação da Oxidabilidade Método Volumétrico	NP 731:1969	0
45	Águas de Consumo, Naturais, Residuais e de Piscina	Determinação de Condutividade Electrometria	MI <sub>f</sub> q09 (2014-06-23)	0

Edição n.º 7 • Emitido em 2015-02-17 • Página 4 de 6

## 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
46	Águas de Consumo, Naturais, Residuais e de Piscina	Determinação de pH Electrometria	Mlfq13 (2014-06-23)	0
47	Águas de Consumo, Naturais e Residuais	Determinação de Sulfatos Espectrofotometria de Absorção Molecular	Mlfq12 (2011-09-19)	0
48	Águas de Consumo, Naturais, Residuais e de Piscina	Determinação de Azoto amoniacal Espectrofotometria de Absorção Molecular	Mlfq21 (2014-06-23)	0
49	Águas de Consumo, Naturais e Residuais	Determinação de Nitratos Espectrofotometria de Absorção Molecular	Mlfq34 (2014-06-23)	0
50	Águas de Consumo, Naturais e Residuais	Determinação de Nitritos Espectrofotometria de Absorção Molecular	Mlfq23 (2014-06-23)	0
51		Determinação de Detergentes Extração e Espectrofotometria de Absorção Molecular	Mlfq33 (2013-09-23)	0
52	Águas Naturais, Balneares e Residuais (tratadas)	Detecção e enumeração de Coliformes termotolerantes Membrana Filtrante	Mlmic01 (2014-06-23)	0
53	Águas Naturais e Residuais	Determinação de sólidos suspensos totais (SST) Gravimetria	Mlfq17 (2011-11-14)	0
54		Determinação de Carência Química de Oxigénio (CQO) Digestão e titulação	Mlfq19 (2014-06-23)	0
55		Determinação de Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO) Manométrica	Mlfq20 (2014-06-23)	0
56	Águas de Consumo, Naturais, Balneares e Residuais	Pesquisa e Quantificação de bactérias coliformes Substrato enzimático (Colilert)	Mlmic05 (2012-08-17)	0
57		Pesquisa e Quantificação de coliformes termotolerantes Substrato enzimático (Colilert)	Mlmic05 (2012-08-17)	0
58		Pesquisa e Quantificação de <i>Escherichia coli</i> Substrato enzimático (Colilert)	Mlmic05 (2012-08-17)	0
59		Pesquisa e Quantificação de Enterococos Substrato enzimático (Enterolert)	Mlmic06 (2011-11-15)	0
60	Águas Naturais e Residuais	Determinação de Carência Química de Oxigénio (CQO) Digestão em vaso fechado	Mlfq28 (2014-06-23)	0
61	Águas de Consumo e Naturais	Pesquisa e Quantificação de <i>Clostridium perfringens</i> Membrana Filtrante	Mlmic04 (2012-06-11)	0

Edição n.º 7 • Emitido em 2015-02-17 • Página 5 de 6

## 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
62	Águas Residuais	Determinação de Fósforo total Digestão e Espectrofotometria de absorção Molecular	Mlfq31 (2014-08-25)	0
63	Águas Balneares	Pesquisa e Quantificação de <i>Escherichia coli</i> Membrana Filtrante – Método rápido	ISO 9308-1:2000	0
64	Águas Naturais e de Piscina	Pesquisa e Quantificação de Estafilococos totais Membrana Filtrante	Mlmic09 (26-06-2014)	0
65		Pesquisa e Quantificação de Estafilococos produtores de coagulase Membrana Filtrante	Mlmic09 (26-06-2014)	0
66	Águas de Consumo e Naturais	Determinação de Alcalinidade Espectrofotometria de Absorção Molecular	Mlfq25 (2014-07-03)	0
67	Águas de Consumo, Naturais e Residuais	Determinação de Cloretos Espectrofotometria de Absorção Molecular	Mlfq27 (2014-06-14)	0
68	Águas de Consumo, Naturais e Residuais	Determinação de Sulfatos Espectrofotometria de Absorção Molecular	Mlfq24 (2014-06-30)	0
69	Águas de Consumo, Naturais e Residuais	Determinação de Azoto total Espectrofotometria de Absorção Molecular	Mlfq32 (2014-08-28)	0
<b>RESÍDUOS SÓLIDOS</b> <b>SOLID RESIDUES</b>				
70	Lamas	Pesquisa e Quantificação de <i>Escherichia coli</i> Incorporação	Mlmic08 (2011-01-19)	0
71		Pesquisa de <i>Salmonella</i> Incorporação	Mlmic07 (2014-08-20)	0
<b>FIM</b> <b>END</b>				

**Notas:***Notes:*

- "Ml mic nn, Ml FQ nn e Ml G nn" indicam métodos internos do Laboratório.
- Os métodos de filtração por membrana não se aplicam a águas com elevada carga microbiana interferente e matéria em suspensão.


 Documento assinado eletronicamente por:  
 Leopoldo Cortez  
 Presidente

### **9.3. Procedimentos Técnicos e Auxiliares**

#### Procedimentos Técnicos

Determinação da alcalinidade e Bicarbonato – método potenciométrico

Determinação da alcalinidade – método colorimétrico – Aquakem

Determinação de Cloretos - método potenciométrico

Determinação de Cloretos - método colorimétrico – Aquakem

Determinação de Sulfatos - método nefelométrico

Determinação de Sulfatos - método colorimétrico – Aquakem


#### Procedimentos Auxiliares

Controlo de Qualidade Interno na potenciometria e volumetria

Controlo de Qualidade Interno na espectrofotometria – Cor, sulfatos e detergentes

Controlo de Qualidade Interno no Aquakem

**Determinação da alcalinidade e Bicarbonato – método potenciométrico**

 <b>SMAS SINTRA</b> SERVIÇOS MUNICIPAIS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análises de Água	<i>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</i>		Pág. 1/5	
	<b>PTQ – Determinação da Alcalinidade e Bicarbonato – Método Potenciométrico</b>		Ed. 02	Rev. 00

(MIQ30 - Baseado no SMEWW 22Ed 2320 B)

**ÂMBITO DE APLICAÇÃO**

Este procedimento destina-se a descrever a metodologia a ser seguida na determinação da alcalinidade e do teor em bicarbonato em águas de consumo e naturais.

**PRINCÍPIO DO MÉTODO**

Este método baseia-se na determinação do íão bicarbonato ( $\text{pH} < 8,3$ ) através da titulação potenciométrica com uma solução de ácido. A titulação é efectuada através da determinação do ponto de equivalência por meio dum electrodo de vidro combinado, calibrado antes de cada utilização.

O teor em bicarbonato é obtido através da alcalinidade total, partindo do pressuposto de que toda a alcalinidade é devida a bicarbonato, o que apenas é válido para água com  $\text{pH}$  inferior a 8,3, ou seja, quando a alcalinidade à fenolftaleína (hidróxido e carbonato) é nula.

**INTERFERÊNCIAS**

Matéria em suspensão ou precipitados podem constituir interferências causando uma resposta lenta do electrodo. Para tal deve-se adicionar um tempo entre adições de titulante de forma a permitir que o electrodo fique em equilíbrio.

**PREPARAÇÃO DA AMOSTRA / COLHEITA E CONSERVAÇÃO**

As amostras devem ser colhidas num frasco de vidro e devem ser conservadas frias até ao momento da análise, que deve ser efectuada no prazo máximo de 24 horas após a colheita.


**PROCEDIMENTO****DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE EM AMOSTRAS COM TEORES SUPERIORES A  $20 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$** **(PROCEDIMENTO BASE)**

Pipetar 100 mL de amostra para o vaso de titulação ou outro volume que se achar conveniente.  
 Adicionar, se necessário, água ultra-pura até perfazer cerca de 100 mL e juntar uma barra de agitação.  
 Mergulhar o electrodo de vidro na amostra e agitar lentamente até estabilização da leitura do pH.  
 Proceder à titulação com solução  $\cong 0,02 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ , utilizando o método nº 3 do Titulador Metrohm.

**DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE EM AMOSTRAS COM TEORES INFERIORES A  $20 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$** **(PROCEDIMENTO ALTERNATIVO PARA BAIXAS CONCENTRAÇÕES)**

Pipetar 100 ou 200 mL de amostra para o vaso de titulação e juntar uma barra de agitação.  
 Mergulhar o electrodo de vidro na amostra e agitar lentamente até estabilização da leitura do pH.  
 Proceder à titulação com solução  $\cong 0,02 \text{ N H}_2\text{SO}_4$  até  $\text{pH}$  entre 4,7 e 4,3.  
 Registrar o valor exacto do  $\text{pH}$  e do volume gasto de titulante ( $V_1$ ).  
 Continuar a titulação de forma a reduzir o valor de  $\text{pH}$  exactamente 0,3 unidades e registar novamente o volume gasto ( $V_2$ ).

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	6-8-2012

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análises de Água	<i>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</i>		Pág. 2/5	
	<b>PTQ – Determinação da Alcalinidade e Bicarbonato – Método Potenciométrico</b>		Ed. 02	Rev. 00

**DETERMINAÇÃO DO TÍTULO DA SOLUÇÃO DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Pipetar 10 mL da solução de carbonato de sódio  $\cong 0,05N$  para o vaso de titulação e adicionar água ultra-pura recém preparada até imersão do eléctrodo.

Juntar uma barra de agitação e proceder à titulação utilizando o método nº 8.

Suspender a titulação perto de pH 5 e lavar o eléctrodo para dentro do copo.

Retirar e ferver durante 3 a 5 minutos mantendo tapado com um vidro de relógio.

Após ferver à temperatura ambiente, lavar o vidro de relógio para dentro do copo e retomar a titulação.

**CÁLCULOS**

$$[eq/L] = \frac{N_{H_2SO_4} \times V}{Toma} \qquad [mgCaCO_3/L] = [eq/L] \times f_{CaCO_3} \qquad [mgHCO_3^-/L] = [eq/L] \times f_{HCO_3^-}$$

$$[meq/L] = [eq/L] \times 1000$$

em que:

$N_{H_2SO_4}$  – normalidade da solução de ácido sulfúrico utilizada para a titulação das amostras (determinada através da aferição do seu título)

Toma – toma de amostra

EM AMOSTRAS COM TEORES SUPERIORES A 20mg CaCO<sub>3</sub>/L (PROCEDIMENTO BASE)

$V = V_{H_2SO_4}$  e corresponde ao volume de ácido gasto na titulação das amostras

EM AMOSTRAS COM TEORES INFERIORES A 20mg CaCO<sub>3</sub>/L (PROCEDIMENTO ALTERNATIVO)

$V = (2V_1 - V_2)$

sendo

$V_1$  o volume de ácido gasto na 1ª parte da titulação

$V_2$  o volume de ácido gasto para aumentar o pH em 0,3 unidades

$$f_{CaCO_3} (mg/eq) = 50045 = \frac{1mole \times 100,09g}{2eq} \times \frac{1000mg}{1g} \qquad f_{HCO_3^-} (mg/eq) = 61017 = \frac{1mole \times 61,02g}{1eq} \times \frac{1000mg}{1g}$$

$$N_{H_2SO_4} = \frac{V_{Na_2CO_3}}{V_{H_2SO_4}} \times N_{Na_2CO_3}$$

em que:

$N_{H_2SO_4}$  – normalidade da solução de ácido sulfúrico


$V_{H_2SO_4}$  – volume de ácido sulfúrico gasto a quando da aferição do seu título

$V_{Na_2CO_3}$  – toma de solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> utilizado para a aferição do título de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$N_{Na_2CO_3}$  – normalidade da solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> utilizado para a aferição do título de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$$N_{Na_2CO_3} = \frac{massa\ pesada \times \frac{1mole}{105,989g} \times \frac{2eq}{1mole} \times \frac{1g}{1000mg}}$$

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	6-8-2012

 SERVIÇOS MUNICIPAIS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<i>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</i>		Pág. 3/5	
	<b><i>PTQ</i></b> – Determinação da Alcalinidade e Bicarbonato – Método Potenciométrico		Ed. 02	Rev. 00

**RESULTADOS**

Os resultados deverão ser apresentados de acordo com o indicado no PARQ15 – Apresentação de Resultados, podendo ser expressos de acordo com o quadro seguinte:

Parâmetro	Unidades
Alcalinidade	meq/L
	mg CaCO <sub>3</sub> /L
Bicarbonato	mg HCO <sub>3</sub> /L

**CONTROLO DE QUALIDADE**

Os resultados obtidos por este método dependem essencialmente do título da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizada e do rigor do material volumétrico utilizado.

Assim:


- o título da solução deve ser determinado de acordo com a periodicidade definida;
- no início de cada sessão de trabalho deve haver o cuidado de rejeitar a primeira quantidade de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> da bureta, de modo a eliminar bolhas de ar;
- a bureta deve estar calibrada;
- as pipetas utilizadas devem ser de classe AS.

Efectuar o Controlo de Qualidade definido no PARQ14 – Controlo da Qualidade dos Ensaios Físico-Químicos – Potenciometria e Volumetria.

<sup>(6)</sup> O branco é efectuado com uma toma de 100mL ou 200mL (mesma toma utilizada para a determinação do Iq). É forçada a paragem da titulação quando o volume gasto para o branco for superior a 4 vezes o volume gasto para o Iq.

**REAGENTES**

Reagente	Prazo de Validade das Soluções Condições de Conservação	
Solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,01M (0,02N)	6 meses	
Preparar uma solução stock de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N a partir de uma ampola Titrisol. Efectuar uma diluição 1:50 (20:1000) da solução stock de forma a obter uma solução H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,02N.		
O título desta solução deve ser determinado de acordo com a periodicidade estabelecida.		
<b>Elaborado</b>	<b>Aprovado</b>	<b>Entrada em Vigor</b>
CL	CL	06-08-2012

 <b>SMAS SINTRA</b> SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<i>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</i>		Pág. 4/5	
	<b>PTQ</b> – Determinação da Alcalinidade e Bicarbonato – Método Potenciométrico		Ed. 02	Rev. 00

Reagente	Prazo de Validade das Soluções Condições de Conservação
<b>Solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,025M (0,05N)</b>	semestral
Dissoolver 2,5g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (padrão primário previamente seco a 250°C durante 4 horas) em água e perfazer o volume a 1000 mL	
<b>Solução Padrão de NaHCO<sub>3</sub> 75mg/L</b>	mensal
Dissoolver 75mg de NaHCO <sub>3</sub> (previamente seco a 250°C durante 4 horas) em água e perfazer o volume a 1000 mL. Esta solução tem as seguintes concentrações estequiométricas: [HCO <sub>3</sub> ] = 54,5mg/L; [CaCO <sub>3</sub> ] = 44,7; [meq/l] = 0,89	
<b>Solução Padrão de NaHCO<sub>3</sub> 15mg/L(Iq)</b>	mensal
Efectuar uma diluição 1:5 da solução padrão de NaHCO <sub>3</sub> 75mg/L e proceder à sua determinação utilizando uma toma de 200mL. Esta solução tem as seguintes concentrações estequiométricas: [HCO <sub>3</sub> ] = 10,9mg/L; [CaCO <sub>3</sub> ] = 8,94; [meq/l] = 0,18	

**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**

- Iq002 – Controlo de Água para Consumo Humano – Controlo de Inspeção
- Iq003 – Controlo de Água Natural Bruta – Captação
- Iq004 – Análise de Água – Exploração ou Cliente Externo
- Iq014 – Preparação de Reagentes
- Iq017 – Ensaio Calcio-Carbónico


**DOCUMENTOS COMPLEMENTARES**

- PARQ01 – Controlo de Qualidade Interno – Físico-Química
- PARQ15 – Apresentação de Resultados
- PARQ14 – Controlo da Qualidade dos Ensaios Físico-Químicos – Potenciometria e Volumetria

**REFERÊNCIAS NORMATIVAS**

- SMEWW 22Ed – 2320 B – Alkalinity – Titration Method

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	06-08-2012


 <b>SMAS SINTRA</b> SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</b>	Pág. 5/5	
	<b>PTQ - Determinação da Alcalinidade e Bicarbonato - Método Potenciométrico</b>	Ed. 02	Re v. 00

**HISTORIAL DE EDIÇÕES / REVISÕES**

Edição/Revisão	Alterações Introduzidas	Entrada em vigor
01/00	Documento Novo	20-09-2005
01/01	Atualização do referencial normativo (SMEWW 20Ed ⇒ SMEWW 21Ed) Inclusão, no controlo de qualidade interno, da determinação de um ensaio em branco	09-11-2006
01/02	Apresentação de resultados a reportar ao impresso I <sub>q</sub> 026 Controlo de Qualidade definido no impresso I <sub>q</sub> 029	06-03-2007
01/03	Controlo de qualidade passou a PARQ14 e a apresentação de resultados passou a PARQ15	30-06-2008
02/00	Atualização do logo tipo. Passa a M <sub>1q</sub> 30. Solução de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,025M (0,05N) passou a ter validade semestral. Atualização de referências (SMEWW 21Ed ⇒ SMEWW 22Ed)	06-08-2012

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	06-08-2012

**Determinação da alcalinidade – método colorimétrico – Aquakem**

 <b>SMAS SINTRA</b> SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<i>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</i>		Pág. 1/4	
	<b>PTIq – Determinação de Alcalinidade – Método Colorimétrico – Aquakem</b>		Ed. 01	Rev. 01

(Método Interno MIq25, Baseado no Method LD ALKB do Aquakem)

**ÂMBITO DE APLICAÇÃO**

Este procedimento destina-se a descrever a metodologia a ser seguida na determinação de alcalinidade em águas de consumo ou naturais.

**PRINCÍPIO DO MÉTODO**

A alcalinidade é determinada pela medição da absorvância de um complexo formado pela amostra com o azul de bromofenol (pigmento aniónico), numa solução tampão com pH 3,5. O aumento de cor é proporcional ao aumento de alcalinidade na amostra e é medido a 600 nm.

**INTERFERÊNCIAS**

Não foram identificadas interferências, excepto a Cor no comprimento de onda da leitura.

**PREPARAÇÃO DA AMOSTRA / COLHEITA E CONSERVAÇÃO**

As amostras devem ser colhidas num frasco de vidro e devem ser conservadas refrigeradas até ao momento da análise, que deve ser efectuada no prazo máximo de 24 horas após a colheita. O frasco não deve ser aberto antes da análise.

**PROCEDIMENTO**

Iniciar o arranque do equipamento, analisador multiparamétrico AQUAKEM, de acordo com o indicado no anexo ao procedimento.

Preparar padrão mãe e/ou os padrões adequados para a construção da curva de calibração.

- Padrões de 15, 20, 30, 50, 75, 100 ppm CaCO<sub>3</sub>


Colocar no amostrador os padrões de calibração e iniciar a calibração. Poderá também usar a calibração feita pelo equipamento a partir do padrão mãe, desde que validada por padrões de controlo.

Após aceitação da calibração colocar as amostras a determinar e iniciar a análise, ao comprimento de onda de 600 nm, tal como a calibração.

**RESULTADOS**

Os resultados deverão ser apresentados de acordo com o indicado no impresso PAR015 – Apresentação de Resultados

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	03-07-2014

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<i>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</i>		Pág. 2/4	
	<b>PTIq – Determinação de Alcalinidade – Método Colorimétrico – Aquakem</b>		Ed. 01	Rev. 01

**CONTROLO DE QUALIDADE**

Efectuar o Controlo de Qualidade definido no procedimento auxiliar PA<sub>rq</sub>23 – Controlo da Qualidade dos Ensaio s Físico-Químicos – AQUAKEM

**REAGENTES**

Reagente	Prazo de Validade das Soluções Condições de Conservação
<b>Solução Tampão (pH 3,5) – R1 [preparada no laboratório ou adquirida comercialmente]</b>	1 ano (se preparada no laboratório)
Dissolver 5,1g de hidrogenofitaato de potássio (C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> KO <sub>4</sub> ) em cerca de 400 mL de água desionizada. Adicionar 5,0 mL de ácido clorídrico (HCl) 1M à solução. Ajustar, se necessário, o valor de pH para 3,5. Perfez o volume a 500 mL com água desionizada e homogeneizar. Conservar refrigerado num frasco de plástico.	
<b>Solução de azul de bromofenol (0,05%) – R2 [preparada no laboratório ou adquirida comercialmente]</b>	6 meses (se preparada no laboratório)
Dissolver 0,125g de azul de bromofenol em cerca de 200 mL de água desionizada. Perfez o volume a 250 mL com água desionizada e homogeneizar. Conservar refrigerado num frasco de vidro.	
<b>Solução Padrão de CaCO<sub>3</sub> 1500mg/L (calibração)</b>	mensal
Dissolver 0,1590g de Carbonato de Sódio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) (previamente seco a 250°C por 4 h) em 100 mL de água desionizada.	
<b>Solução Padrão de CaCO<sub>3</sub> 1000mg/L (calibração)</b>	mensal
Dissolver 0,1060g de Carbonato de Sódio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) (previamente seco a 250°C por 4 h) em 100 mL de água desionizada.	
<b>Solução Padrão de NaHCO<sub>3</sub> 75mg/L</b>	mensal
Dissolver 75mg de NaHCO <sub>3</sub> (previamente seco a 250°C durante 4 horas) em água e perfez o volume a 1000 mL. Esta solução tem as seguintes concentrações estequiométricas: [HCO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> = 54,5mg/L; [CaCO <sub>3</sub> ] = 44,7; [meq/L] = 0,89	

**PADRÕES A UTILIZAR PARA A CONSTRUÇÃO DA RECTA DE CALIBRAÇÃO**

Padrão (ppm = mg/L)	Solução de partida (ppm = mg/L)	Volume de solução de partida (mL)	Volume final (mL)	Preparação
100	1000	10	100	Diária
75	1000	15	200	
50	1000	5	100	
30	1000	3	100	
20	1000	2	100	
15	1000	3	200	

Estão previstas outras diluições desde que a concentração final seja equivalente.

Para a calibração automática usar padrão de 1500ppm. As concentrações definidas no programa, como dil+1, são 99, 74, 49, 29, 19, 14.

**PADRÕES DE CONTROLO A UTILIZAR PARA A VALIDAÇÃO DA RECTA DE CALIBRAÇÃO**


Utilizar a mesma metodologia seguida para os padrões de calibração, partindo de uma solução mãe de 1000mg/L CaCO<sub>3</sub> de um lote diferente do utilizado para a calibração.

Incluem-se aqui os padrões de controlo:

Gama: 100ppm, 30ppm e 15ppm (Iq);

e os padrões de controlo utilizados para o ensaio de recuperação.

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	03-07-2014

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</b>  <b>PTQ – Determinação de Alcalinidade – Método Colorimétrico – Aquakem</b>	Pág. 3/4	
		Ed. 01	Rev. 01

#### 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

Iq003 – Controlo de Água Natural Bruta – Captação  
 Iq004 – Análise de Água – Exploração ou Cliente Externo  
 Iq014 – Preparação de Reagentes

#### DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

PARQ01 – Controlo de Qualidade Interno – Físico-Química  
 PARQ15 – Apresentação de Resultados  
 PARQ23 – Controlo da Qualidade dos Ensaios Físico-Químicos – AQUAKEM


#### REFERÊNCIAS NORMATIVAS

Aquakem – Method LD ALKBpB, 2007  
 EPA 310.2 Alkalinity (Colorimetric, Automated, Methylorange), 1974

#### HISTORIAL DE EDIÇÕES / REVISÕES

Edição/Revisão	Alterações Introduzidas	Entrada em vigor
01/00	Documento Novo	20-02-2014
01/01	Alteração da gama de trabalho. Alteração de padrão de calibração.	03-07-2014

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	03-07-2014

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	Anexo ao <i>Plu</i> - <i>De terminação do Alcalinidade - EAM</i> <i>Instruções de Arranque do Aquakem</i>		Pág. 4/4	
	Ed. 01	Rev. 00		


**AQUAKEM – INSTRUÇÕES DE ARRANQUE**

**PREPARAÇÃO INSTRUMENTAL**

- Ligar o aparelho e fazer o login (usar name: Aquakem, password: Aquakem))
- Colocar água desmineralizada no contentor “Diluent”. Se necessário despejar o contentor “Waste” e cuvetes usadas.
- Encher o carregador de cuvetes
- Fazer o STARTUP – Atenção a mensagens de erro
- Decidir os testes a correr
- Verificar e actualizar o disco de reagentes  
 Toçar reagentes expirados. Colocar os reagentes dentro da cuba de reagentes, para estabilizar a temperatura. Deixar sempre um intervalo entre os reagentes.  
 Actualizar a informação sobre os reagentes colocados.  
 Atenção a espuma, bolhas e **tampas** nos frascos de reagente!
- Proceder a calibração ou selecção de controlo de qualidade  
 Inserir padrão mãe ou sequência de padrões nos segmentos definidos  
 Inserir segmento no equipamento  
 Pedir a calibração do teste pretendido  
 Marcar START  
 Aceitar a calibração ou padrões de controlo, ou recalibrar
- Proceder aos testes pretendidos e controlo de qualidade  
 Inserir as amostras a analisar nos segmentos e identificá-las  
 Seleccionar, para cada amostra, os testes pretendidos  
 Proceder de forma idêntica para os padrões de controlo  
 Inserir segmento no equipamento  
 Marcar START  
 Aceitar resultados ou repetir
- Desligar o equipamento  
 Marcar Stand by  
 Inserir vial com solução de lavagem  
 Retirar vial  
 Remover reagentes do disco de reagentes, se necessário  
 Log off  
 Desligar equipamento e computador  
 Despejar Waste e cuvetes, se necessário.

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	03-07-2014

**Determinação de Cloretos - método potenciométrico**

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPAIS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</b> <b>PTQ - Determinação de Cloreto - Método Potenciométrico</b>		Pág. 1/4	
			Ed. 02	Rev. 02

(MIQ29 - Baseado no SMEWW 22 Ed 4500-Cl D)

**ÂMBITO DE APLICAÇÃO**

Este procedimento destina-se a descrever a metodologia a ser seguida na determinação do teor em cloreto em águas de consumo, na tina e residuais.

**PRINCÍPIO DO MÉTODO**

Este método baseia-se na determinação do íão cloreto através da titulação potenciométrica com uma solução de nitrato de prata. Ao ser adicionado o nitrato de prata os cloretos na solução irão precipitar sobre a forma de cloreto de prata. No ponto de equivalência as concentrações em solução dos íões cloreto e prata são iguais sendo o ponto de equivalência correspondente à maior diferença de potencial que ocorre para um pequeno e constante incremento da solução de nitrato de prata que se adiciona.

**INTERFERÊNCIAS**

Os íões iodeto e brometo são também titulados como cloretos. O ferro íanico pode provocar resultados elevados e desta forma deverá ser removido caso seja identificado como presente na amostra. Cromato e dicromato são igualmente interferentes e devem ser reduzidos ao seu estado crómico ou removidos. O ferro pode eventualmente interferir se estiver presente numa quantidade substancialmente superior à quantidade de cloreto. O íão crómico, ferroso e fosfato não constituem interferências. Amostras muito contaminadas requerem pré-tratamento. Quando a contaminação não é muito elevada, alguns contaminantes podem ser simplesmente destruídos pela adição de ácido nítrico.

**PREPARAÇÃO DA AMOSTRA / COLHEITA E CONSERVAÇÃO**

As amostras devem ser conservadas em frascos de vidro ou plástico.

**PROCEDIMENTO**

Pipetar 100 mL de amostra para o vaso de titulação ou outro volume que se achar conveniente.

Adicionar, se necessário, água ultra-pura até perfazer cerca de 100 mL


Proceder à titulação com solução  $\approx 0,0141M$  de  $AgNO_3$ , utilizando o método nº 5 do Titulador Metrohm.

**DETERMINAÇÃO DO TÍTULO DA SOLUÇÃO DE  $AgNO_3$** 

Pipetar 10 mL da solução de cloreto de sódio 0,0141M para o vaso de titulação.

Juntar uma barra de agitação e proceder à titulação utilizando o método nº 4.

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	23-06-2014

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</b> <b>PT10 – Detecção de Cloro – Método Potenciométrico</b>	Pág. 2/4	
		Ed. 02	Rev. 02

**CÁLCULOS**

$$\text{mgCl}^- / \text{L} = \frac{N_{\text{AgNO}_3} \times V_1}{\text{Toma}} \times f_{\text{Cl}^-}$$

em que:

$N_{\text{AgNO}_3}$  – normalidade da solução de  $\text{AgNO}_3$  utilizada para a titulação das amostras (determinada através da aferição do título de  $\text{AgNO}_3$ )

$V_1$  – volume de  $\text{AgNO}_3$  gasto na titulação da amostra

Toma – toma de amostra

$$f_{\text{Cl}^-} (\text{mg/eq}) = 35450 \times \frac{1 \text{mole}}{1 \text{eq}} \times \frac{35,45 \text{g}}{1 \text{mole}} \times \frac{1000 \text{mg}}{1 \text{g}}$$

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{V_{\text{NaCl}}}{V_2} \times N_{\text{NaCl}}$$

em que:

$N_{\text{AgNO}_3}$  – normalidade da solução de  $\text{AgNO}_3$

$V_2$  – volume de  $\text{AgNO}_3$  gasto a quando da aferição do seu título

$V_{\text{NaCl}}$  – toma de solução de  $\text{NaCl}$  utilizado para a aferição do título de  $\text{AgNO}_3$

$N_{\text{NaCl}}$  – normalidade da solução de  $\text{NaCl}$  utilizado para a aferição do título de  $\text{AgNO}_3$

$$N_{\text{NaCl}} = \text{massa pesada} \times \frac{1 \text{mole}}{58,44277 \text{g}} \times \frac{1 \text{eq}}{1 \text{mole}} \times \frac{1 \text{g}}{1000 \text{mg}}$$

**RESULTADOS**

Os resultados deverão ser expressos em  $\text{mgCl}^-/\text{L}$ , sendo apresentados de acordo com o indicado no procedimento PARQ015 – Apresentação de Resultados.

**CONTROLO DE QUALIDADE**


Os resultados obtidos por este método dependem essencialmente do título da solução de  $\text{AgNO}_3$  utilizada e do rigor do material volumétrico utilizado.

Assim:

- o título da solução deve ser determinado de acordo com a periodicidade definida;
- no início de cada sessão de trabalho deve haver o cuidado de rejeitar a primeira quantidade de  $\text{AgNO}_3$  da bureta, de modo a eliminar bolhas de ar;
- a bureta deve estar calibrada;
- as pipetas utilizadas devem ser de classe AS.

Efectuar o Controlo de Qualidade de fimido no PARQ014 – Controlo da Qualidade dos Ensaios Físico-Químicos – Potenciométrica e Volumétrica.

Elabrado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	23-06-2014

 <b>SMAS SINTRA</b> SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</b> <b>PTIq – Determinação de Cloro – Método Potenciométrico</b>		Pág. 3/4	
			Ed. 02	Rev. 02

<sup>(a)</sup> O branco é efectuado com uma toma de 100mL (mesma toma utilizada para a determinação do Iq). É feita a paragem da titulação quando o volume gasto para o branco for superior a 4 vezes o volume gasto para o Iq.

#### REA GENTES

Re agente	Prazo de Validade das Soluções Condições de Conservação
<b>Solução de AgNO<sub>3</sub> 0,0141M (0,0141N)</b>	6 meses
Pesar 2,395g de AgNO <sub>3</sub> e dissolver em água desionizada. Transferir para um balão de 1000 mL e fazer o volume. 1,00mL = 500µg Cl <sup>-</sup> . Esta solução é instável e o seu título deve ser determinado de acordo com a periodicidade estabelecida.	
<b>Solução de NaCl 0,0141M (0,0141N) (Solução padrão de cloros 500 mg/L)</b>	6 meses
Dissolver 0,824g NaCl (previamente seco a 140°C) em água desionizada e fazer o volume a 1000 mL 1,00mL = 500µg Cl <sup>-</sup>	
<b>Solução Padrão de Cloros 50mg/L</b>	mensal
Pipetar 50mL de solução mãe de cloro 1000mg Cl/L. Fazer o volume a 1000mL com água desionizada.	
<b>Solução Padrão de Cloros 5mg/L (Iq)</b>	mensal
Pipetar 5mL de solução mãe de cloro 1000mg Cl/L. Fazer o volume a 1000mL com água desionizada.	
<b>Solução Padrão de Cloros 1000mg/L) [preparada no Laboratório ou adquirida comercialmente]</b>	semestral
Dissolver 1648,0mg de cloro de sódio (NaCl) (seco a 140 °C) em água desionizada e fazer o volume a 1000 mL.	
Soluções padrão com outras concentrações podem ser preparadas a partir da solução padrão de 1000 mg/L	

#### 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

- Iq002 – Controlo de Água para Consumo Humano – Controlo de Inspeção
- Iq003 – Controlo de Água Natural Bruta – Captação
- Iq004 – Análise de Água – Exploração ou Cliente Externo
- Iq014 – Preparação de Reagentes

#### DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

- PARq01 – Controlo de Qualidade Interno – Físico-Química
- PARq015 – Apresentação de Resultados
- PARq014 – Controlo da Qualidade dos Ensaios Físico-Químicos – Potenciometria e Volumetria

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	23-06-2014

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</b> <b>PTq2 – Determinação de Cloro – Método Potenciométrico</b>	Pág. 4/4	
		Ed. 02	Re v. 02

**REFERÊNCIAS NORMATIVAS**

SMEWW 22Ed – 4500-Cl D – Chloride – Potentiometric Method


Metrohm – Application Bulletin n°130/2 e

**HISTÓRIAL DE EDIÇÕES / REVISÕES**

Edição/Revisão	Alterações Introduzidas	Entrada em vigor
01/00	Documento Novo	20-09-2005
01/01	Atualização do referencial normativo (SMEWW 20Ed ⇒ SMEWW 21Ed) Inclusão, no controlo de qualidade interno, da determinação de um ensaio em branco	09-11-2006
01/02	Apresentação de resultados a reportar ao impresso I <sub>q</sub> 026 Controlo de Qualidade definido no impresso I <sub>q</sub> 029	06-03-2007
01/03	Alteração do impresso I <sub>q</sub> 026 para o procedimento PA <sub>q</sub> 015 Alteração do impresso I <sub>q</sub> 029 para o procedimento PA <sub>q</sub> 014	20-11-2008
02/00	Atualização do logotipo. Passa a ser MI <sub>q</sub> 29. Âmbito inclui também águas residuais. Atualização de referência normativa (SMEWW 21Ed ⇒ SMEWW 22Ed)	06-08-2012
02/01	Introdução de padrões de 200 e 500 mg/L	16-08-2012
02/02	Alteração do PC 15 → 50 mg/L. Adicionada preparação padrão de 1000mg/L	23-06-2014

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	23-06-2014

**Determinação de Cloretos - método colorimétrico - Aquakem**

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<i>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</i> <b>PLQ - Determinação de Cloreto - Método Colorimétrico - Aquakem</b>		Pág. 1/4	
			Ed. 01	Rev. 00

(Método Interno MIQ27, Baseado no Method ID CHLOR do Aquakem)

**ÂMBITO DE APLICAÇÃO**

Este procedimento destina-se a descrever a metodologia a ser seguida na determinação do teor de Cloreto em águas de consumo, naturais e residuais.

**PRINCÍPIO DO MÉTODO**

O princípio deste método baseia-se na reação do cloreto com o tiocianato de mercúrio (II) que forma um composto não iónico. Os íons de tiocianato libertados reagem em solução ácida com o nitrato de ferro (II) formando um complexo com o castanho avermelhado cuja coloração é posteriormente medida a 480nm. Esta concentração é relacionada com a concentração de cloreto por uma curva de calibração.

**INTERFERÊNCIAS**

Brometos, sulfetos, tiocianatos, nitratos, cianetos incluindo complexos, e detergentes presentes na amostra podem constituir interferência. Corda amostra, dependendo da absorvância, pode interferir.

**PREPARAÇÃO DA AMOSTRA / COLHEITA E CONSERVAÇÃO**

As amostras devem ser conservadas em frascos de vidro ou plástico. A análise deve ser realizada até 28 dias.

**PROCEDIMENTO**

Iniciar o arranque do equipamento, analisador multiparamétrico AQUAKEM, de acordo com o indicado no anexo ao procedimento.

Preparar padrão mãe e os padrões adequados para a construção da curva de calibração conforme as gamas de trabalho.

- Gama Baixa – Padrões de 2, 5, 10, 15, 20 ppm Cl
- Gama Alta – Padrões de 20, 40, 60, 80, 100 ppm Cl


Colocar no amostrador os padrões de calibração e iniciar a calibração. Poderá também usar a calibração feita pelo equipamento a partir do padrão concentrado, desde que validada por padrões de controlo.

Após aceitação da calibração colocar as amostras a determinar e iniciar a análise, ao comprimento de onda de 480 nm, tal como a calibração.

**RESULTADOS**

Os resultados deverão ser apresentados de acordo com o indicado no impresso PAR015 – Apresentação de Resultados

Elabomdo	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	14-06-2014

 <b>SMAS SINTRA</b> SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</b> <b>PIQ – Determinação de Cloreto – Método Colorimétrico – Aquakem</b>		Pág. 2/4	
			Ed. 01	Rev. 00

**CONTROLO DE QUALIDADE**

Efectuar o Controlo de Qualidade definido no procedimento auxiliar PA<sub>RIQ23</sub> – Controlo da Qualidade dos Ensaio s Físico-Químicos – AQUAKEM

**REAGENTES**

Reagente	Prazo de Validade das Soluções Condições de Conservação
<b>Solução de Tiocianato de mercúrio</b>	12 meses
Dissolver 4,16g de tiocianato de mercúrio [Hg(SCN) <sub>2</sub> ] em 1000 mL de metanol. Misturar e filtrar se necessário.	
<b>Solução de nitrato de ferro</b>	12 meses
Dissolver 202g de nitrato de ferro [Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O] em cerca de 800 mL de água desionizada. Adicionar cuidadosamente 44,4 mL de ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> ). Perfez o volume a 1000 mL e misturar. Conservar num frasco escuro ao abrigo da luz.	
<b>Solução corante (Cloreto RI) [preparada no Laboratório ou adquirida comercialmente]</b>	12 meses (quando preparada no laboratório)
Adicionar 75 mL da solução de tiocianato de mercúrio a 75 mL da solução de nitrato de ferro e diluir com água desionizada até 500 mL.	
<b>Solução Padrão 1000mg/LCl (calibração) [preparada no Laboratório ou adquirida comercialmente]</b>	1 mes (quando preparada no laboratório)
Dissolver 1,6484 g de cloreto de sódio (NaCl) seco a 140°C em 1000 mL de água desionizada. Misturar. Conservar refrigerada.	

**PADRÕES A UTILIZAR PARA A CONSTRUÇÃO DA RECTA DE CALIBRAÇÃO**

GAMA BAIXA					
Padrão (ppm = mg/L)	Solução de partida (ppm = mg/L)	Toma de solução de partida (mL)	Volume final (mL)	Preparação	
100	100	10	100	Diária	
20		20			
15		15			
10		10			
5		5			
2		2			

Estão previstas outras diluições desde que a concentração final seja equivalente.


Para a calibração automática usar padrão de 100ppm. As concentrações de finidas no programa, como dil+1, são 49, 24, 12, 7, 5, 4.

GAMA ALTA					
Padrão (ppm = mg/L)	Solução de partida (ppm = mg/L)	Toma de solução de partida (mL)	Volume final (mL)	Preparação	
500	1000	50	100	Diária	
100		10			
80		8			
60		6			
40		4			
20		2			

Estão previstas outras diluições desde que a concentração final seja equivalente.

Para a calibração automática usar padrão de 500 ppm. As concentrações de finidas no programa, como dil+1, são 24, 12, 7, 5, 4.

Elabomdo	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	14-06-2014

 <b>SMAS SINTRA</b> SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</b>		Pág. 3/4	
	<b>PIQ – Determinação de Cloro – Método Colorimétrico – Aquakem</b>		Ed. 01	Rev. 00

#### PADRÕES DE CONTROLO A UTILIZAR PARA A VALIDAÇÃO DA RECTA DE CALIBRAÇÃO

Utilizar a mesma metodologia seguida para os padrões de calibração, partindo de uma solução mãe de 1000mg/LCl de um lote diferente do utilizado para a calibração.

Incluem-se aqui os padrões de controlo:

Gama Alta: 100ppm, 60ppm e 20ppm;

Gama Baixa: 20ppm, 10ppm e 2ppm (Lq)

e os padrões de controlo utilizados para o ensaio de recuperação

#### 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

Iq001 – Controlo de Água para Consumo Humano – Controlo de Rotina Tipo II

Iq003 – Controlo de Água Natural Bruta – Captação

Iq004 – Análise de Água – Exploração ou Cliente Externo

Iq005 – Controlo de Águas Residuais – Controlo de ETARs – SMAS de Sintra

Iq014 – Preparação de Reagentes

#### DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

PARQ01 – Controlo de Qualidade Interno – Físico-Química

PARQ15 – Apresentação de Resultados

PARQ23 – Controlo da Qualidade dos Ensaios Físico-Químicos – AQUAKEM

#### REFERÊNCIAS NORMATIVAS

Aquakem – Method ID CHLOR002


SMEWW 4500-Cl<sub>2</sub>E Automatic Ferricyanide Method 22 ed

EPA 325.1 (Chloride – Colorimetric Automatic ferricyanide AAD)

#### HISTORIAL DE EDIÇÕES / REVISÕES

Edição/Revisão	Alterações Introduzidas	Entrada em vigor
01/00	Documento Novo	11-06-2014

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	14-06-2014

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Anejo ao <u>PII</u> - Determinação do Cloro - EAM</b>  <b>Instruções de Arranque do Aquakem</b>		Pág. 4/4	
			Ed. 01	Rev. 00


**AQUAKEM – INSTRUÇÕES DE ARRANQUE**

**PREPARAÇÃO INSTRUMENTAL**

- Ligar o aparelho e fazer o login (usar name: Aquakem, password: Aquakem))
- Colocar água desmineralizada no contentor “Diluent”. Se necessário despejar contentor “Waste” e cuvetes usadas.
- Encher o carregador de cuvetes
- Fazer o STARTUP – Atenção a mensagens de erro
- Decidir os testes a correr
- Verificar e actualizar o disco de reagentes  
 Toçar reagentes expirados. Colocar os reagentes dentro da cuba de reagentes, para estabilizar a temperatura. Deixar sempre um intervalo entre os reagentes.  
 Actualizar a informação sobre os reagentes colocados.  
 Atenção a espuma, bolhas e **tampas** nos frascos de reagente!
- Proceder a calibração ou selecção de controlo de qualidade  
 Inserir padrão mãe ou sequência de padrões nos segmentos definidos  
 Inserir segmento no equipamento  
 Pedir a calibração do teste pretendido  
 Marcar START  
 Aceitar a calibração ou padrões de controlo, ou recalibrar
- Proceder aos testes pretendidos e controlo de qualidade  
 Inserir as amostras a analisar nos segmentos e identificá-las  
 Seleccionar, para cada amostra, os testes pretendidos  
 Proceder de forma idêntica para os padrões de controlo  
 Inserir segmento no equipamento  
 Marcar START  
 Aceitar resultados ou repetir
- Desligar o equipamento  
 Marcar Stand by  
 Inserir vial com solução de lavagem  
 Retirar vial  
 Remover reagentes do disco de reagentes, se necessário  
 Log off  
 Desligar equipamento e computador  
 Despejar Waste e cuvetes, se necessário.

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	14-06-2014

**Determinação de Sulfatos - método nefelométrico**

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</b> <b>PTiq - Determinação de Sulfatos - Método Nefelométrico</b>		Pág. 1/3	
			Ed. 01	Rev. 03

(Método Interno MIq12, baseado no "L'analyse de l'eau" de Jean Rodier)

**ÂMBITO DE APLICAÇÃO**

Este procedimento destina-se a descrever a metodologia a ser seguida na determinação do teor em sulfatos em águas de consumo, na turvação e residuais.

**PRINCÍPIO DO MÉTODO**

O princípio deste método baseia-se na precipitação do sulfato, em meio ácido, como sulfato de bário. O precipitado obtido é estabilizado com uma solução de Tween 20 e a suspensão homogénea é então medida no espectrofotómetro, a um comprimento de onda de 650 nm, contra uma recta de calibração.

A concentração de sulfatos na amostra a analisar deve estar compreendida entre 9 e 39 mg/L, pelo que amostras muito concentradas devem ser diluídas antes da análise.

**INTERFERÊNCIAS**

Amostras coradas, com matéria em suspensão e ou matéria orgânica podem ter interferência na determinação do ião sulfato. As amostras turvas deverão ser filtradas através de um filtro de membrana 0,45 µm.

**PREPARAÇÃO DA AMOSTRA / COLHEITA E CONSERVAÇÃO**

Conservar a amostra refrigerada até à sua análise.

**PROCEDIMENTO**

Iniciar o aquecimento do equipamento de acordo com o indicado no procedimento auxiliar PA<sub>19</sub> – Instruções para o funcionamento do Espectrofotómetro.

**PADRÕES A UTILIZAR PARA A CONSTRUÇÃO DA RECTA DE CALIBRAÇÃO**


Preparar os padrões de calibração para a construção da recta de calibração. Introduzir sucessivamente, no Erlenmeyer, as soluções, com pipeta ou dispensador digital, conforme a tabela seguinte. Agitar e em seguida energeticamente. Após repouso de 15 minutos agitar novamente e efectuar a leitura, a 650 nm, no espectrofotómetro.

Padrão (mg/L)	9	12	15	30	39
Solução Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	4	5	10	13
Água desionizada	47	46	45	40	37
Solução HCl 1/10	1	1	1	1	1
Solução BaCl <sub>2</sub>	5	5	5	5	5

**PADRÕES DE CONTROLO A UTILIZAR PARA A VALIDAÇÃO DA RECTA DE CALIBRAÇÃO**

Utilizar a mesma metodologia seguida para os padrões de calibração, partindo de uma solução padrão de sulfatos de um lote diferente do utilizado para a calibração.

Elabomdo	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	19-09-2011

 <b>SMAS SINTRA</b> SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</b> <b>PTQ - Determinação de Sulfatos - Método Nefelométrico</b>		Pág. 2/3	
			Ed. 01	Rev. 03

Incluem-se aqui os padrões de controlo 39 mg/L, 30 mg/L e 9 mg/L (Lq), bem como os utilizados para o ensaio de recuperação. Os padrões a usar na validação da recta, assim como a sua frequência, quer se trate de uma recta guardada ou não, estão definidos no procedimento auxiliar PARQ18 – Controlo de Qualidade – Espectrofotometria – Core Sulfatos

#### AMOSTRAS A ANALISAR

Introduzir sucessivamente no Erlenmeyer, com pipeta, 50 mL de amostra (ou de solução diluída de amostra), 1 mL de ácido clorídrico 1/10 e 5 mL da solução de cloreto de bário estabilizada. Agitar em seguida energeticamente. Após repouso de 15 minutos agitar novamente e efectuar a leitura, a 650 nm, no espectrofotómetro.

#### RESULTADOS

Os resultados deverão ser apresentados de acordo com o indicado no procedimento auxiliar PARQ15 – Apresentação de Resultados.

#### CONTROLO DE QUALIDADE

O controlo de qualidade interno efectuado para os sulfatos, está definido no procedimento auxiliar PARQ18 – Controlo de Qualidade – Espectrofotometria – Core Sulfatos.


#### REAAGENTES

Reagente	Prazo de Validade das Soluções Condições de Conservação
<b>Solução de Ácido Clorídrico 1/10</b>	6 meses
Efectuar uma diluição 1:10 do ácido clorídrico concentrado (HCl 32%).	
<b>Solução de Tween 20 a 25%</b>	3 meses
Diluir 25 mL da solução de Tween 20 para obter 100 mL de solução diluída a 25%.	
<b>Solução de Cloreto de Bário estabilizada</b>	2 meses
Dissolver 10g de cloreto de bário (BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O) em água desionizada. Transferir para um balão volumétrico, adicionar 20 mL da solução de Tween 20 a 25% e perfazer o volume a 100 mL. Homogeneizar.	
<b>Solução Padrão de Sulfato de Sódio 150 mg/L ou diluição a partir da Solução Padrão comercial 1000 mg/L</b>	2 meses (quando preparada em Laboratório)
Secar a 104°C, uma quantidade suficiente de sulfato de sódio anidro (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), a até peso constante. Dissolver 0,221g de sulfato de sódio anidro (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) em 800 mL de água desionizada. Transferir para um balão volumétrico e perfazer o volume a 1000 mL. Homogeneizar.	

#### 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
CL	CL	19-09-2011

 <b>SMAS SINTRA</b> SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</b> <b>PTQ - Determinação de Sulfatos - Método Nefelométrico</b>	Pág. 3/3	
		Ed. 01	Re v. 03

**IMPRESSOS ASSOCIADOS**

- Iq001 – Controlo de Água para Consumo Humano – Controlo de Rotina Tipo II  
 Iq003 – Controlo de Água Natural Bruta – Captação  
 Iq004 – Análise de Água – Exploração ou Cliente Externo  
 Iq005 – Controlo de Águas Residuais – Controlo de ETARs – SMAS de Sintra  
 Iq014 – Preparação de Reagentes

**DOCUMENTOS COMPLEMENTARES**

- PArq01 – Controlo de Qualidade Interno – Físico-Química  
 PArq02 – Calibração Analítica – Físico-Química  
 PArq03 – Padrões de Controlo – Físico-Química  
 PArq04 – Ensaio de recuperação – Físico-Química  
 PArq15 – Apresentação de Resultados  
 PArq18 – Controlo de Qualidade Interno – Espectrofotometria – Cor e Sulfatos  
 PArq19 – Instruções para o funcionamento do Espectrofotómetro

**REFERÊNCIAS NORMATIVAS**


- J. Rodier 9<sup>Ed</sup> – Dosagem de Sulfatos – Método nephelométrico

**HISTORIAL DE EDIÇÕES / REVISÕES**

Edição/Revisão	Alterações Introduzidas	Entrada em vigor
01/00	Documento Novo	18-11-2008
01/01	Alteração da gama de trabalho entre 5 e 40 mg/L para 9 e 39 mg/L	26-11-2008
01/02	Atualização de logótipo. Amostra refrigerada. Recta com menos pontos: retin 0, 24 e 36 mg/L.	10-09-2010
01/03	Clarificação da validação das rectas. Atualização de Bibliografia: Rodier 8→9Ed.	19-09-2011

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	19-09-2011

**Determinação de Sulfatos - método colorimétrico - Aquakem**

 <b>SMAS SINTRA</b> SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</b> <b>PTIq - Determinação de Sulfato - Método Colorimétrico - Aquakem</b>		Pág. 1/4	
			Ed. 01	Rev. 02

(Método Interno MIq24, baseado no Method ID SUIP do Aquakem)

**ÂMBITO DE APLICAÇÃO**

Este procedimento destina-se a descrever a metodologia a ser seguida na determinação do teor em sulfato em águas de consumo, naturais e residuais.

**PRINCÍPIO DO MÉTODO**

O princípio deste método baseia-se na precipitação do sulfato, em meio ácido, como sulfato de bário. O precipitado obtido é estabilizado com uma solução de gelatina ou Tween 20 e a suspensão homogénea é então medida no espectrofotómetro, a um comprimento de onda de 420 nm, contra uma recta de calibração.

**INTERFERÊNCIAS**

Amostras comadas, com matéria em suspensão e ou matéria orgânica podem ter interferência na determinação do ião sulfato. As amostras turvas deverão ser filtradas através de um filtro de membrana 0,45 µm.

**PREPARAÇÃO DA AMOSTRA / COLHEITA E CONSERVAÇÃO**

Conservar a amostra refrigerada até à sua análise.

**PROCEDIMENTO**

Iniciar o arranque do equipamento, analisador multiparamétrico AQUAKEM, de acordo com o indicado no anexo ao procedimento.

Preparar o padrão mãe e os padrões adequados para a construção da curva de calibração.

- Padrões de 5, 10, 20, 50, 80 e 100 mg/L SO<sub>4</sub>

Colocar no amostrador os padrões de calibração e iniciar a calibração. Poderá também usar a calibração feita pelo equipamento a partir do padrão mãe (500mg/L), desde que validada por padrões de controlo.

Após aceitação da calibração colocar as amostras a determinar e iniciar a análise, ao comprimento de onda de 420 nm, tal como a calibração.


**RESULTADOS**

Os resultados deverão ser apresentados de acordo com o indicado no procedimento auxiliar PA<sub>RIQ15</sub> - Apresentação de Resultados.

**CONTROLO DE QUALIDADE**

Efectuar o Controlo de Qualidade definido no procedimento auxiliar PA<sub>RIQ23</sub> - Controlo da Qualidade dos Ensaio s Físico-Químicos - AQUAKEM

Elabomdo	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	30-06-2014

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<i>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</i>		Pág. 2/4	
	<b><i>PTiq</i></b> – Determinação de Sulfato – Método Colorimétrico – Aquakem		Ed. 01	Rev. 02

**REAAGENTES**

Reagente	Prazo de Validade das Soluções Condições de Conservação
Solução de Ácido Clorídrico 10%	6 meses
Efectua uma diluição 1:10 do ácido clorídrico concentrado (HCl 32%).	
Solução de Tween 20 a 25%	3 meses
Diluir 25 mL da solução de Tween 20 para obter 100 mL de solução diluída a 25%.	
Solução de Cloreto de Bário estabilizada -RI [preparada no Laboratório ou adquirida comercialmente]	diária (quando preparada em Laboratório)
Dissolver 0,5g de cloreto de bário (BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O) em água desionizada. Adicionar 0,5 g de cloreto de sódio (NaCl). Transferir para um balão volumétrico e adicionar 25 mL da solução de Tween 20 a 25%. Adicionar 2,5 mL de ácido clorídrico a 10% e perfazer o volume a 100 mL. Homogeneizar.	
Solução Padrão SO <sub>4</sub> 1000 mg/L [preparada no Laboratório ou adquirida comercialmente]	2 meses (quando preparada em Laboratório)
Secar a 104°C, uma quantidade suficiente de sulfato de sódio anidro (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), cerca de 4 horas. Dissolver 1,479g de sulfato de sódio anidro (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) em 800 mL de água desionizada. Transferir para um balão volumétrico e perfazer o volume a 1000 mL. Homogeneizar.	

**PADRÕES A UTILIZAR PARA A CONSTRUÇÃO DA RECTA DE CALIBRAÇÃO**

Padrão (ppm = mg/L)	Solução de partida (ppm = mg/L)	Toma de solução de partida (mL)	Volume final (mL)	Preparação
500	1000	25	50	Diária
100	1000	10	100	
80	1000	8	100	
50	1000	5	100	
20	1000	2	100	
10	1000	1	100	
5	100	5	100	

Estão previstas outras diluições desde que a concentração final seja equivalente.

Para a calibração automática usar padrão de 500 ppm. As concentrações definidas no programa, como dil+1, são 99, 49, 24, 7, 9, 5, 4.

**PADRÕES DE CONTROLO A UTILIZAR PARA A VALIDAÇÃO DA RECTA DE CALIBRAÇÃO**

Utilizar a mesma metodologia seguida para os padrões de calibração, partindo de uma solução padrão de sulfatos de um lote diferente do utilizado para a calibração.

Incluem-se aqui os padrões de controlo:


100 ppm, 20 ppm e 5 ppm (Iq)

e os padrões de controlo utilizados para o ensaio de recuperação

**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 seja necessária.

Elabomdo	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	30-06-2014

 <b>SMAS SINTRA</b> SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Procedimentos Técnicos de Físico-Química</b>  <b><i>PTiq</i> – Determinação de Sulfato – Método Colorimétrico – Aquakem</b>		Pág. 3/4	
			Ed. 01	Rev. 02

**IMPRESSOS ASSOCIADOS**

- Iq003 – Controlo de Água Natural Bruta – Captação  
 Iq004 – Análise de Água – Exploração ou Cliente Externo  
 Iq005 – Controlo de Águas Residuais – Controlo de ETARs – SMAS de Sintra  
 Iq014 – Preparação de Reagentes

**DOCUMENTOS COMPLEMENTARES**

- PAq01 – Controlo de Qualidade Interno – Físico-Química  
 PAq02 – Calibração Analítica – Físico-Química  
 PAq03 – Padrões de Controlo – Físico-Química  
 PAq04 – Ensaio de recuperação – Físico-Química  
 PAq15 – Apresentação de Resultados  
 PAq23 – Controlo da Qualidade dos Ensaio Físico-Químicos – AQUAKEM


**REFERÊNCIAS NORMATIVAS**

- Aquakem Method LD SULP  
 J. Rodier 9<sup>Ed</sup> – Dosagem de Sulfatos – Méthode néphélo-métrique  
 SMEWW 22<sup>Ed</sup> – 4500-SO4 – Turbidimetric method

**HISTORIAL DE EDIÇÕES / REVISÕES**

Edição/Revisão	Alterações Introduzidas	Entrada em vigor
01/00	Documento Novo	27-05-2011
01/01	Duas gamas de trabalho	11-06-2014
01/02	Gama única de trabalho e alterações de componentes da nova gama	30-06-2014

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	30-06-2014

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Anexo ao PLo – Determinação do Sulfato – EAM</b>  <b>Instruções de Arranque do Aquakem</b>		Pág. 4/4	
			Ed. 01	Rev. 02


**AQUAKEM – INSTRUÇÕES DE ARRANQUE**

**PREPARAÇÃO INSTRUMENTAL**

- Ligar o aparelho e fazer o login (usar name: Aquakem, password: Aquakem))
- Colocar água desmineralizada no contentor “Diluent”. Se necessário despejar contentor “Waste” e cuvetes usadas.
- Encher o carregador de cuvetes
- Fazer o STARTUP – Atenção a mensagens de erro
- Decidir os testes a correr
- Verificar e actualizar o disco de reagentes  
 Toçar reagentes expirados. Colocar os reagentes dentro da cuba de reagentes, para estabilizar a temperatura. Deixar sempre um intervalo entre os reagentes.  
 Actualizar a informação sobre os reagentes colocados.  
 Atenção a espuma, bolhas e **tampas** nos frascos de reagente!
- Proceder a calibração ou selecção de controlo de qualidade  
 Inserir padrão mãe ou sequência de padrões nos segmentos de finidos  
 Inserir segmento no equipamento  
 Pedir a calibração do teste pretendido  
 Marcar START  
 Aceitar a calibração ou padrões de controlo, ou recalibrar
- Proceder aos testes pretendidos e controlo de qualidade  
 Inserir as amostras a analisar nos segmentos e identificá-las  
 Seleccionar, para cada amostra, os testes pretendidos  
 Proceder de forma idêntica para os padrões de controlo  
 Inserir segmento no equipamento  
 Marcar START  
 Aceitar resultados ou repetir
- Desligar o equipamento  
 Marcar Stand by  
 Inserir vial com solução de lavagem  
 Retirar vial  
 Remover reagentes do disco de reagentes, se necessário  
 Log off  
 Desligar equipamento e computador  
 Despejar Waste e cuvetes, se necessário.

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	30-06-2014

**Controlo de Qualidade Interno na potenciometria e volumetria**

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<i>Procedimentos Auxiliares de Físico-Química</i>		Pá g. 1/3	
	<b><u>PAR 14</u> – Controlo de Qualidade Interno – Potenciometria e Volumetria</b>		Ed. 01	Rev. 06

**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 potenciometria e volumetria, sendo da responsabilidade de cada um dos analistas o seu cumprimento.

**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**

Ensaio	Controlo de Qualidade	Periodicidade	Critério de Aceitação
Dureza	Titulo do EDTA (em duplicado)	Mensal	F=1±0,05
	Duplicado		1%desvio entre duplicados (N)
	Ensaio de Recuperação		Definido na Carta de Controlo
	Padrão de Controlo (Lq)		85%a 115%
	Branco	Diário	10%desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 91,12mg/L		< 25%Lq
	Padrão de Controlo (Lq)		5%desvio em relação ao valor teórico
	(consoante concentração amostra)	10%desvio em relação ao valor teórico	
Cálcio	Titulo do EDTA (em duplicado)	Mensal	F=1±0,05
	Duplicado		1%desvio entre duplicados (N)
	Ensaio de Recuperação		Definido na Carta de Controlo
	Padrão de Controlo (Lq)		85%a 115%
	Branco	Diário	10%desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo (20mg/L Ca)		< 25%Lq
	Padrão de Controlo (Lq)		5%desvio em relação ao valor teórico
	(consoante concentração amostra)	10%desvio em relação ao valor teórico	
Magnésio	Titulo do EDTA (em duplicado)	Mensal	F=1±0,05
	Duplicado		1%desvio entre duplicados (N)
	Ensaio de Recuperação		Definido na Carta de Controlo
	Padrão de Controlo (Lq)		80%a 120%
	Branco	Diário	10%desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo (10mg/L Mg)		< 25%Lq
	Padrão de Controlo (Lq)		5%desvio em relação ao valor teórico
	(consoante concentração amostra)	10%desvio em relação ao valor teórico	
<b>Elaborado</b>	<b>Aprovado</b>	<b>Entrada em Vigor</b>	
CL	CL	16-06-2014	


 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Procedimentos Auxiliares de Físico-Química</b> <b>PARTE 14 - Controlo de Qualidade Interno -</b> <b>Potenciometria e Volumetria</b>		Pág. 2/3	
			Ed. 01	Rev. 06

Ensaio	Controlo de Qualidade	Periodicidade	Critério de Aceitação
Alcalinidade / Bicarbonatos	Calibração do eléctrodo	Diária	Slope de 1,05 a 0,90 Potencial assimetria -5 a 5 mV $pH (exp) = pH (teórico) \pm 0,02$
	Titulo do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (em duplicado)	Mensal	Prepara: 0,02N±0,005N
	Duplicado		1%desvio entre duplicados (N)
	Ensaio de Recuperação		90% a 110%
	Padrão de Controlo (Lq)		10%desvio em relação ao valor teórico
	Branco		< 25%Lq
	Padrão de Controlo (75 mgNaHCO <sub>3</sub> /L)	Diário	2,5 %desvio em relação ao valor teórico
Padrão de Controlo (Lq)	(consoante e concentração amostra)	10%desvio em relação ao valor teórico	
Cloratos	Titulo do AgNO <sub>3</sub> (em duplicado)	Mensal	0,0141M ±0,0005M (verificado aquando preparação)
	Duplicado		Definido na Carta de Controlo
	Ensaio de Recuperação		85% a 115%
	Padrão de Controlo (Lq)		10%desvio em relação ao valor teórico
	Branco		< 25%Lq
	Padrão de Controlo (50 mg/L ou outro consoante conc amostra)	Diário	5 %desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo (Lq)	(consoante e concentração amostra)	10%desvio em relação ao valor teórico
Oxidabilidade	Titulo do KMnO <sub>4</sub> (em duplicado)	Diária	1%desvio entre duplicados (V)
	Branco		0,3 mL
	Duplicado	Diário	Definido na Carta de Controlo
	Padrão de Controlo (1mg/L Resorcinol)		Definido na Carta de Controlo
	Padrão de Controlo (4mg/L Resorcinol)		10%desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo (Lq)		10%desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo (Lq)	Mensal ( por matriz)	10%desvio em relação ao valor teórico
Ensaio de Recuperação	80% a 120%		

#### 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
CL	CL	16-06-2014

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<i>Procedimentos Auxiliares de Físico-Química</i> <b>PARQ14 – Controlo de Qualidade Interno –          Potenciometria e Volumetria</b>		Pág. 3/3	
	Ed. 01	Rev. 06		

**IMPRESSOS ASSOCIADOS**

- IQ008 – Duplicados – Registo de Resultados  
 IQ009 – Cartas de Controlo – Individuais e Amplitudes Móveis  
 IQ010 – Ensaios de Recuperação – Registos de Resultados

**DOCUMENTOS COMPLEMENTARES**

- PARQ01 – Controlo de Qualidade Interno  
 PARQ02 – Calibração Analítica  
 PARQ03 – Padrões de Controlo  
 PARQ04 – Ensaios de Recuperação  
 PARQ05 – Cartas de Controlo

**REFERÊNCIAS NORMATIVAS**


SMEWW 21Ed, 1020 Quality Assurance

**HISTÓRIAL DE EDIÇÕES / REVISÕES**

Edição/Revisão	Alterações Introduzidas	Entrada em vigor
01/00	Documento novo	24-06-2008
01/01	Atualização do logótipo. Alteração da periodicidade	10-08-2010
01/02	Alteração do PC de Mg: 4 → 10 mg/L	03-11-2010
01/03	Alteração do PC de Dureza para 91,12mg/L. Alteração periodicidade Oxidabilidade	08-04-2011
01/04	Introdução do CA para o titulante	15-12-2012
01/05	Alteração do CA do PC do Ca para 5%	15-12-2013
01/06	Retirados outros conc do PC Cl	16-06-2014

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	16-06-2014

**Controlo de Qualidade Interno na espectrofotometria – Cor, sulfato e Detergentes**

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<i>Procedimentos Auxiliares de Físico-Química</i> <b>PAR 18 – Controlo de Qualidade Interno –          Espectrofotometria – Cor, Sulfatos e Detergentes</b>		Pág. 1/3	
			Ed. 01	Rev. 08

**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.

**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	$r > 0,999$ ;
Padrão de controlo 9 (Iq)		Declive: definido na Carta de Controlo
Ensaio de recuperação (Nota A)		10% de svio em relação ao valor teórico
Padrão de controlo 39	Recta guardada	80% a 120%
Padrão de controlo 30	Por série de amostras	5% de svio em relação ao valor teórico
Branco		Definido na Carta de Controlo
Duplicado		< 0,0005 abs
		Definido na Carta de Controlo

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

Nota A: Os ensaios de recuperação são preferencialmente executados em amostras de matriz desconhecida (água residual ou origem particular).

Elabomdo	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	08-07-2015

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<i>Procedimentos Auxiliares de Físico-Química</i> <b>PA 18 - Controlo de Qualidade Interno -          Espectrofotometria - Cor, Sulfatos e Detergentes</b>		Pág. 2/3	
			Ed. 01	Rev. 08

Quadro 2 – Parâmetro Detergentes

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

Nota B: Preferencialmente com águas residuais.

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

Quadro 3 – Parâmetro Cor


Controlo de Qualidade	Periodicidade	Critério de aceitação
Recta de calibração	Semestral	$r > 0,999$ Declive $0,0013 \pm 0,0002$
Controlo do pH	Diária	$4 \leq \text{pH} \leq 10$ . Ajuste a 7 se fora do CA
Branco		< 0,3 Iq
Padrão de controlo 5 mg/LPt-Co		10% desvio em relação ao valor teórico
Padrão de controlo 10 mg/LPt-Co		De finido na Carta de Controlo
Padrão de controlo 25 mg/LPt-Co	Recta guardada	De finido na Carta de Controlo
Duplicados	Por série de amostras quantificáveis	10% diferença entre duplicados

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

Elabomdo	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	08-07-2015

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<i>Procedimentos Auxiliares de Físico-Química</i> <b>PA18 – Controlo de Qualidade Interno –          Espectrofotometria – Cor, Sulfatos e Detergente</b>		Pág. 3/3	
	Ed. 01	Rev. 08		

**IMPRESSOS ASSOCIADOS**

- Iq008 – Duplicados – Registo de Resultados  
 Iq009 – Cartas de Controlo – Individuos e Amplitudes Móveis  
 Iq010 – Ensaios de Recuperação – Registos de Resultados

**DOCUMENTOS COMPLEMENTARES**

- PA1801 – Controlo de Qualidade Interno  
 PA1802 – Calibração Analítica  
 PA1803 – Padrões de Controlo  
 PA1804 – Ensaios de Recuperação  
 PA1805 – Cartas de Controlo  
 PA1815 – Apresentação de Resultados

**REFERÊNCIAS NORMATIVAS**


- SMEBW 22Ed, 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 lq da cor passa de 2,5 para 5 mg/LPtCo	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 auto zero e branco. CA Branco sulfatos e 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
01/06	Na Correção do ER efetuado o controlo do pH	14-11-2013
01/07	Na Correção do prazo da recta de calibração	2-05-2014
01/08	Frequência de ER passa para mensal	08-07-2015

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	08-07-2015

**Controlo de Qualidade Interno no Aquakem**

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPAIS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<i>Procedimentos Auxiliares de Físico-Química</i> <b>PA 0923 – Controlo de Qualidade Interno – AQUAKEM</b>		Pá g. 1/5	
			Ed. 01	Rev. 06

**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 colorimetria – micro análise (AQUAKEM), sendo da responsabilidade de cada um dos analistas o seu cumprimento.

**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**

As amostras devem ser previamente filtradas quando apresentem matéria em suspensão, cor ou turvação.

Os ensaios de recuperação são preferencialmente executados em amostras de matriz desconhecida (água residual ou origem particular).

Ensaio	Controlo de Qualidade	Periodicidade	Critério de Aceitação
<b>Azoto Amoniacal</b>  (Gama Alta)	Curva de Calibração	Quinzenal	$r > 0,995$ declive $0,6 \pm 0,1$
	Padrão de Controlo 0,2 ppm	Diária	15% desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 1ppm		10% desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 2 ppm		10% desvio em relação ao valor teórico
	Branco		< 50% PMB
	Duplicado		10% desvio em relação ao valor médio
	Ensaio de Recuperação	Mensal	85% a 115%
<b>Azoto Amoniacal</b>  (Gama Baixa)	Curva de Calibração	Quinzenal	$r > 0,995$ declive $0,0005 \pm 0,0003$
	Padrão de Controlo 40 ppb(Lq)	Diária	15% desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 100ppb		10% desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 200ppb		10% desvio em relação ao valor teórico
	Branco		< 50% Lq
	Duplicado		10% desvio em relação ao valor médio
	Ensaio de Recuperação	Mensal	85% a 115%

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	08-07-2015

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Procedimentos Auxiliares de Físico-Química</b> <b>PA 023 – Controlo de Qualidade Interno – AQUAKEM</b>	Pág. 2/ 5	
		Ed. 01	Rev. 06


Ensaio	Controlo de Qualidade	Periodicidade	Critério de Aceitação
Alcalinidade	Curva de Calibração	Diária	$r > 0,995$ declive $0,0018 \pm 0,0005$
	Padrão de Controlo 15 ppm		15%desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 30ppm		10%desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 100 ppm		10%desvio em relação ao valor teórico
	Branco		$< 50\%Lq$
	Duplicado	10%desvio em relação ao valor médio	
	Ensaio de Recuperação	Mensal	85%a 115%

Ensaio	Controlo de Qualidade	Periodicidade	Critério de Aceitação
Cloretos (Gama Alta)	Curva de Calibração	Diária	$r > 0,995$ declive $0,022 \pm 0,005$
	Padrão de Controlo 20 ppm		5%desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 60ppm		5%desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 100 ppm		5%desvio em relação ao valor teórico
	Branco		$< 25\%PMB$
	Duplicado	10%desvio em relação ao valor médio	
	Ensaio de Recuperação	Mensal	85%a 115%

Ensaio	Controlo de Qualidade	Periodicidade	Critério de Aceitação
Cloretos (Gama Baixa)	Curva de Calibração	Diária	$r > 0,995$ declive $0,036 \pm 0,005$
	Padrão de Controlo 2 ppm(Lq)		10%desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 10ppm		5%desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 20ppm		5%desvio em relação ao valor teórico
	Branco		$< 50\%Lq$
	Duplicado	10%desvio em relação ao valor médio	
	Ensaio de Recuperação	Mensal	85%a 115%

Ensaio	Controlo de Qualidade	Periodicidade	Critério de Aceitação
Fosfato (Gama Baixa)	Curva de Calibração	Diária	$r > 0,999$
	Padrão de Controlo (Lq)		10%desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 2ppm P2O5		5%desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 5ppm P2O5		5%desvio em relação ao valor teórico
	Branco		$< 50\%Lq$
	Duplicado	10%desvio em relação ao valor médio	
	Ensaio de Recuperação	Mensal	85%a 115%


Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	08-07-2015

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<i>Procedimentos Auxiliares de Físico-Química</i> <b>PA 023 – Controlo de Qualidade Interno – AQUAKEM</b>	Pág. 3/5	
		Ed. 01	Rev. 06

Ensaio	Controlo de Qualidade	Periodicidade	Critério de Aceitação
<b>Nitritos</b> <b>(Gama Alta)</b>	Curva de Calibração	Quinzenal	$r > 0,995$ declive $0,09 \pm 0,05$
	Padrão de Controlo 0,5 ppm	Diária	10% desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 10ppm		5% desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 25 ppm		5% desvio em relação ao valor teórico
	Branco		< 25%PMB
	Duplicado	10% desvio em relação ao valor médio	
Ensaio de Recuperação	Mensal	85% a 115%	
<b>Nitritos</b> <b>(Gama Baixa)</b>	Curva de Calibração	Quinzenal	$r > 0,995$ declive $0,0006 \pm 0,0004$
	Padrão de Controlo 40 ppb(Lq)	Diária	10% desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 200ppb		5% desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 500ppb		5% desvio em relação ao valor teórico
	Branco		< 50%Lq
	Duplicado	10% desvio em relação ao valor médio	
Ensaio de Recuperação	Mensal	85% a 115%	

Ensaio	Controlo de Qualidade	Periodicidade	Critério de Aceitação
<b>Nitratos</b> <b>(Gama Alta)</b>	Curva de Calibração	Diária	$r > 0,995$ declive $0,04 \pm 0,02$
	Padrão de Controlo 5 ppm		10% desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 20ppm		5% desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 50 ppm		5% desvio em relação ao valor teórico
	Branco	< 25%PMB	
	Duplicado	10% desvio em relação ao valor médio	
Ensaio de Recuperação	Mensal	85% a 115%	
<b>Nitratos</b> <b>(Gama Baixa)</b>	Curva de Calibração	Diária	$r > 0,995$ declive $0,06 \pm 0,03$
	Padrão de Controlo 0,5 ppm(Lq)		15% desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 2 ppm		10% desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 5 ppm		10% desvio em relação ao valor teórico
	Branco	< 50%Lq	
	Duplicado	10% desvio em relação ao valor médio	
Ensaio de Recuperação	Mensal	85% a 115%	

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	08-07-2015

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<b>Procedimentos Auxiliares de Físico-Química</b> <b>PA<sub>rq</sub>23 – Controlo de Qualidade Interno – AQUAKEM</b>		Pág. 4/5	
			Ed. 01	Re v. 06

Ensaio	Controlo de Qualidade	Periodicidade	Critério de Aceitação
Sulfatos	Curva de Calibração	Diária	$r > 0,995$ declive $0,0053 \pm 0,0005$
	Padrão de Controlo 5 ppm		15% desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 20ppm		10% desvio em relação ao valor teórico
	Padrão de Controlo 100 ppm		10% desvio em relação ao valor teórico
	Branco		$< 50\%Lq$
	Duplicado		10% desvio em relação ao valor médio
	Ensaio de Recuperação	Mensal	85% a 115%

#### 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

- I<sub>q</sub>008 – Duplicados – Registo de Resultados
- I<sub>q</sub>009 – Cartas de Controlo – Individuos e Amplitudes Móveis
- I<sub>q</sub>010 – Ensaios de Recuperação – Registos de Resultados


#### DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

- PA<sub>rq</sub>01 – Controlo de Qualidade Interno
- PA<sub>rq</sub>02 – Calibração Analítica
- PA<sub>rq</sub>03 – Padrões de Controlo
- PA<sub>rq</sub>04 – Ensaios de Recuperação
- PA<sub>rq</sub>05 – Cartas de Controlo

#### REFERÊNCIAS NORMATIVAS

SMEWW 22Ed, 1020 Quality Assurance, 4020 Quality Assurance/Quality Control

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	08-07-2015

 SMAS SINTRA SERVIÇOS MUNICIPALIZADOS DE ÁGUA E SANEAMENTO DE SINTRA Laboratório de Análise de Águas	<i>Procedimentos Auxiliares de Físico-Química</i> <b><u>PA 023</u> – Controlo de Qualidade Interno – AQUAKEM</b>		Pág. 5/5	
			Ed. 01	Rev. 06

**HISTORIAL DE EDIÇÕES / REVISÕES**

Edição/Revisão	Alterações Introduzidas	Entrada em vigor
01/00	Documento novo	30-05-2011
01/01	Ajuste de critérios em todos os parâmetros. Introdução do parâmetro nitratos. Retirada gama alta de fosfatos	03-07-2013
01/02	Introduzido o CA do declive das curvas	25-09-2013
01/03	Troca dos CA dos declives das curvas de Nitritos GA e GB	16-10-2013
01/04	Aumento do CA de Brancos. Sulfato com gama única. Introdução de Cloreto e Alcalinidade	04-08-2014
01/05	Indicação de filtração prévia da amostra	06-11-2014
01/06	Frequência de ER passa a mensal. Rectas de calibração de Nitritos e Azoto amoniacal com validade quinzenal	08-07-2015

Elaborado	Aprovado	Entrada em Vigor
CL	CL	08-07-2015

## 9.4. Relatório de Ensaio

Exemplo de relatório de ensaio com sulfato, alcalinidade e cloreto pelo Aquakem



### ANÁLISE BACTERIOLÓGICA/FÍSICO QUÍMICA DE ÁGUA

<b>Relatório de Ensaios Nr: 1940/2014</b>		<b>Versão: 3</b>
<b>Requisitante da Análise:</b> EAA - Relacre		
<b>Morada:</b> Rua Filipe Folque, nº 2 – 6º Dto - 1050-113 LISBOA		
Boletim Definitivo		
<b>Local de Colheita:</b> Distribuição - Julho 2014	<b>Data de Entrada:</b> 02/07/2014	
<b>Colheita efetuada por:</b> AL	<b>Data de Início da Análise:</b> 02/07/2014	
<b>Data de Colheita:</b> 02/07/2014	<b>Data Fim Análise:</b> 08/07/2014	
<b>Tipo de amostra:</b> Controlo de Qualidade		

#### AMOSTRAGEM

<b>Colheita, transporte e preservação da amostra de acordo com as normas referidas</b>	
Colheita de amostras para análise de parâmetros físico-químicos	ISO 5667-5:2006
Colheita de amostras para análise de parâmetros microbiológicos	ISO 19458:2006

#### RESULTADOS

Ensaio	Resultado	Unidade	VMA	VMR
Cloreto * MI fq 27 (11-06-2014)	11	mg/L Cl	---	---
Nitrato E.A.M. MI fq 34 (2013-06-26)	6x10 <sup>1</sup>	mg/L NO <sub>3</sub>	---	---
Nitrito E.A.M. MI fq 23 (2013-06-26)	0,06	mg/L NO <sub>2</sub>	---	---
Fosfato E.A.M./FS MI FQ 04 (2010-08-09)	3,4	mg/L P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	---	---
Ferro E.A.M./FS MI FQ 03 (2011-09-19)	4x10 <sup>2</sup>	mg/L Fe	---	---
pH Electrometria MI fq 13 (2008-11-18)	7,7 a 21 °C	Escala de Sorensen	>= 6,5 e <= 9	---
Condutividade Electrometria MI fq 09 (2010-09-17)	1,9x10 <sup>2</sup>	µS/cm a 20°C	2500	---

MI - Método Interno;

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.  
 Esta versão anula e substitui a versão anterior de 14/07/2014

Smás 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. 1 de 2



## ANÁLISE BACTERIOLÓGICA/FÍSICO QUÍMICA DE ÁGUA

Relatório de Ensaios Nr: 1940/2014

Versão: 3

Ensaio	RESULTADOS			
	Resultado	Unidade	VMA	VMR
Alcalinidade * MI fq 25 (20-02-2014)	57	mg/L CaCO <sub>3</sub>	---	---
Oxidabilidade Volumetria (NP 731:1969)	26	mg/L O <sub>2</sub>	5	---
SDT - Sólidos Dissolvidos Totais * MI fq 18 (SMEWW 2540C)	118	mg/L	---	---
Dureza Total Potenciometria (cálculo) MI FQ 02 (2011-11-17)	8x10 <sup>^1</sup>	mg/L CaCO <sub>3</sub>	---	---
Cálcio Potenciometria MI FQ 02 (2011-11-17)	24	mg/L Ca	---	---
Magnésio Potenciometria MI FQ 02 (2011-11-17)	5	mg/L Mg	---	---
Sódio * Fotometria Chama (MI fq 15)	7,5	mg/L Na	---	---
Sulfatos * MI fq 24 (27-05-2011)	2x10 <sup>^1</sup>	mg/L SO <sub>4</sub>	250	---
Bicarbonatos Potenciometria (cálculo) MI fq 30 (2012-08-06)	7x10 <sup>^1</sup>	mg/L	---	---
Azoto Amoniacal E.A.M. MI fq 21 (2013-06-26)	0,4	mg/L NH <sub>4</sub>	---	---

Sintra, 16-07-2014

A Diretora do Laboratório

A Responsável Técnica

MI - Método Interno;

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.  
 Esta versão anula e substitui a versão anterior de 14/07/2014

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