



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR  
Ciências

**Relatório de Atividade Profissional  
Implementação e Validação de um Método para  
Determinação de Bromatos em Águas de Consumo por  
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Deteção  
UV e Adição de Reagente Pós-Coluna**

**Sónia Cristina Pereira Ferreira**

Relatório para obtenção do Grau de Mestre em  
**Química Industrial**  
(2º ciclo de estudos)

---

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Doutora Maria Isabel Almeida Ferra

Covilhã, junho de 2013

*Aos meus pais, ao Rui e ao Henrique,  
pelo apoio incondicional.*

---



# Agradecimentos

Desejo expressar os meus mais profundos agradecimentos a todos aqueles que tornaram a realização deste trabalho possível, pois ele não é fruto apenas do meu esforço individual, mas sim, de muitas contribuições significativas que recolhi ao longo do meu percurso académico e profissional.

Agradeço à Prof<sup>a</sup>. Doutora Maria Isabel Almeida Ferra por toda a sua orientação, amizade, disponibilidade e conselhos prestados para a elaboração deste trabalho.

A todas as pessoas com que me cruzei profissionalmente e que de uma forma ou de outra contribuíram para o meu enriquecimento pessoal e profissional.

A todos os meus amigos por estarem sempre presentes e serem “literalmente” amigos.

Aos meus pais e ao Rui pela compreensão, disponibilidade, apoio, incentivo e motivação constantes e imprescindíveis, para o alcançar de mais uma meta na minha vida.

Finalmente, de modo muito especial, quero agradecer ao meu filho Henrique pela alegria com que diariamente me contagia.

A todos um muito obrigada.



# Resumo

Os iões bromato não são normalmente encontrados em água, mas são formados quando o ozono usado para desinfetar a água de consumo reage com os iões brometo naturalmente presentes na água. Devido à sua toxicidade, a Diretiva Europeia (98/83/CE) estabelece o valor paramétrico de 10 µg/L para a água de consumo humano, de forma a assegurar a proteção da saúde pública. Neste contexto surgiu ao laboratório a necessidade de implementar um método analítico capaz de detetar e quantificar os iões bromato nestes níveis de concentração e assim cumprir a legislação em vigor.

No presente trabalho desenvolveu-se uma metodologia para implementação e validação de um método interno para determinação de bromatos em águas de consumo humano, por cromatografia líquida de alta eficiência com deteção UV e adição de reagente pós-coluna.

A validação de um método analítico determina o desempenho característico desse método e consiste no estudo e avaliação de parâmetros como: linearidade da curva de calibração, gama de trabalho, limites de deteção e quantificação, exatidão, precisão, seletividade, variações intralaboratoriais e interlaboratoriais.

## Palavras-chave

Validação de métodos internos de ensaio, controlo de qualidade, água para consumo humano, bromato, cromatografia líquida de alta eficiência.



# Abstract

Bromate ions are not normally found in water, but they are formed when ozone used to disinfect drinking water reacts with bromide ions naturally present in water. Due to their toxicity, the European Directive (98/83/EC) establishes the parametric value of 10 µg/L for drinking water, to ensure the protection of public health. In this context, the laboratory had to implement an analytical method capable of detecting and quantifying bromate ions in this low concentration level and so comply with the legislation in force.

A methodology for the implementation and validation of an internal method for determination of bromate in drinking water by high performance liquid chromatography with UV detection and addition of a postcolumn reagent was developed in the present work.

The validation of an analytical method determines the performance characteristics of a method and consists on the study and evaluation of parameters such: calibration curve linearity, working range, limits of detection and quantification, accuracy, precision, selectivity, and intralaboratorial and interlaboratorial work.

## Keywords

Internal methods validation, quality control, drinking water, bromate, high-performance liquid chromatography.



# Prefácio

De acordo com o Contrato de Confiança no Ensino Superior para o Futuro de Portugal, estabelecido em 2010, entre o Governo e as instituições de ensino superior, o Conselho de Reitores das Universidades Portuguesas (CRUP) recomendou às universidades que adotassem mecanismos adequados, pois “importa desenvolver a capacidade de atração dos licenciados para o seio das universidades, criando mecanismos que permitam (...) que esses diplomados possam adquirir o grau de Mestre”. Um dos princípios recomendados foi que os diplomados pré-Bolonha “que tenham mais de 5 anos de experiência profissional relevante, poderão obter o grau de Mestre (...) apresentando, em alternativa à dissertação, um relatório detalhado sobre a sua atividade profissional, objeto de prova pública que incluirá a discussão das experiências e competências adquiridas” [1].

Tendo em conta estes requisitos e com o objetivo de alcançar o grau de Mestre, a signatária irá apresentar um exemplo dos diversos trabalhos desenvolvidos na sua atividade profissional, assim como o seu currículo detalhado, à Universidade da Beira Interior e à Comissão de Curso do 2º ciclo de Química Industrial, para apreciação. Este trabalho consistiu na implementação e validação de um método para determinação de bromatos em águas de consumo por cromatografia líquida de alta eficiência com deteção UV e adição de reagente pós-coluna com vista à sua acreditação pelo Instituto Português de Acreditação (IPAC). A signatária pretenderá demonstrar, que as ferramentas multidisciplinares adquiridas na licenciatura, consolidadas com a relevante experiência profissional na área das análises químicas ambientais e com contínua formação profissional em áreas tão diversas como métodos instrumentais de análise, acreditação, qualidade, ambiente e segurança, são suficientes para alcançar as competências necessárias para a creditação do grau de Mestre.

O seu percurso académico inicia-se no ano de 1995 com o ingresso no curso de Química Industrial, na Universidade da Beira Interior, o qual conclui no ano de 2000, com uma média final de 13 valores. O início do seu percurso profissional tem lugar logo após a conclusão da licenciatura, em julho de 2000, quando ingressa no Centro Tecnológico das Indústrias Têxteis e do Vestuário de Portugal (CITEVE), Pólo da Covilhã, primeiro como estagiária e posteriormente como quadro efetivo, onde permaneceu até fevereiro de 2012. Enquanto quadro técnico efetivo a sua função foi de Coordenadora-Adjunta do Laboratório de Águas e Efluentes, uma função que com todas as responsabilidades a ela inerentes, se traduziu num enorme desafio, que originou um enorme crescimento, tanto em termos de desenvolvimento pessoal como em aquisição de novos conhecimentos. O CITEVE é uma entidade privada sem fins lucrativos, de utilidade pública e uma instituição de referência

nacional e europeia para a promoção da Inovação e Desenvolvimento Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário, sendo constituído pela sede em Famalicão e um Pólo na Covilhã.

Todos os trabalhos desenvolvidos na implementação e validação do método foram desenvolvidos no Laboratório de Águas e Efluentes - seção de cromatografia, do CITEVE - polo da Covilhã e encontram-se descritos nos capítulos seguintes.

A implementação e validação de um método interno de ensaio é um processo bastante exigente e moroso para um laboratório, assim como a sua acreditação. É de salientar que este método obteve a acreditação pelo IPAC, o que significa para o laboratório, o reconhecimento formal de competência para a execução desse método e também garante a fiabilidade dos resultados obtidos.

O percurso académico e profissional encontra-se descrito, com detalhe no *Curriculum Vitae* apresentado em anexo, assim como todos os comprovativos das atividades discriminadas (experiência profissional, estágios, formação profissional e participação em seminários e congressos).

# Índice

<b>CAPÍTULO 1 - Introdução</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 - Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1 A água	7
2.1.1 Água para consumo humano	7
2.2 Legislação	9
2.3 Bromato	11
2.3.1 Processos para minimização de formação de bromatos	12
2.3.2 Remoção de bromato	14
2.3.3 Toxicidade do bromato	14
2.4 Cromatografia líquida de alta eficiência	15
2.4.1 Características das fases móveis	15
2.4.1.1 Viscosidade	16
2.4.1.2 Compatibilidade com o tipo de detetor utilizado	16
2.4.1.3 Polaridade da fase móvel	17
2.4.1.4 Miscibilidade	17
2.4.2 Fases estacionárias	18
2.4.3 Constituintes de um sistema cromatográfico	22
2.4.3.1 Bomba	23
2.4.3.2 Injetor	24
2.4.3.3 Coluna	25
2.4.3.4 Detetor	26
2.4.3.5 Registador de dados	28
2.4.4 Reação pós-coluna	28
2.5 Validação de métodos internos de ensaio	29
2.5.1 Avaliação indireta	31
2.5.1.1 Especificidade/Seletividade	31
2.5.1.2 Quantificação	32
2.5.1.3 Limite de deteção e limite de quantificação	35
2.5.1.4 Sensibilidade	36
2.5.1.5 Precisão	37
2.5.1.6 Robustez	38
2.5.2 Avaliação direta	39

2.5.2.1 Materiais de referência certificados	39
2.5.2.2 Ensaio interlaboratoriais	40
2.5.2.3 Testes comparativos	41
2.6 Controlo de qualidade	45
2.6.1 Controlo de qualidade interno	45
2.6.1.1 Duplicados	45
2.6.1.2 Materiais de referência internos	45
2.6.1.3 Cartas de controlo	46
2.6.2 Controlo de qualidade externo	48
<b>CAPÍTULO 3 - Parte Experimental</b>	<b>49</b>
3.1 Equipamento	51
3.2 Material	52
3.2.1 Lavagem do material	53
3.3 Reagentes	53
3.4 Interferências	54
3.5 Análise de bromatos por CLAE	55
3.5.1 Soluções padrão de calibração	55
3.5.2 Solução de padrão controlo	55
3.5.3 Amostras	56
3.5.4 Amostras fortificadas	56
3.5.5 Condições de operação do sistema de CLAE	56
3.5.6 Condições de operação do sistema de reação pós-coluna	57
<b>CAPÍTULO 4 - Resultados Experimentais e Discussão</b>	<b>59</b>
4.1 Identificação do analito	61
4.2 Avaliação indireta	61
4.2.1 Linearidade	61
4.2.2 Gama de trabalho	64
4.2.3 Sensibilidade	65
4.2.4 Limite de deteção e limite de quantificação	66
4.2.5 Seletividade	68
4.2.6 Precisão e exatidão	69
4.3 Avaliação direta	71
4.3.1 Participação em ensaios interlaboratoriais	71
4.3.2 Comparação de métodos	74
4.4 Controlo de qualidade interno	76
4.4.1 Duplicados	76
4.4.2 Padrão controlo	77

4.4.3. Cartas de controlo	77
4.4.3.1 Cartas de controlo do declive	78
4.4.3.2 Cartas de controlo dos duplicados	78
4.4.3.3 Cartas de controlo do padrão controlo	79
<b>CAPÍTULO 5 - Conclusões</b>	<b>81</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>85</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>91</b>



# Lista de Figuras

Figura 2.1 - Formas mais comuns de partículas para cromatografia de líquidos	19
Figura 2.2 - Diferentes formas e tamanhos dos materiais para empacotamento de colunas	19
Figura 2.3 - Estrutura esquemática da sílica gel	21
Figura 2.4 - Esquema simplificado dos componentes de um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência	23
Figura 2.5 - Bomba recíproca	24
Figura 2.6 - Bomba do tipo seringa	24
Figura 2.7 - Esquema de um detetor UV-Visível	28
Figura 2.8 - Sistema de CLAE com módulo de reação pós-coluna	29
Figura 2.9 - Estrutura da o-dianisidine	29
Figura 2.10 - Esquema com a abordagem de validação de um método	30
Figura 2.11 - Forma genérica de uma carta de controlo	47
Figura 3.1 - Sistema de cromatografia líquida de alta eficiência utilizado para a determinação de bromatos	51
Figura 3.2 - Sistema de cromatografia iónica utilizado para a determinação de bromatos (para comparação de métodos)	52
Figura 4.1 - Cromatograma obtido para o padrão de 2,0 µg BrO <sub>3</sub> /L	61
Figura 4.2 - Curva de calibração obtida para o estudo da linearidade dos bromatos	62
Figura 4.3 - Representação gráfica dos resíduos da curva de calibração	63
Figura 4.4 - Representação gráfica dos z-scores obtidos para as diferentes distribuições de comparação interlaboratorial	72
Figura 4.5 - Carta de controlo de indivíduos de declives	78
Figura 4.6 - Carta de controlo de amplitudes relativas para amostras analisadas em duplicado	79
Figura 4.7 - Carta de controlo de médias do padrão controlo	80



# Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Valor paramétrico para o bromato de acordo com a parte I (parâmetros químicos), do anexo I do D.L. nº 306/2007	10
Tabela 2.2 - Valor paramétrico e características de desempenho do método analítico para a determinação de bromato de acordo com o anexo III do D.L. nº 306/2007	11
Tabela 2.3 - Solubilidade entre os solventes mais empregados em CLAE	18
Tabela 2.4 - Características dos diferentes enchimentos para cromatografia líquida de alta eficiência	20
Tabela 2.5 - Tipos de fases estacionárias para CLAE	22
Tabela 2.6 - Classificação das colunas de separação	26
Tabela 2.7 - Propriedades dos detetores utilizados em cromatografia líquida de alta eficiência	27
Tabela 3.1 - Preparação das soluções padrão de calibração	55
Tabela 3.2 - Preparação da solução de padrão controlo	55
Tabela 3.3 - Preparação das amostras fortificadas	56
Tabela 3.4 - Condições de operação do sistema de CLAE	56
Tabela 3.5 - Condições de operação do sistema de derivatização pós-coluna	57
Tabela 4.1 - Concentrações dos padrões e respetivo sinal	62
Tabela 4.2 - Parâmetros da curva de calibração para os bromatos	62
Tabela 4.3 - Cálculos efetuados para a curva de calibração de grau 1	63
Tabela 4.4 - Teste <i>F</i> para verificação a linearidade da curva de calibração	64
Tabela 4.5 - Sinal lido para as dez réplicas do padrão mais baixo e mais alto da gama de trabalho dos bromatos	64
Tabela 4.6 - Valores das variâncias dos dez padrões de concentração mais baixa e dos dez padrões de concentração mais alta para os bromatos	65
Tabela 4.7 - Declives das calibrações analíticas e respetivo erro relativo	66

Tabela 4.8 - Valores obtidos experimentalmente para padrões de concentração vestigial de 2 µg BrO <sub>3</sub> /L, respetivos erros relativos e o coeficiente de variação para o conjunto de padrões analisados	67
Tabela 4.9 - Limites de deteção e quantificação obtidos para os bromatos e valor paramétrico e limite de deteção apresentado no Decreto-Lei 306/2007	68
Tabela 4.10 - Percentagens de recuperação obtidas para os bromatos em amostras de água para consumo humano	69
Tabela 4.11 - Valores obtidos experimentalmente para o padrão controlo de 10 µg BrO <sub>3</sub> /L	70
Tabela 4.12 - Valores de exatidão e precisão indicados no Decreto-Lei 306/2007 e obtidos experimentalmente para o método de determinação de bromatos	70
Tabela 4.13 - Valores de referência das diferentes distribuições interlaboratoriais, valores obtidos pelo laboratório e respetivo Z-score	72
Tabela 4.14 - Resultados do teste t para as diferentes distribuições de comparação interlaboratorial	73
Tabela 4.15 - Resultados obtidos para amostras analisadas pelo método CLAE (método a validar) e pelo método CI (método de referência)	75
Tabela 4.16 - Valores obtidos para o teste t das diferenças	75
Tabela 4.17 - Valores obtidos para amostras analisadas em duplicado por CLAE	76
Tabela 4.18 - Valores obtidos para as análises do padrão controlo de 10 µg BrO <sub>3</sub> /L	77

# Lista de Acrónimos

AECBP	Associação Empresarial da Covilhã, Belmonte e Penamacor
AEMITEQ	Associação para a Inovação Tecnológica e Qualidade
APDA	Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem de Águas
CAG	Carvão ativado granulado
CC	Carta de controlo
CE	Comunidade Europeia
CI	Cromatografia iónica
CITEVE	Centro Tecnológico das Industrias Têxteis e do Vestuário de Portugal
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
COD	Carbono orgânico dissolvido
CQE	Controlo de qualidade externo
CQI	Controlo de qualidade interno
CRUP	Conselho de Reitores das Universidades Portuguesas
ECD	Detetor de captura eletrónica
EFA	Educação e Formação de Adultos
EN	Norma Europeia
ENA	Escola de Negócios e Administração
EPA	Environmental Protection Agency
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
GC	Cromatografia gasosa
GC/MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
HACCP	Hazard Analysis and Critical Control Points
HPLC	High performance liquid chromatography
IEFP	Instituto de Emprego e Formação Profissional
IPAC	Instituto Português de Acreditação
IRAR	Instituto Regulador de Águas e Resíduos

ISO	Internacional Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LC/MS	Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa
LD	Limite de deteção
LQ	Limite de quantificação
MRC	Material de referência certificado
MRI	Material de referência interno
NERCAB	Associação Empresarial da Região de Castelo Branco
NIST	National Institute of Standards and Technology
NP	Norma Portuguesa
NPD	Detetor de azoto e fósforo
ODS	Octadecilsilano
OMS	Organização Mundial de Saúde
PC	Padrão controlo
RELACRE	Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal
SPE	Extração em fase sólida
UPLC	Cromatografia líquida de ultra-alta eficiência
UBI	Universidade da Beira Interior
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta-Visível

# ***CAPÍTULO 1***

## ***Introdução***

---

---



# 1 - Introdução

A água é um bem essencial que deve ser usado de forma racional e sustentável, cuja abundância e qualidade têm sido postas em causa nos últimos anos. Em Portugal a legislação que rege a qualidade das águas destinadas ao consumo humano é o Decreto-Lei 306/2007, onde são estabelecidos valores paramétricos para um conjunto de parâmetros a controlar, de modo a garantir que a água destinada ao consumo humano possa ser usada com segurança pelo consumidor. A lei em vigor recomenda que os métodos utilizados para a análise da qualidade da água destinada ao consumo humano garantam que os resultados obtidos sejam fiáveis e comparáveis [2]. O laboratório para garantir estes pressupostos ou tem o método acreditado ou tem de demonstrar que o método e o controlo de qualidade aplicados são eficientes. Uma forma de garantir que esse método é adequado, é utilizar métodos ou normas nacionais ou internacionais.

Um método interno é um método de ensaio que não segue uma norma de ensaio integralmente, ou seja, pode ter modificações maiores ou menores, da técnica, do equipamento ou do produto relativamente a uma norma. É fundamental que o Laboratório disponha de meios e critérios objetivos, para demonstrar, através da validação, que os métodos internos de ensaio que executa, conduzem a resultados credíveis e à qualidade pretendida, ou seja, que as alterações efetuadas não levantem dúvidas sobre a equivalência técnica dos resultados. O Laboratório que pratica métodos internos de ensaio terá que instruir um processo rigoroso de validação dos mesmos, que inclua todos os registos obtidos [3].

O objetivo deste trabalho consistiu em implementar e validar um método interno de ensaio, utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência, com deteção por UV, para determinação do teor de bromatos em águas para consumo humano, com vista à sua acreditação pelo IPAC e consequente utilização em rotina num laboratório de ensaio acreditado pela norma NP EN ISO/IEC 17025:2005.

Neste trabalho, o principal documento normativo usado como referência foi a norma EPA 317.0: "Determination of inorganic oxyhalide disinfection by products in drinking water using ion chromatography with the addition of a postcolumn reagent for trace bromate analysis" [4]. A análise por cromatografia líquida de alta eficiência possibilita uma análise rápida, com elevada especificidade, sensibilidade, grande precisão e exatidão e com limites de deteção e quantificação baixos em águas para consumo humano.

Para atingir o objetivo mencionado, o método será validado através de avaliação indireta e direta de acordo com o Guia nº 13 da Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal (RELACRE): "Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química", que estabelece linhas de orientação a seguir pelos Laboratórios Químicos que pratiquem métodos internos de ensaio.

Na avaliação indireta serão usados testes de recuperação de forma a avaliar a especificidade e seletividade do método; relativamente à eficiência da quantificação serão estudadas as curvas de calibração, os limiares analíticos e a precisão. Na avaliação direta será

estudada a exatidão através da participação em ensaios de comparação interlaboratorial e da comparação do método implementado com outro método de referência. Será realizada também uma pequena abordagem ao controlo de qualidade interno e externo executados e à utilização das cartas de controlo, uma ferramenta muito importante, que permite detetar situações anormais durante a execução dos métodos de ensaio.

## ***CAPÍTULO 2***

### ***Revisão Bibliográfica***

---

---

## 2.1 - A água

A água é essencial à vida e como tal é um recurso precioso que a Terra fornece à Humanidade. Contudo, a quase totalidade da água existente encontra-se nos oceanos e apenas uma fração muito pequena (cerca de 1%) de toda a água terrestre está diretamente disponível ao Homem e aos outros organismos, sob a forma de lagos e rios, como humidade presente no solo, na atmosfera e como componente dos mais diversos organismos[5]. Sendo a água doce um recurso renovável, é também finito e limitado. Cerca de dois terços da água total não é aproveitada pelo Homem, chegando ao mar sem ter sido usada, dado que volumes consideráveis se encontram fora do alcance de populações necessitadas. Por outro lado, o recurso às reservas de água subterrânea, em geral de boa qualidade, continua a ser exagerado. O uso abusivo da água tem como consequência o facto de alguns dos maiores rios do planeta não terem água suficiente para manter o seu curso normal [6]. É por isso importante administrar de forma adequada e expedita os recursos hídricos terrestres, manter os seus reservatórios naturais e salvaguardar a sua pureza para não comprometer ainda mais o Homem e outras espécies.

A água na natureza não se encontra no seu estado puro, devido às suas características físico-químicas, encontrando-se em solução e/ou suspensão espécies orgânicas e inorgânicas, como cálcio, magnésio, sódio ou cloretos, e gases dissolvidos na água, como azoto, oxigénio ou dióxido de carbono, que afetam a qualidade das águas e consequentemente o funcionamento dos organismos. A composição química das águas naturais varia com a localização, clima e vegetação da bacia hidrográfica, natureza geológica e vegetação terrestre e aquática [7].

A água, utilizada para finalidades muito diferentes ao longo dos tempos, principalmente após a expansão urbana e industrial, nem sempre foi usada de forma adequada, havendo muitos desperdícios e subaproveitamentos deste recurso que deterioraram a sua qualidade, levando ao aparecimento de problemas de saúde pública. Desta forma, devido à importância da água na vida humana, foi reconhecida a necessidade de mudanças na gestão da água e de uma maior responsabilidade, evidenciado num maior controlo de qualidade das águas.

### 2.1.1 - Água para consumo humano

A importância da água é reconhecida nas sociedades atuais e por isso a qualidade desta deve ser isenta de riscos. A água não é um produto comercial como outro qualquer, mas sim considerada património que deve ser protegido e defendido. Segundo a Organização Mundial de Saúde, o acesso a água limpa e salubre é um direito humano básico e essencial para a saúde pública. Esta organização define que a água potável não deve representar qualquer risco significativo para a saúde humana enquanto consumida ao longo da vida [8]. O acesso a água com características adequadas ao consumo humano, para muitas pessoas está no abrir de uma torneira ou da garrafa do supermercado, pois nestes casos o país tem tecnologias de tratamento e controlo de qualidade da água. Por outro lado, para milhões de pessoas esse acesso ainda não é possível; a falta de água, a água poluída e insalubre causa a morte de 5 a 12 milhões de pessoas por ano e cerca de 2,3 biliões de pessoas em todo o mundo sofrem de

doenças associadas à falta de qualidade da água, sendo a maioria das vítimas crianças nos países em desenvolvimento [9].

A legislação portuguesa considera como água destinada ao consumo humano, toda a água que no seu estado original ou após tratamento é 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. É ainda considerada como água destinada ao consumo humano, toda a água utilizada na indústria alimentar para fabrico, transformação, conservação ou comercialização de produtos ou substâncias que podem estar em contato com os alimentos, exceto quando a utilização dessa água não afeta a salubridade do género alimentício na sua forma acabada. As águas que são consideradas como produtos medicinais, bem como as águas provenientes de fontes individuais são isentas dos critérios impostos por lei para águas de consumo, desde que estas sirvam menos de 50 pessoas ou que sejam objeto de consumos inferiores a 10 m<sup>3</sup>/dia em média, excetuando os casos em que a água seja fornecida no âmbito de uma atividade pública ou de uma atividade privada de natureza comercial, industrial ou de outros serviços [2].

Infelizmente nem todas as águas garantem características naturais saudáveis. Apenas as águas minerais naturais e as águas de nascente mantêm a sua pureza original. O estudo das características da qualidade da água na origem deve, pois, decorrer durante um intervalo de tempo que permita determinar as variações da qualidade da água durante o ano hidrológico e em situações extremas, como secas e inundações. Uma vez garantida a fiabilidade dum estudo desta índole, poder-se-á proceder à seleção da origem de modo a que não existam elementos tóxicos, não seja vulnerável à poluição e os elementos indesejáveis, que eventualmente ocorram, sejam removíveis por tratamentos convencionais [2]. Como forma de reduzir e prevenir a poluição deve haver proteção da origem, manutenção e conservação da rede de distribuição, controlo sanitário, tratamento de forma a adaptar às características da água na origem e vigilância permanente da exploração do sistema. A utilização de poços privados na alimentação das canalizações de água de imóveis não ligados à rede pública de distribuição, só deve ser permitida quando essa água é reconhecidamente potável. Tal potabilidade é determinada por análises microbiológicas e físico-químicas efetuadas por um laboratório reconhecido [2].

De forma preventiva, devem ser identificados e avaliados os riscos de poluição de todas as fontes potenciais, nomeadamente unidades industriais, estações de tratamento de águas residuais e antigas minas abandonadas, depósitos de resíduos e circulação de veículos de transporte de substâncias de risco. Devem também ser avaliadas todas as utilizações que possam ser postas em risco por eventuais acidentes de poluição, muito em particular as origens para abastecimento de água que sirvam aglomerados mais populosos. Devem ser tomadas algumas medidas destinadas às diversas situações previsíveis nos setores de atividade de maior risco e os respetivos mecanismos de implementação, estruturadas de acordo com os níveis de gravidade da ocorrência e da importância dos recursos em risco. Devem ser estabelecidos

sistemas de aviso e alerta, com níveis de atuação de acordo com o previsto nos programas, cabendo em primeiro lugar à entidade responsável pelo acidente a obrigação de alertar as autoridades competentes, de forma a proteger especialmente a água contra acidentes graves de poluição, e assim a salvaguardar a qualidade dos recursos hídricos e dos ecossistemas, bem como a segurança de pessoas e bens [10].

Assim sendo, o controlo da qualidade das águas para consumo humano tornou-se num instrumento imprescindível no intuito de assegurar que a água utilizada apresente os padrões de qualidade mínimos de acordo com os fins a que se destina [5], logo é necessária uma maior responsabilidade por parte das entidades gestoras, obrigando ao controlo analítico regular e assegurando maior proteção da saúde.

## 2.2 - Legislação

Os Estados-membros da União Europeia estabeleceram programas de controlo para verificar se a água destinada ao consumo humano respeita os requisitos da lei em vigor e esses programas de controlo devem ser adequados às necessidades locais e respeitar os requisitos de controlo mínimos estabelecidos.

A diretiva 2000/60/CE, também designada por Diretiva Quadro da Água, entrou em vigor em Dezembro de 2000 e estabelece um quadro de ação comunitária da política da água, refletindo uma mudança de paradigma da política da respetiva gestão, centrando-se na proteção do ambiente. Define igualmente um enquadramento para a proteção das águas de superfície interiores, das águas de transição, das águas costeiras e das águas subterrâneas [2].

O documento jurídico que atualmente legisla a qualidade da água de abastecimento para consumo humano em Portugal é o Decreto-Lei nº 306/2007, de 27 de Agosto. O atual diploma regula a qualidade da água destinada ao consumo humano e tem por objetivo proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes da eventual contaminação dessa água e assegurar a disponibilização tendencialmente universal da água salubre, limpa e desejavelmente equilibrada na sua composição. Fora do âmbito deste Decreto-lei encontram-se as águas minerais naturais e as águas de nascente abrangidas por legislação específica (Decreto-lei nº 156/98 de 6 de Julho e portaria 1220/2000 de 29 de Dezembro), as águas que constituam produtos medicinais na aceção dada a medicamentos pela alínea e) do nº 1 do artigo 3º do Decreto-lei nº 176/2006 de 30 de Agosto, as águas destinadas à produção de água para consumo humano, as águas de rega e as águas balneares (abrangidas pelo Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto) [2].

A água destinada ao consumo humano deve respeitar os valores paramétricos dos parâmetros constantes das parte I, parte II e parte III, do anexo I do Decreto-Lei nº 306/2007, referentes aos parâmetros microbiológicos, parâmetros químicos e parâmetros indicadores, respetivamente. Na tabela 2.1 está representado o valor paramétrico para o bromato, de acordo com a parte II, do anexo I do Decreto-Lei nº 306/2007 [2]:

Tabela 2.1: Valor paramétrico para o bromato de acordo com a parte II (parâmetros químicos), do anexo I do D.L. nº 306/2007 [2].

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor Paramétrico</i>	<i>Unidades</i>
Bromato	10 <sup>a1</sup>	µg BrO <sub>3</sub> /L

<sup>a1</sup> O valor deve ser tão baixo quanto possível sem comprometer a eficácia da desinfeção.

A verificação do cumprimento dos valores paramétricos é feita consoante a fonte de abastecimento. No caso da água fornecida a partir de uma rede de distribuição, a verificação é feita no ponto em que no interior de uma instalação ou estabelecimento sai das torneiras. No caso da água fornecida por entidades gestoras em alta é no ponto de entrega aos respetivos utilizadores. Quando a água é fornecida a partir de camiões e navio-cisterna a verificação é feita no ponto de utilização. No caso da água destinada à venda em garrafas e outros recipientes, com ou sem fins comerciais, o ponto de amostragem é no fim da linha de enchimento. A água utilizada numa empresa da indústria alimentar é amostrada no ponto de utilização [2].

Relativamente à vigilância sanitária compete às autoridades de saúde coordenar as ações de vigilância sanitária que incluem a realização de análises e de outras ações, quando necessário, para avaliação da qualidade da água para consumo humano. Quando se verifica que a qualidade da água distribuída é suscetível de pôr em risco a saúde humana, as autoridades de saúde notificam as entidades gestoras das medidas que têm de ser adotadas para minimizar tais efeitos, podendo ainda determinar a suspensão da distribuição da água enquanto persistirem os fatores de risco. Os ensaios conducentes à verificação do cumprimento da legislação só podem ser realizados por laboratórios de ensaios considerados aptos pela autoridade competente, o IRAR. Os laboratórios de ensaio devem manter um sistema de controlo da qualidade analítica devidamente documentado e atualizado.

No anexo II do Decreto-lei nº 306/2007, são definidos os controlos de rotina e de inspeção, bem como as respetivas frequências mínimas de amostragem para a análise da água destinada ao consumo humano.

O controlo de rotina tem como objetivo fornecer regularmente informações sobre a qualidade organolética e microbiológica da água destinada ao consumo humano e a eficácia dos tratamentos existentes, especialmente a desinfeção, tendo em vista determinar a conformidade da água com os valores paramétricos estabelecidos no Decreto-lei.

O controlo de inspeção tem como objetivo obter informações necessárias para verificar o cumprimento dos valores paramétricos do Decreto-lei, e inclui o bromato.

A determinação dos parâmetros correspondentes ao controlo de inspeção implica, em simultâneo, a determinação dos parâmetros contidos no controlo de rotina [2].

Os métodos utilizados para a análise da qualidade da água destinada ao consumo humano devem garantir que os resultados obtidos sejam fiáveis e comparáveis. No anexo III do Decreto-lei nº 306/2007, são indicadas as características de desempenho dos métodos analíticos utilizados na determinação dos parâmetros analíticos. De acordo com o Decreto-lei, os métodos utilizados devem, no mínimo, ser capazes de medir concentrações iguais ao valor paramétrico com a exatidão, a precisão e o limite de deteção especificado [2]. Na tabela 2.2 estão representadas as características de desempenho especificadas para o método analítico de determinação de bromato.

Tabela 2.2: Valor paramétrico e características de desempenho do método analítico para a determinação de bromato de acordo com o anexo III do D.L. nº 306/2007 [2].

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor Paramétrico</i>	<i>% do Valor Paramétrico</i>		
		<i>Exatidão</i>	<i>Precisão</i>	<i>Limite de Deteção</i>
Bromato	10 µg BrO <sub>3</sub> /L	25	25	25

## 2.3 - Bromato

O bromato é um anião inorgânico, estável e solúvel na água, sem cor nem sabor, apresentando volatilidade muito reduzida, que não ocorre naturalmente nas origens de água, resultando da oxidação dos brometos nelas presentes. De um modo geral, as águas subterrâneas são mais ricas em brometos, podendo apresentar teores da ordem de 5 a 6 mg/L, nos lençóis freáticos influenciados pelas águas costeiras e nas de origem mais profunda. Nas águas de superfície, a ocorrência de teores elevados de brometos pode estar associada à poluição de origem industrial (por exemplo, fabricação de cloro e de soda cáustica). Os brometos não são tóxicos, sendo necessário, no entanto, tomar todas as precauções para evitar que sejam oxidados a bromatos.

Em certas condições, a formação dos bromatos deve-se à reação de brometos com o carbonato de sódio ou ao resultado da desinfecção por ozono, sendo a quantidade de bromatos formada função de vários fatores, nomeadamente da concentração em brometos, do pH, da temperatura, da alcalinidade, da presença de amónia e do carbono orgânico dissolvido na água. Na etapa da desinfecção, o aumento da dose de ozono ou do tempo de contacto também potencia a formação de bromatos. A presença de bromatos na água pode também decorrer das impurezas (brometos) eventualmente presentes nos reagentes utilizados, nomeadamente na preparação da solução de hipoclorito de sódio (especialmente, quando a referida solução é preparada com antecedência).

A remoção de brometos da água bruta é extremamente difícil, acontecendo o mesmo com os bromatos, uma vez formados. Como tal, devem ser envidados todos os esforços no sentido de minimizar a respetiva ocorrência, nomeadamente através da correta seleção da origem de água bruta e dos reagentes utilizados, assim como na otimização das várias etapas de tratamento. Assim sendo, é necessário o controlo dos bromatos na água para consumo humano, nomeadamente minimizando a formação dos mesmos [11].

### 2.3.1 - Processos para minimização da formação de bromatos

A minimização da formação de bromatos pode ser conseguida através da remoção de matéria orgânica e minimização da quantidade de oxidante utilizada. A quantidade de matéria orgânica presente numa água determina a quantidade de oxidante necessária, pelo que se deve procurar minimizá-la, utilizando os seguintes meios:

- Otimização das operações de coagulação e filtração com o objetivo de remover previamente o máximo de matéria orgânica existente na água, através dos processos de tratamento convencionais. Esta via tem a vantagem de necessitar de um investimento menor e ser de maior fiabilidade. No entanto, requer um controlo operacional mais apertado na adição de reagentes e tem o inconveniente de produzir uma maior quantidade de lamas.

- Remoção de matéria orgânica através dum filtro de carvão ativado granular (CAG). Os benefícios estão comprovados, mas as limitações são várias, dependendo a eficiência deste processo do tipo de matéria orgânica presente na água, da respetiva concentração, do tipo de CAG utilizado e do caudal de água a tratar. Este procedimento requer uma manutenção muito mais cuidada do que o processo anterior.

A remoção de matéria orgânica pode ainda ser conseguida através de outros processos de tratamento menos usuais, nomeadamente:

- Otimização dos processos de eliminação da matéria orgânica coagulada (coagulação, microfiltração ou ultrafiltração) com recurso a membranas de filtração. Tendo em conta que se trata de um processo fiável, a vantagem desta opção está relacionada com o seu baixo custo de investimento, residindo a sua limitação na necessidade de operadores mais qualificados e custos de operação e manutenção mais elevados.

- Remoção física da matéria orgânica (sem coagulação prévia) através da nanofiltração. Tem como vantagem exigir menor atenção por parte do operador em comparação com o processo anterior, e apresentar um bom rendimento de remoção; e tem como limitações a colmatação frequente das membranas, cuidados maiores ao nível da exploração e elevados custos de operação e manutenção em comparação com a microfiltração.

- Remoção da matéria orgânica em simultâneo com a dureza carbonatada, por adição de cal hidratada em quantidade suficiente, para elevar o pH até 10. Esta solução requer cuidados na adição de reagentes e no reajuste final do pH, para além do problema da rejeição das lamas produzidas, representando, nomeadamente, um baixo investimento de capital.

Outra forma de minimizar a formação de bromatos é otimizando o processo de desinfecção. O desinfetante utilizado na operação de desinfecção e a localização do ponto de

aplicação do agente desinfetante podem afetar consideravelmente a quantidade de bromatos formados. Com efeito, na desinfecção com:

- Ozono: a alteração do ponto de aplicação do ozono para um local a jusante da etapa de remoção de matéria orgânica (por exemplo: após a coagulação) pode contribuir para a diminuição da quantidade de ozono necessária. O fracionamento da quantidade de ozono utilizada, recorrendo a múltiplos pontos de aplicação, poderá reduzir as relações ozono/COD e ozono/brometos e, conseqüentemente, a formação de bromatos e compostos organobromados.

- Solução de hipoclorito: a solução concentrada de hipoclorito de sódio, quando utilizada como agente de desinfecção, pode contribuir para a introdução de bromatos na água (como impureza do hipoclorito). Todo o brometo presente nos reagentes utilizados para a produção do hipoclorito de sódio (cloro e hidróxido de sódio) é rapidamente convertido em bromato, dado o elevado valor de pH da solução de hipoclorito de sódio. Assim, é necessário, no momento da aquisição, exigir dos respetivos fornecedores a garantia de que os reagentes utilizados na preparação do hipoclorito não contêm brometos em concentrações que possam contribuir para ultrapassar o valor paramétrico dos bromatos na água para consumo humano.

- Cloro gasoso: a desinfecção com cloro gasoso não apresenta o inconveniente da formação de bromatos na água.

- Dióxido de cloro: nas águas tratadas com dióxido de cloro podem ocorrer bromatos como resultado da oxidação dos brometos por ação da luz solar, para uma larga gama de valores de pH.

Existem ainda outros processos alternativos de desinfecção que também se devem considerar. Quando as modificações processuais anteriormente referidas não permitem remover, de modo significativo, o teor de bromatos da água, pode optar-se por alterar a desinfecção por ozono por um processo alternativo, tal como o da utilização de cloro livre ou de dióxido de cloro. Contudo, a formação de trihalometanos associada a estes últimos processos é um inconveniente a ter em devida consideração. A desinfecção com o dióxido de cloro produz menos subprodutos de desinfecção do que com o cloro. Ao contrário do ozono, o dióxido de cloro não transforma o ião brometo em ião bromato desde que se evite a ocorrência de fotólise (pode formar-se algum bromato sob influência da luz solar). O dióxido de cloro contrariamente ao cloro, na presença de matéria orgânica, não dá origem à formação de quantidades relevantes de trihalometanos ou ácidos haloacéticos. A desinfecção com raios ultravioletas evita a formação de bromatos; no entanto, como não assegura um desinfetante residual na rede, este deve ser assegurado através da presença de cloraminas ou de cloro livre na água distribuída.

Outra forma de minimizar a formação de bromatos é a diminuição do pH e a adição da amónia:

- Diminuição do pH: a diminuição do pH de 8,2 para 7,5 ou 6,5, por adição de ácido, reduz a formação de bromatos em 30% e 80%, respetivamente. Esta operação, quando efetuada antes da ozonização, pode ter vantagens económicas em águas com elevado pH e baixa alcalinidade, embora, simultaneamente, potencie a formação de compostos organobromados.

- Adição de amónia: o efeito da amónia para o controlo da formação de bromatos, durante a ozonização, é menor para valores mais baixos de pH, reduzindo-se a formação de bromatos de 60% e 85% a pH 7,5 e 8,5, respetivamente. Por outro lado, um menor tempo de contato na ozonização simultaneamente com a adição de amónia diminui o potencial de formação dos bromatos e dos compostos organobromados. De um modo geral, a adição de amónia em dose inferior a 0,5 mg/L de azoto proporciona uma maior eficiência na minimização da formação dos bromatos durante a ozonização, sem contudo alterar o potencial de oxidação/desinfecção do ozono. No caso das águas com teores em amónia superiores à média, o controlo da formação de bromatos pode ser efetuado sem adição suplementar da mesma. Por outro lado, a adição de amónia em águas pré-ozonizadas pode contribuir para a minimização de alguns subprodutos da desinfecção (caso dos trihalometanos e dos ácidos haloacéticos) quando o cloro é utilizado somente para assegurar o desinfetante residual nos sistemas de distribuição [11].

### **2.3.2 - Remoção de bromato**

Se nenhuma das medidas preventivas e de minimização se revelarem eficazes ou suficientes então é necessário partir para uma opção de último recurso: a remoção de bromatos. A osmose inversa constitui atualmente o único processo eficaz para a remoção de bromatos mas, para além do seu elevado custo, tem o inconveniente de remover todos os restantes sais presentes na água [11].

### **2.3.3 - Toxicidade do bromato**

Os iões bromato, devido à sua toxicidade e carácter cancerígeno, mesmo a níveis de poucos  $\mu\text{g/L}$ , criaram preocupações acrescidas à Organização Mundial de Saúde (OMS) bem como a outras agências reguladoras como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA). Dentro da União Europeia, a Diretiva n.º 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano, reflete essa preocupação recomendando, de acordo também com a OMS e a U.S. EPA, que os níveis de iões bromato presentes estejam abaixo dos 10  $\mu\text{g/L}$ . Os Estados membros têm um prazo de dez anos para se adequarem a este valor estabelecido. Entretanto, no período compreendido entre os cinco e os dez anos após a entrada em vigor da diretiva, um valor paramétrico provisório de 25  $\mu\text{g/L}$  vigorará, enquanto estudos de risco de saúde mais aprofundados vão sendo realizados [12].

Diante deste quadro, surgiu a necessidade ao Laboratório, de implementar um método analítico capaz de detetar e quantificar os iões bromato nestes níveis de concentração e assim cumprir o estabelecido na Diretiva Comunitária e no Decreto-Lei nº 306/2007.

## 2.4 - Cromatografia líquida de alta eficiência

A cromatografia, em todas as suas variantes, é um método de separação de componentes de uma mistura em que a separação depende da distribuição das diferentes moléculas entre duas fases: uma fase estacionária e uma fase móvel. Os métodos cromatográficos classificam-se de acordo com a natureza da fase estacionária e fase móvel, os seus estados físicos e os mecanismos de separação [13].

A cromatografia líquida de alta eficiência (em português, CLAE e em inglês, HPLC) é um método físico-químico de separação fundamentado na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a interações entre duas fases miscíveis: a fase móvel e a fase estacionária. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias torna-a uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação.

A cromatografia líquida de alta eficiência apresenta numerosas vantagens nomeadamente maior especificidade, sensibilidade, alta resolução, análises quantitativas de fácil execução e grande precisão, tempo reduzido de análise, versatilidade, mecanização e adequação à separação de espécies não-voláteis ou termicamente frágeis, sendo esta última uma vantagem importante em relação à cromatografia gasosa para análise de compostos orgânicos. No entanto, como em toda a técnica analítica há também alguns inconvenientes e limitações do seu uso, tais como: alto custo de instrumentação e de operação, inexistência de um bom detetor universal, necessidade de grande experiência do operador para se atingir o máximo de aproveitamento do sistema de CLAE e conseqüentemente, maior tempo de treino do operador [13].

### 2.4.1 - Características das fases móveis

Para que um solvente possa ser utilizado como fase móvel na CLAE, este deve apresentar alto grau de pureza ou ser de fácil purificação. Deve dissolver a amostra sem decompor os seus componentes, para que estes sejam transportados pela coluna sem que haja modificação. Não deve dissolver a fase estacionária e deve ser compatível com o detetor.

A fase móvel deve ter baixa viscosidade, pois isso irá interferir diretamente na eficiência da separação, devido ao fato de solventes viscosos, além de dificultarem a transferência de massa entre a fase móvel e a fase estacionária, também influenciarem na intensidade da vazão.

Se durante a separação for utilizado um único solvente de composição constante a eluição é chamada de isocrática. Mas algumas amostras são formadas por componentes que necessitam de uma separação por gradiente e para que esta seja mais eficiente, requerem mudança na composição da fase móvel durante a análise, com a variação da proporção entre os solventes, que geralmente diferem entre si na polaridade. A separação por gradiente tem as vantagens de reduzir o tempo de análise, aumentar a resolução e reproduzir sinais cromatográficos mais finos e mais simétricos. No entanto, apresenta as desvantagens de aumentar o custo (já que necessita de bomba com misturador), não ser compatível com todos

os detetores (como por exemplo, com o detetor de índice de refração), ter menor estabilidade da linha de base pela variação da fase móvel e também pode degenerar a coluna, sendo necessário fazer a sua regeneração, uma vez que a mudança na força da fase móvel, no início e no final da cromatografia, é elevada. Uma fase móvel adequada é indispensável em CLAE, por isso é necessário examinar fatores que determinam a sua escolha, como a polaridade desta, que determina o seu poder de eluição juntamente com a polaridade da fase estacionária e com a natureza dos componentes da amostra. Outros fatores que também devem ser considerados são o ponto de ebulição, a viscosidade, a compatibilidade com o detetor e a toxicidade [14].

#### **2.4.1.1 - Viscosidade**

A viscosidade do solvente, ou misturas de solventes, utilizados em cromatografia líquida têm importância fundamental durante o bombeamento isocrático ou por gradiente. Muitos solventes são descartados como fase móvel, devido à sua grande viscosidade, que vai acarretar dificuldades no bombeamento. Álcool, metanol, e todos os compostos que têm viscosidade inferior a um, são considerados ótimos quanto à viscosidade e portanto aumentam a facilidade de bombeamento. Os hidrocarbonetos, nesse aspeto, são ótimos mesmo para homólogos com 8 ou mais átomos de carbono. Numa mistura de solventes, a viscosidade geralmente não varia linearmente com a composição, mas sim com suas características de polaridade ou de possibilidade de formação de pontes de hidrogénio. Esse fato é extremamente importante quando se trabalha com variação da composição da mistura durante uma análise. A viscosidade é uma propriedade que afeta a queda de pressão dentro da coluna (a queda de pressão é proporcional à viscosidade), porém, afeta também a sua eficiência, pois a fase quanto mais viscosa for, mais afetará o coeficiente de difusão da substância analisada, acarretando uma perda considerável na eficiência de separação [15].

#### **2.4.1.2 - Compatibilidade com o tipo de detetor utilizado**

O índice de refração é um parâmetro importante para a escolha da fase móvel, quando se trabalha com os detetores que utilizam esta propriedade para deteção. A maioria dos compostos alifáticos simples tem um índice de refração entre 1,3 e 1,4, compostos de maior peso molecular ou clorados entre 1,3 e 1,5 e a maioria dos compostos aromáticos entre 1,5 e 1,55. Ao trabalhar-se com gradiente é recomendado que o índice de refração dos componentes da fase tenham valores bem próximos, apresentando nesse caso uma menor variação da linha de base. Dos solventes miscíveis, a água, o acetonitrilo e o metanol possuem índices de refração satisfatórios para operação com misturas. Verifica-se que, quanto maior a diferença entre o índice de refração da substância a ser analisada e o da fase móvel, menor será o valor da quantidade mínima detetada isto é, maior a sensibilidade.

Trabalhando-se com detetores espectrofotométricos (UV-VIS), deve-se conhecer as regiões de absorção da fase móvel utilizada. Uma indicação melhor é obtida pela análise do espectro do solvente; em caso de presença de impurezas, as regiões em que o mesmo absorve podem ser alteradas. Denomina-se de "cutoff" o comprimento de onda abaixo do qual o

solvente absorve mais de 1,0 unidade de absorvância numa célula de 1 cm de comprimento. Tabelas apresentando os valores de “cutoff” podem ser úteis para a escolha da fase móvel adequada. Esses dados são importantes, uma vez que a resposta do detetor depende da diferença entre a absorvância do solvente e a do composto analisado.[15].

### 2.4.1.3 - Polaridade da fase móvel

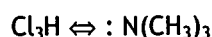
Quatro tipos de interações entre moléculas do solvente e analito devem ser consideradas:

a) Dispersão: As interações de dispersão ocorrem porque os elétrons estão em movimento caótico e em certos momentos podem assumir uma configuração assimétrica. Em um determinado instante pode-se criar um momento dipolar temporário numa molécula, polarizando os elétrons de um lado de uma molécula adjacente, repelindo-os conseqüentemente. Esse dipolo resultante acarretará uma atração eletrostática dessas moléculas. As interações de dispersão são maiores para as moléculas mais fáceis de polarizar.

b) Interação dielétrica: é a interação dos íons da amostra com os líquidos de alta constante dielétrica. A carga polariza as moléculas do solvente que as rodeia, resultando numa atração eletrostática da substância com o solvente. Ela facilita a dissolução de substâncias iônicas e ionizáveis da amostra em fases polares como a água, metanol, etc.

c) Dipolos: Ocorrem quando existem moléculas de solventes e analitos que têm dipolos permanentes. Ocorrem geralmente entre grupos funcionais das próprias moléculas.

d) Pontes de hidrogênio: pontes de hidrogênio entre doadores e recetores de hidrogênio são encontrados comumente na química. O par clorofórmio/trimetilamina é um bom exemplo de um doador de prótons (clorofórmio) e um recetor (trimetilamina).



A polaridade é então a habilidade que um solvente tem de atuar em combinação com os quatro tipos de interações citadas. A força do solvente aumenta com a polaridade na partição com fases normais e em adsorção enquanto que, em fase reversa, a força do solvente diminui com o aumento da polaridade [15].

### 2.4.1.4 - Miscibilidade

A necessidade de se efetuar análises por gradiente ou empregando misturas de solventes, requer que eles sejam miscíveis entre si. Insolubilidade leva à formação de gotículas de solventes suspensas na saída da coluna, produzindo ruído nos detetores. A substituição de solventes requer que eles sejam miscíveis entre si, a fim de se poder lavar a bomba, a tubagem, a coluna e o detetor. A tabela 2.3 mostra a solubilidade entre os solventes mais empregados em CLAE [15].

Tabela 2.3: Solubilidade entre os solventes mais empregados em CLAE.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Hexano (1)								■		■	■	
Tetracloroeto de Carbono (2)											■	
Clorofórmio (3)											■	
Cloreto de Metilo (4)											■	
Éter Etílico (5)											■	
Acetato de Etilo (6)											■	
Acetona (7)												
Acetonitrilo (8)	■											
Isopropanol (9)												
Metanol (10)	■											
Água (11)	■	■	■	■	■	■	■					
Ácido Acético (12)												

Legenda:  Miscível  Imiscível

### 2.4.2 - Fases estacionárias

As fases estacionárias a serem utilizadas em CLAE devem ter alta resolução entre os componentes da amostra, devem ser de fácil introdução na coluna, ter diâmetro uniforme e partículas porosas ou peliculares.

Considerando as suas propriedades físicas, as partículas da fase estacionária podem ser classificadas de acordo com os seguintes aspetos:

- a) Sólidos rígidos, semi-rígidos ou não rígidos;
- b) Partículas porosas ou peliculares;
- c) Partículas esféricas ou irregulares;
- d) Partículas com diferentes diâmetros.

Sólidos rígidos à base de sílica são os enchimentos mais usados atualmente. Esses enchimentos podem resistir a pressões relativamente altas, resultando num enchimento estável e colunas eficientes de partículas pequenas. Sólidos semi-rígidos são geralmente constituídos de partículas porosas de poliestireno entrecruzadas com divinilbenzeno. O semi-rígido tem sido usado para pressões até 350 bars. O maior interesse no semi-rígido atualmente é para aplicações na CLAE por exclusão com fase móvel orgânica; contudo eles também são usados na troca iónica. Sólidos não rígidos, tais como agarose ou dextrose, usados em cromatografia por exclusão, são aplicados exclusivamente para a separação de moléculas grandes, solúveis em água, como as proteínas. Contudo, estes sólidos não rígidos não podem resistir às pressões

usadas na CLAE. Os dois tipos de materiais, peliculares e porosos, diferem em algumas de suas propriedades e têm muitas outras em comum. Ambos podem ser introduzidos na coluna com certa facilidade, obtendo-se colunas muito eficazes. Também podem ser utilizadas em cromatografia líquido-sólido, dependendo da atividade da sua superfície ou podem ser recobertos com alguma fase líquida e obter-se uma coluna para CLAE com fase quimicamente ligada. Além destes, existem ainda os materiais de enchimento do tipo pelicular ou poroso para cromatografia por troca iônica. A figura 2.1 apresenta esquematicamente algumas formas mais comuns de partículas para cromatografia de líquidos [15].



Figura 2.1: Formas mais comuns de partículas para cromatografia de líquidos.

Os adsorventes peliculares, com diâmetro de partícula entre 30 e 45  $\mu\text{m}$ , apresentam eficiência, rapidez, reprodutibilidade e custo similar aos adsorventes porosos (5-10  $\mu\text{m}$ ), mas têm menor capacidade e, por isto, a sua utilização tem diminuído notavelmente nos últimos anos (figura 2.2) [15].

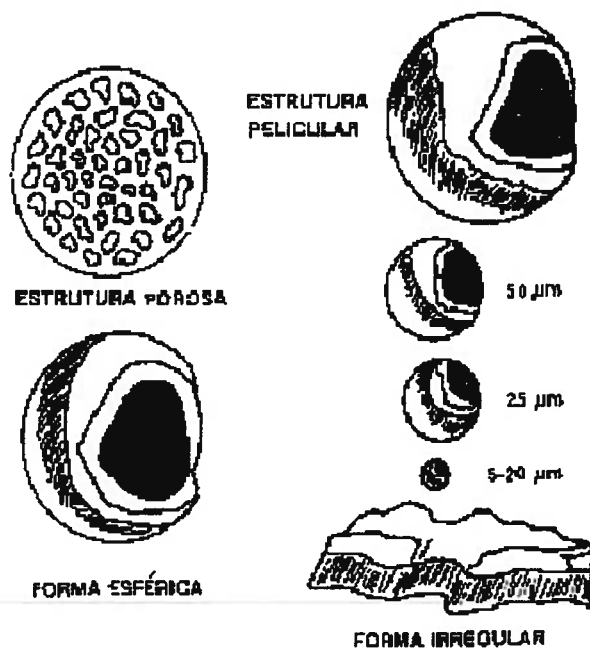


Figura 2.2: Diferentes formas e tamanhos dos materiais para empacotamento de colunas.

Para obter distribuição homogênea do enchimento em toda a extensão da coluna, o que aumenta a eficiência da separação, as partículas devem ter a menor variação de diâmetro possível. As partículas esféricas são melhores do que as irregulares, mas estas têm menor custo. O tamanho da partícula controla o processo de difusão das moléculas da amostra ao penetrar e sair dos poros da partícula. Quanto maior o tamanho da partícula porosa, mais lento o processo de difusão e, como consequência, mais lenta a transferência de massa entre a fase estacionária e a fase móvel. Isto acontece porque, à medida que aumenta o tamanho da partícula, aumenta também a profundidade dos poros e consequentemente a amostra demora mais tempo para sair destes poros profundos. Ao mesmo tempo deve considerar-se que um aumento da vazão da fase móvel, para se obterem análises rápidas, faz com que as moléculas da amostra nesta fase migrem rapidamente, em comparação com as da fase estacionária (independente dos poros). Isto resulta no alargamento dos picos. Conforme diminui o tamanho da partícula, a profundidade dos poros diminui e a saída dos poros acontece mais rapidamente, permitindo obter análises rápidas, sem perda na eficiência. Estas explicações justificam porque na CLAE se utilizam somente materiais porosos cujas partículas tem tamanho menor do que 30  $\mu\text{m}$ , com exceção da troca iônica.

Outros tipos de materiais utilizados são partículas esféricas, geralmente vítreas, não porosas, recobertas por uma camada muito fina de um adsorvente poroso. Este tipo de material é denominado de película de camada porosa, de porosidade superficial ou de centro não poroso. A tabela 2.4 apresenta um resumo das propriedades gerais dos enchimentos peliculares e porosos em função dos tamanhos de suas partículas [15].

Tabela 2.4: Características dos diferentes enchimentos para cromatografia líquida de alta eficiência.

<i>Propriedade</i>	<i>Irregulares (&gt;30 <math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Porosos esféricos (&gt;30 <math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Esféricos ou irregulares (5 ou 10 <math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Peliculares esféricos (&gt;30 <math>\mu\text{m}</math>)</i>
Eficiência	Baixa a moderada	Baixa a moderada	Alta	Moderada a alta
Velocidade de análise	Moderada	Moderada	Rápida	Rápida
Facilidade de enchimento	Razoável	Boa	Razoável	Excelente
Quantidade de amostra	Grande	Grande	Grande	Pequena
Permeabilidade da coluna	Alta	Alta	Baixa	Muito alta
Capacidade	Alta	Alta	Alta	Baixa
Custo	Baixo	Moderado	Alto	Moderado a alto

O material mais utilizado como enchimento de colunas é a sílica, que consiste principalmente em dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), com o átomo de silício no centro de um tetraedro, sendo a valência remanescente na superfície ocupada por um hidroxilo (-OH) (figura 2.3) [15].

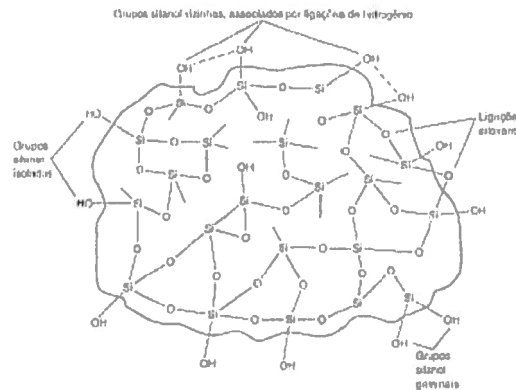


Figura 2.3: Estrutura esquemática da sílica gel.

A sílica não deve ser utilizada em pH acima de 8,0, pois isso acarretaria a sua dissolução. Então, para a cromatografia de compostos básicos com pH entre 8,0 e 12,0 recomenda-se o uso de compostos poliméricos como o poliestireno, ligado covalentemente à fase estacionária. Uma superfície de sílica tem cerca de 8  $\mu\text{mol}$  de grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ) por metro quadrado. Em pH entre 2,0 e 3,0 estes encontram-se completamente protonados e numa ampla faixa de pH acima de 3,0 dissociam-se em  $\text{Si-O}^-$  que, se ficarem expostos, podem reter fortemente bases protonadas (como  $\text{RNH}_3^+$ ), provocando a formação de caudas nos sinais cromatográficos.

A sílica sozinha pode ser usada como fase estacionária para a cromatografia de adsorção, já para a sua utilização na cromatografia de partição esta deve estar quimicamente ligada. Dependendo do radical R, esta pode ser utilizada como fase normal ou fase reversa. A fase estacionária de octadecil (C18) é a mais utilizada na cromatografia líquida de alta eficiência, sendo representada por ODS (octadecilsilano). Alguns tipos de fases estacionárias para CLAE estão descritos na tabela 2.5 [16].

Tabela 2.5: Tipos de fases estacionárias para CLAE.

<i>Descrição</i>	<i>Polaridade/Interação</i>
Octadecil (C18)	Altamente apolar
Octil (C <sub>8</sub> )	Moderadamente apolar
Etil (C <sub>2</sub> )	Fracamente apolar
Metil (C <sub>1</sub> )	Fracamente apolar
Fenil (PH)	Moderadamente apolar
Ciclohexano (CH)	Moderadamente apolar
Cianopropil (CN)	Moderadamente apolar/polar
Diol (2 OH)	Polar
Silica	Polar
Ácido Carboxílico (CBA)	Troca catiónica fraca
Ácido Propilsulfônico (PRS)	Troca catiónica forte
Ácido Benzenossulfônico (SCX)	Troca catiónica forte
Aminopropil (NH <sub>2</sub> )	Troca aniônica fraca
Amina primária/secundária (PSA)	Troca aniônica fraca/polar
Dietilaminopropil (DEA)	Troca aniônica fraca/polar
Amina Quaternária (SAX)	Troca aniônica fraca/polar
Ácido Fenilborônico (PBA)	Covalente

### 2.4.3 - Constituintes de um sistema cromatográfico

Um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência é constituído por: bomba, injetor, coluna para separação da amostra (e algumas vezes um forno de temperaturas), detetor e registador de dados, como se representa na figura 2.4:

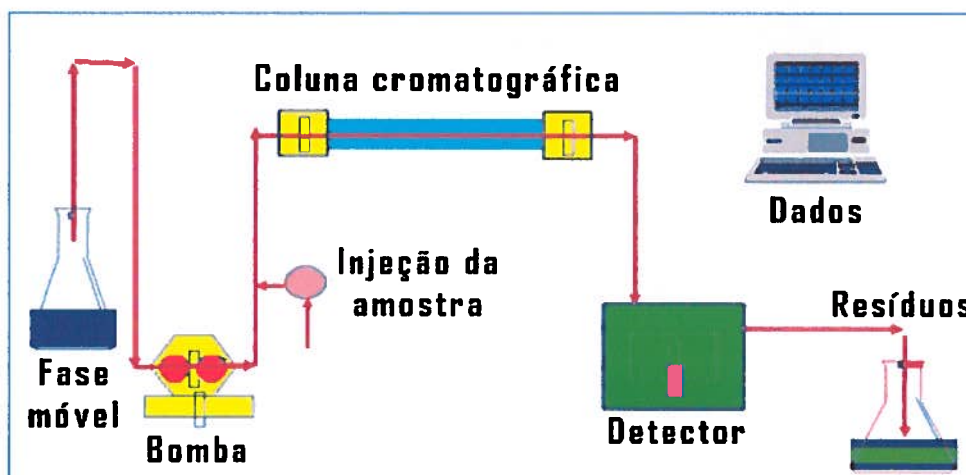


Figura 2.4: Esquema simplificado dos componentes de um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência [17].

### 2.4.3.1 - Bomba

As bombas utilizadas em CLAE impulsionam a fase móvel através de todo o sistema sob alta pressão com fluxos que vão de 0,01 até ao máximo de 5 mL, que devem ser constantes e reprodutíveis. Há bombas que possuem apenas um canal e outras de dois a quatro canais, cada um podendo operar com um solvente diferente e, conforme o caso, simultaneamente, permitindo misturas e alterações da composição da fase móvel, tanto no modo isocrático (fase móvel com composição constante ao longo de toda a análise) como no modo de gradiente (composição da fase móvel vai-se alterando gradualmente ao longo da análise)[15].

Os aspetos mais importantes para o sistema de bombeamento são:

- Pressão máxima de operação na faixa de 600 bars;
- Vazão contínua, sem pulsos (usando, por exemplo, amortecedor de pulsos);
- Intervalo de vazões entre 0,01 e 10 mL/min, para aplicações analíticas, e até 100 mL/min, para aplicações preparativas;
- Reprodutibilidade e constância da vazão de 1 %;
- Inércia química a solventes comuns;
- Pequeno volume bombeado (máximo de 0,5 mL) nos sistemas com bomba de pistão, para uso em eluição com gradiente e reciclagem;
- Volume interno pequeno [18].

Podem ser considerados basicamente dois tipos de bombas, as mecânicas e as pneumáticas. Vamos apenas considerar as bombas mecânicas, pois são as mais utilizadas em CLAE. Entre as bombas mecânicas existem dois tipos diferentes, recíprocas (pistão ou diafragma) e do tipo seringa. As bombas do tipo recíprocas consistem numa pequena câmara na qual o solvente é bombeado pelo deslocamento de um pistão controlado por um motor, que desloca fluxos de volume constante, porém de forma descontínua, ou seja, em pulsos (figura 2.5) [19].

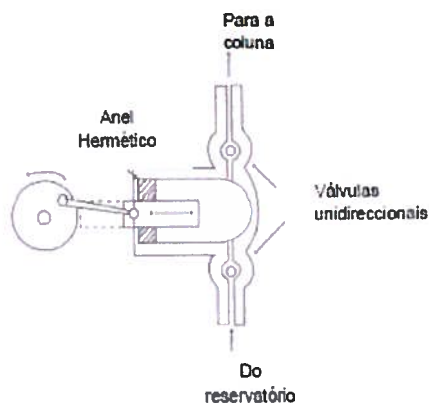


Figura 2.5: Bomba recíproca.

As bombas do tipo seringa são também chamadas de bombas de deslocamento contínuo (figura 2.6). Estas bombas são formadas por um pistão que se move por ação de um mecanismo de rosca, sustentado por um motor. O fluxo é contínuo e sem pulsações, porém tem capacidade total limitada, devendo parar para o enchimento após o fornecimento de uma quantidade relativamente baixa de solvente [19].

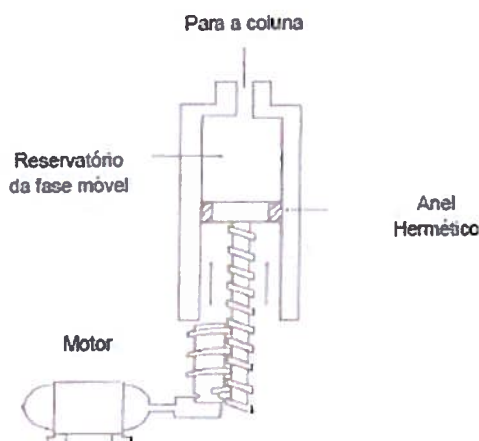


Figura 2.6: Bomba do tipo seringa.

### 2.4.3.2 - Injetor

A amostra após solubilização na fase móvel é introduzida no sistema cromatográfico através de um injetor ou amostrador automático. Este consiste num carrossel ou bandeja, capaz de acomodar diversos frascos contendo as amostras, podendo ser programado para injetar diversos volumes das mesmas, além de outras operações como diluições. O injetor precisa de uma válvula, que apresenta um sistema calibrado, com tubulações de volume preciso que são preenchidas com a solução a ser analisada e que é posteriormente transferida à coluna [15].

### 2.4.3.3 - Coluna

A coluna é a parte principal do sistema analítico, onde se dá a separação dos componentes presentes na amostra. É constituída em tubo de material inerte, com diâmetro interno uniforme, resistente a altas pressões. O enchimento geralmente é de sílica gel, ou de seus derivados orgânicos, ou ainda de copolímeros termo-rígidos e infusíveis, conforme o mecanismo de separação: partição, adsorção, troca iônica, exclusão por tamanho ou interações eletroquímicas.

Geralmente, o diâmetro interno das colunas para fins analíticos é ao redor de 3 a 5 mm e para colunas preparativas igual ou maior do que 10 mm. As colunas com micro diâmetro apresentam diâmetros internos entre 0,05 e 2 mm. O comprimento na maioria dos casos, fica entre 10 e 50 cm, com exceção da cromatografia por exclusão onde, às vezes, usam-se colunas de comprimento maior ou várias colunas ligadas umas nas outras.

A capacidade da coluna é determinada pelo seu comprimento, diâmetro e material de enchimento. As colunas são normalmente retas porque apresentam uma perda de eficiência quando são dobradas. Nos extremos da coluna coloca-se um disco de teflon ou metal poroso para evitar a perda do enchimento ou mudanças na sua compactação. É importante que este disco retenha as partículas do enchimento sem produzir um aumento muito grande na pressão. Nas colunas atuais é comum obter-se uma eficiência da ordem de 50000 pratos teóricos por metro de coluna, que é superior às eficiências normalmente obtidas em cromatografia gasosa. Deve ter-se em atenção que o diâmetro médio da fase estacionária, a sua natureza, diâmetro e comprimento da coluna são importantes na eficiência da separação, tempo de análise e consumo de fase móvel.

Em alguns sistemas, há ainda um forno que permite o aquecimento da coluna, com o objetivo de aumentar a eficiência da separação, mas evita trabalhar-se acima dos 60 °C devido à volatilidade dos solventes da fase móvel e também porque aumenta o potencial de degradação da fase estacionária devido ao calor [18].

Na utilização das colunas de partículas microporosas são necessárias algumas precauções. Em amostras muito sujas convém utilizar uma pré-coluna. A pré-coluna é uma coluna pequena com o mesmo enchimento ou enchimento similar ao da camada porosa usada na coluna, que se coloca entre o injetor e a coluna. As pré-colunas com esta finalidade geralmente são de 2 a 5 cm de comprimento com o mesmo diâmetro interno da própria coluna, para que apresentem as mesmas características de separação. Os solventes devem ter um alto grau de pureza para evitar a contaminação da coluna. Um outro cuidado importante é o de que os solventes devem ser filtrados, em filtros de 0,2 µm, para retirar partículas sólidas, que podem riscar o pistão ou a válvula injetora ou mesmo entupir os tubos do sistema. Solventes halogenados podem conter traços de ácido clorídrico, ácido bromídrico, etc., que podem reagir com o aço inoxidável da coluna e outras partes do sistema. Dependendo da natureza potencialmente corrosiva de cada solvente, eles podem também trazer problemas para a coluna, com a solubilização de iões metálicos [15].

A escolha da coluna é feita em função da sua capacidade, que é determinada pelas suas dimensões, material de empacotamento, comprimento e diâmetro interno. Dependendo do diâmetro interno as colunas podem ser classificadas de diferentes formas, como descreve a tabela 2.6:

Tabela 2.6: Classificação das colunas de separação [19].

<i>Propriedade</i>	<i>Comprimento (cm)</i>	<i>Diâmetro interno (mm)</i>	<i>Vazão (<math>\mu\text{Lmin}^{-1}</math>)</i>	<i>Tamanho da partícula (<math>\mu\text{m}</math>)</i>
Rápidas	3-10	2-6	1000-5000	3
Convencional ou analítica	5-30	2-6	1000-3000	3; 5; 10
Small bore ou microbore	10-100	1-2	5-200	1; 3; 5
Capilar recheada	20-200	0,1-0,5	0,1-20	1; 3
Capilar semipermeável	10-10000	0,02-0,1	0,1-2	1; 3
Capilar aberto	100-10000	0,01-0,075	0,05-2	a)
Preparativa	>20	>10	>1000	>10

a) Filme líquido ligado nas paredes.

#### 2.4.3.4 - Detetor

O detetor mede de forma contínua alguma propriedade física ou físico-química da amostra, ou da solução que a contém, e envia um sinal para registo, proporcional à concentração do componente na amostra. Um bom detetor deve possuir alta sensibilidade e seletividade, linearidade, baixo limite de deteção e estabilidade frente a mudanças na composição da fase móvel e na temperatura. Existem vários detetores que se podem utilizar em CLAE. A tabela 2.7 resume algumas das propriedades dos detetores utilizados em CLAE [15]:

Tabela 2.7: Propriedades dos detetores usados em cromatografia líquida de alta eficiência.

Denominação	Detetor UV-VIS	Detetor de Índice de Refração	Detetor de Fluorescência	Detetor Eletroquímico
Princípio de operação	Absorvância de luz na faixa do UV-VIS	Mudanças no índice de refração da fase móvel	Emissão fluorescente após excitação com luz	Redução em potencial fixo
Tipo	Seletivo	Universal	Altamente seletivo	Seletivo
Quantidade mínima detetável (g/mL)	Fixo: $10^{-10}$ Variável: $10^{-9}$	$10^{-7}$	De $10^{-9}$ até $10^{-12}$	$10^{-12}$
Sensibilidade à temperatura	Baixa	Alta	Baixa	Média
Sensibilidade à vazão da fase móvel	Não	Não	Não	Sim
Útil com gradientes	Sim	Não	Sim	Não

Os detetores espectrofotométricos de UV-Visível são os mais utilizados em CLAE e o seu princípio de funcionamento envolve absorção da luz ultravioleta ou visível por parte da amostra quando sob ela incide radiação eletromagnética. Há os de comprimento de onda fixo, que operam em um único comprimento de onda e os de comprimento de onda variável, que permitem a escolha do comprimento de onda para cada análise, podendo emitir luz ultravioleta através de lâmpadas de deutério, ou ainda na região do visível, através de lâmpadas de tungstênio. Os detetores de comprimento de onda variável são de aplicação mais variada e sensível, mas também mais caros. A maioria dos detetores de comprimento de onda fixo, oferecidos no mercado, operam em um comprimento de onda de 254 nm e um de 280 nm, resultado da absorvância de luz em 254 nm e da emissão de luz em 280 nm por uma substância fosforescente. Em ótimas condições, pode atingir-se sensibilidades até 0,001 unidades de absorvância e, se o composto absorve intensamente na faixa de UV, é possível detetar quantidades de amostras da ordem de nanogramas ( $10^{-9}$ g). Quando se aplica gradiente na fase móvel e ela apresenta variação significativa de absorvância para o UV, é necessário utilizar a célula de referência para compensar esta variação. Se a fase móvel não absorve ou se a absorvância é constante, pode deixar-se a célula de referência vazia ou cheia com um dos componentes da fase móvel.

Os detetores espectrofotométricos de comprimento de onda variável UV-VIS, conseguem cobrir a faixa de 190-800 nm, através do monocromador que seleciona o comprimento de onda desejado, do feixe de luz emitido pelas lâmpadas de deutério ou tungstênio e oferecem várias vantagens sobre os instrumentos de comprimento de onda fixo:

- a) Apresenta alta absorvância para vários componentes devido à escolha de comprimento de onda e, conseqüentemente, tem maior sensibilidade;
- b) Permite maior seletividade, desde que um determinado comprimento de onda possa ser escolhido, onde o soluto de interesse absorva bastante e outros não;
- c) Promove eficiência em eluição por gradiente através da habilidade de selecionar um comprimento de onda onde os componentes da fase móvel não apresentam uma variação de absorvância para diferentes concentrações;
- d) Permite obter o espectro de absorvância de cada componente em separado após parar a vazão da fase móvel à coluna [15].

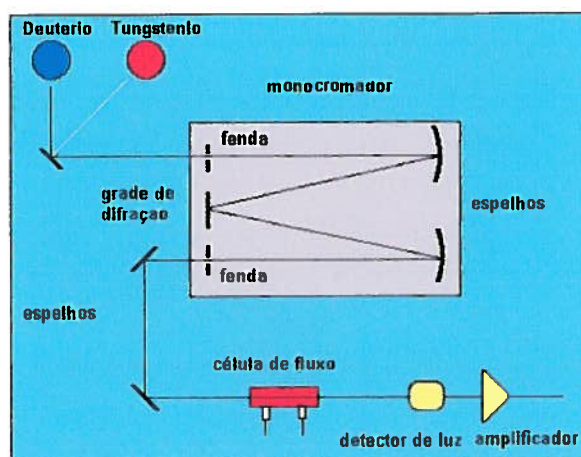


Figura 2.7: Esquema de um detector UV-Visível [15].

#### 2.4.3.5 - Registador de dados

Os dados obtidos pelos detectores, podem ser registados e/ou tratados através de um registador, um integrador ou um microcomputador. O integrador fornece o tempo de retenção de cada pico, a área de cada um e a área total de todos eles. Para aumentar a versatilidade, exatidão e precisão da cromatografia líquida de alta eficiência utilizam-se microcomputadores, que além de processarem os dados obtidos pelo detector, armazenando-os, podem controlar a composição da fase móvel, a vazão que sai da bomba, a injeção da amostra, a temperatura da coluna, podendo diagnosticar possíveis problemas [18].

#### 2.4.4 - Reação pós-coluna

A adição de uma reagente pós-coluna, isto é, depois da coluna, portanto após a separação cromatográfica, é uma técnica utilizada em casos específicos, normalmente com o objetivo de baixar os limites de detecção do método. Na figura 2.8 está representado um esquema de CLAE com módulo de reação pós-coluna. Ao sistema de CLAE típico é acoplado um módulo de reação pós-coluna constituído por uma bomba de derivatização e um coil aquecido, onde irá ocorrer a reação.

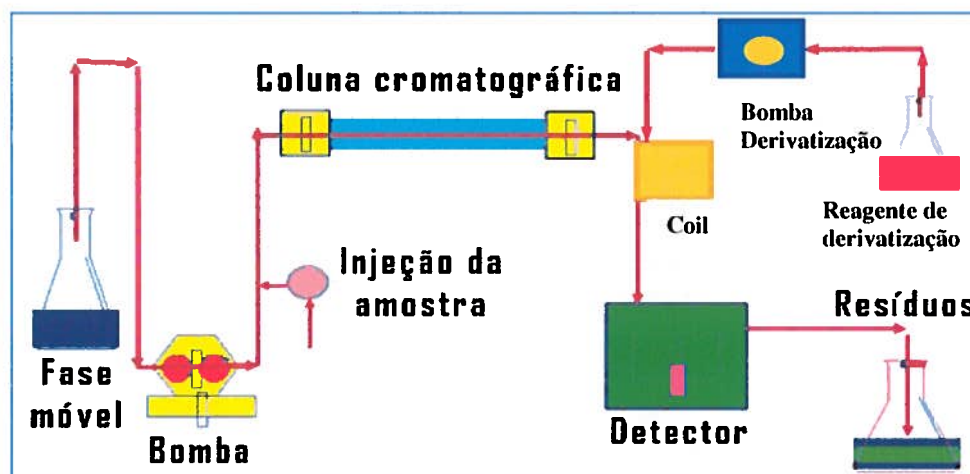


Figura 2.8: Sistema de CLAE com módulo de reação pós-coluna [17].

No nosso caso o reagente pós coluna utilizado é a o-dianisidine (figura 2.9), um reagente que conduz à formação de um complexo colorido estável, que absorve intensamente a 450 nm.

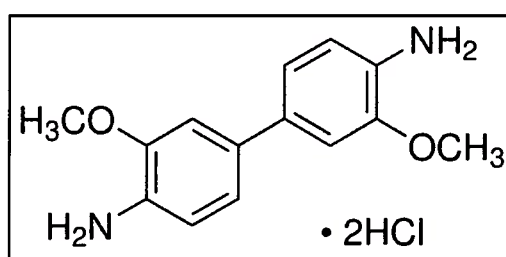


Figura 2.9: Estrutura da o-dianisidine [20].

## 2.5 - Validação de Métodos Internos de Ensaio

“A primeira e trivial razão da existência de um laboratório químico é a necessidade de obter resultados de análises químicas. No entanto, esta missão só será satisfatoriamente cumprida se os resultados produzidos tiverem a qualidade adequada ao uso que lhes vai ser dado” [3].

Em virtude da exigência para exprimir resultados de ensaios e análises de uma forma consistente ser cada vez maior, verifica-se uma crescente necessidade de obter dados analíticos comparáveis, que não apresentem qualquer dúvida razoável com respeito à sua exatidão e que possuam uma precisão adequada para a finalidade a que se destinam. O primeiro passo para a obtenção de resultados analíticos confiáveis está na validação do método de ensaio escolhido. Um método de ensaio é um processo que envolve manipulações suscetíveis de acumular erros (sistemáticos e/ou aleatórios), podendo assim, em algumas situações,

alterar de forma significativa o valor do resultado final. Um método interno é por definição um método de ensaio adaptado ou modificado, cujo conteúdo técnico deriva de Normas (nacionais ou internacionais), mas que não as segue na íntegra [3].

É fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos para demonstrar, através de validação, que os métodos de ensaio que executam conduzem a resultados satisfatórios. Se um método existente for modificado para atender aos requisitos específicos, ou um método totalmente novo for desenvolvido, o laboratório deve assegurar que as características de desempenho do método atendem aos requisitos para as operações analíticas desejadas.

Uma validação deve ser um processo contínuo revelando-se normalmente bastante moroso, porque requer não só uma quantidade considerável de análises (consumindo tempo e reagentes no laboratório), como também implica um elaborado processo de tratamento de dados, obrigando a um tratamento estatístico bastante rigoroso [21, 22].

Um método de ensaio químico, nas condições em que é praticado, tem de ter as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida. Quando se pretende avaliar um método interno de ensaio a entidade terá de efetuar a sua descrição, caracterização e incluir todos os registos obtidos. Avaliando o grau de exigibilidade requerido para o método interno, será necessário realizar alguns estudos de validação antes de o colocar em rotina, durante a sua implementação ou sempre que ocorra uma alteração relevante do mesmo [3]. A figura 2.10 exemplifica, de forma sistemática, o processo e metodologias a adotar até à validação de um método.

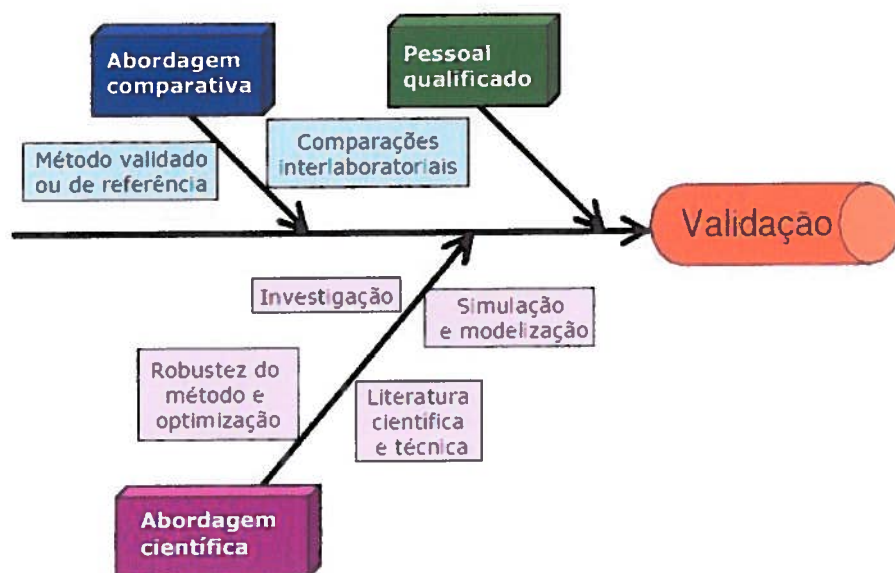


Figura 2.10: Esquema com a abordagem de validação de um método [19].

Os requisitos mínimos para a validação de métodos internos de ensaio dependem do tipo de método em causa e compreendem o estudo e conhecimento da gama de trabalho/linearidade, limiares analíticos (deteção/quantificação), sensibilidade, precisão e

exatidão. Cabe ao laboratório analisar quais os parâmetros a incluir no seu plano de validação, perante o tipo de metodologia em questão. O processo de validação envolve o estudo de parâmetros por avaliação direta e por avaliação indireta e deverá pelo menos abranger as partes ou alterações cuja validação não tenha sido feita por um organismo reconhecido [3].

## 2.5.1 - Avaliação indireta

Este tipo de validação é efetuado por determinação e evidência dos seus parâmetros característicos.

### 2.5.1.1 - Especificidade/ Seletividade

Seletividade é a capacidade de um método identificar e distinguir um analito em particular, numa mistura complexa, sem interferência dos outros componentes. Esta característica é essencialmente função do princípio de medida utilizado, mas depende, no entanto, do tipo de composto a analisar.

Diz-se que um método é específico quando se pretende discriminar o analito relativamente a outras substâncias, eventualmente presentes na amostra a analisar, ou seja, quando oferece garantias que a grandeza medida provém apenas do analito. Deste modo, torna-se necessário averiguar a possível interferência de outras substâncias presentes na amostra, utilizando para o efeito uma amostra complexa (multi-componente).

Para avaliar as interferências poder-se-á realizar um teste de recuperação, utilizando uma série de amostras, com a mesma matriz, em que apenas varia a concentração do analito em proporções bem conhecidas e ao longo de toda a gama de trabalho. Um método analítico pode ser considerado aplicável (específico e seletivo) quando na prática, e após a realização de testes de recuperação, se verificar que as percentagens de recuperação são próximas de 100 %.

O êxito das percentagens de recuperação depende do tipo de metodologia praticada, isto é, se para alguns métodos se podem admitir intervalos de recuperação mais alargados, devido às próprias características dos mesmos, para outros não poderão ser tolerados grandes intervalos. Cabe ao laboratório definir critérios de aceitação relativos às percentagens de recuperação conseguidas, baseadas em dados e factos credíveis [8]. Um intervalo considerado aceitável na maior parte dos casos é de 80 a 120%.

A percentagem de recuperação pode ser calculada pelas expressões 2.1 e 2.2:

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{\text{massa (amostra+padrão)} - \text{massa (amostra)}}{\text{massa (padrão)}} \times 100 \quad (2.1)$$

ou

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{\text{concentração (amostra+padrão)} - \text{concentração (amostra)}}{\text{concentração (padrão)}} \times 100 \quad (2.2)$$

Qualquer valor obtido compreendido no intervalo mencionado fornece a informação de que, tanto o procedimento, quanto a matriz, não influencia de modo significativo na deteção

do analito, demonstrando que o método é capaz de identificar todo o analito presente na amostra [3].

### 2.5.1.2 - Quantificação

O analista deve apoiar-se no cálculo de vários parâmetros, entre os quais se destacam as curvas de calibração, os limiares analíticos do método de ensaio e a sensibilidade.

Em análise quantitativa, a calibração indica um processo pelo qual a resposta de um sistema de medida se relaciona com uma concentração ou uma quantidade de substância conhecida. Por preparação de uma série de soluções padrão de concentração conhecida do analito a determinar, e pela medição do sinal correspondente no equipamento analítico nas mesmas condições das amostras a analisar, estabelece-se um gráfico de calibração, sinal do equipamento em função da concentração, e determina-se a concentração do analito nas amostras por interpolação.

É desejável que a calibração analítica seja efetuada aquando da análise, devendo existir critérios para aceitação das curvas de calibração relativos à linearidade e à estabilidade entre calibrações, definidos internamente. Quando não é efetuada a curva de calibração diária, para cada série de amostras, caberá ao laboratório definir um procedimento para verificação da validade da curva utilizada, face a critérios de aceitação de desvios. Os padrões de calibração devem distribuir-se equitativamente pela gama de trabalho. É necessário também ter em atenção o branco de calibração (solução com todos os reagentes, com exceção do analito a analisar) que é muitas vezes diferente de zero e deve ser incluído na curva de calibração, quando aplicável.

No caso de se usar o método dos mínimos quadrados para a regressão linear, o eixo vertical (eixo y) representa sempre a resposta instrumental do equipamento, e o eixo horizontal (eixo x) representa sempre as concentrações dos padrões, uma vez que se assume que os erros associados aos valores de x são desprezáveis face aos de y. A forma algébrica da equação de uma reta é dada pela expressão 2.3:

$$y = a + b x \quad (2.3)$$

onde a representa a ordenada na origem e b o declive da reta.

No caso do equipamento/software efetuar os cálculos de outro modo, o laboratório deve evidenciar em que condições se obtêm resultados compatíveis. O cálculo do coeficiente de correlação pode ser usado como um dos parâmetros a avaliar numa calibração analítica. Em análise química as curvas de calibração, dependendo do método analítico e dos critérios de aceitação internos estabelecidos pelo laboratório, devem ter valores de coeficientes de correlação superiores a 0,995 [3].

## Curvas de calibração

Quando se utiliza uma metodologia que envolve o traçado de uma curva de calibração, a gama de trabalho pode ser avaliada pelo teste de homogeneidade de variâncias. Recomenda-se o uso da ISO 8466-1 para modelos lineares e a norma ISO 8466-2 para modelos polinomiais de 2º grau. Vamos abordar a avaliação da gama de trabalho para métodos que utilizem modelos de calibração lineares, dado serem os mais frequentes. De acordo com a norma ISO 8466-1 são recomendados dez pontos de calibração, não devendo ser em número inferior a cinco, distribuindo-se de igual modo na gama de concentrações. O primeiro e o último padrão são analisados em dez réplicas independentes. Utilizamos o teste de homogeneidade de variâncias para determinar as variâncias associadas ao primeiro e último padrão ( $S^2_1$  e  $S^2_{10}$ ) [3]:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (2.4)$$

sendo:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i} \quad (2.5)$$

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

sendo:  $n_i$  = número do padrão (neste caso  $i$  vai de 1 a 10);

$j$  = número de repetição efetuadas para cada padrão;

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

$$a) \quad PG = \frac{S_{10}^2}{S_1^2} \quad (2.6)$$

$$b) \quad PG = \frac{S_1^2}{S_{10}^2} \quad (2.7)$$

sendo:

a) quando  $S_{10}^2 > S_1^2$

b) quando  $S_1^2 > S_{10}^2$

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

- se  $PG \leq F$ : diferenças de variâncias não são significativas e a gama de trabalho está bem ajustada.

- se  $PG > F$ : diferenças de variâncias são significativas e a gama de trabalho deve ser reduzida até que a diferença entre as variâncias relativas ao primeiro e último padrão permitam obter  $PG \leq F$  [3].

## Linearidade

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 e os respectivos desvios-padrão residuais,  $S_{y/x}$  e  $S_y$ , das funções de calibração linear e não linear, respetivamente:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + b \cdot x_i)]^2}{N-2}} \quad (2.8)$$

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-3}} \text{ onde } \hat{y}_i = a + b \cdot x_i + c \cdot x_i^2 \quad (2.9)$$

em que:

$x_i$  = concentração da amostra padrão;

$y_i$  = variável de resposta para uma concentração  $x_i$ ;

$\hat{y}_i$  = variável de resposta para o padrão de concentração  $x_i$  calculado a partir da função de calibração;

$N$  = é o número de padrões de calibração.

A variância dos valores determinados a partir dos valores das soluções padrão selecionados, devem ser homogêneos e independentes da concentração.

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

$$DS^2 = (N - 2) \cdot S_{y/x}^2 - (N - 3) \cdot S_y^2 \quad (2.10)$$

em que  $N$  é o número de padrões de calibração.

Calcula-se o valor teste,  $PG$ :

$$PG = \frac{DS^2}{S_y^2} \quad (2.11)$$

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 não é linear.

No caso de  $PG > F$ , deve avaliar-se a possibilidade de reduzir a gama de trabalho de modo a que a função de calibração seja linear. Para avaliação da linearidade poder-se-á também recorrer a uma representação gráfica da função juntamente com o cálculo e análise do coeficiente de correlação. No entanto, é necessário algum cuidado na interpretação deste teste de linearidade pois os coeficientes de correlação são bons indicadores de correlação, mas não necessariamente de linearidade [3].

### 2.5.1.3 - Limite de deteção e limite de quantificação

O limite de deteção (LD) é o teor mínimo medido, a partir do qual é possível detetar a presença do analito com uma certeza estatística razoável. Este limiar analítico corresponde à mais pequena quantidade de substância a analisar que pode ser detetada numa amostra, mas não necessariamente quantificada como valor exato. Em termos qualitativos, o conceito de limite de deteção corresponde à concentração mínima que é possível distinguir do branco, ou seja, de uma amostra que contém a mesma matriz mas não contém o analito

O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor concentração medida a partir da qual é possível a quantificação do analito, com uma determinada exatidão e precisão. Este limiar, após ter sido determinado, deve ser testado para averiguar se a exatidão e precisão é satisfatória. Este teste pode ser realizado através da passagem, em condições de precisão intermédia, de uma série de padrões internos, cuja concentração é próxima ou igual ao limiar de quantificação. Segundo as recomendações da IUPAC, o coeficiente de variação (desvio padrão a dividir pela média dos valores encontrados) para estes padrões não deve exceder 10%.

O intervalo entre o LD e o LQ deve ser entendido como uma zona de deteção semi-quantitativa e não quantitativa, pelo que não se devem reportar valores numéricos neste intervalo. O LQ deve usar-se como o início da zona em que se reportam os valores numéricos.

Em termos de metodologia de cálculo, são várias as formas de quantificar os limiares analíticos, dependendo da utilização da razão sinal/ruído instrumental, de brancos ou de padrões vestigiais [3]:

- a) Determinação experimental dos limiares analíticos a partir da razão sinal/ruído instrumental:

$$LD = \frac{y_0 + 3,3S_{y_0}}{\text{declive}} \quad (2.12)$$

$$LQ = \frac{y_0 + 10S_{y_0}}{\text{declive}} \quad (2.13)$$

Onde  $y_0$  é o valor médio do sinal (ruído) e  $S_{y_0}$  é o desvio padrão do sinal (ruído) [3].

- b) Determinação experimental a partir de brancos (i) ou padrões de concentração vestigial (ii) do analito a determinar. Os brancos ou os padrões vestigiais devem ser independentes (analisados em dias diferentes, por diversos operadores e condições de rotina diferentes) [3].

- i) Determinação experimental a partir de brancos:

$$LD = x_0 + 3,3S_{y_0} \quad (2.14)$$

$$LQ = x_0 + 10S_{y_0} \quad (2.15)$$

Onde  $x_0$  é o valor médio do branco e  $S_{y_0}$  é o desvio padrão do sinal do branco.

- ii) Determinação experimental a partir de padrões vestigiais:

$$LD = 3,3S_{y_0} \quad (2.16)$$

$$LQ = 10S_{y_0} \quad (2.17)$$

Onde  $S_{y_0}$  é o desvio padrão da série de padrões vestigiais.

Neste caso, adota-se como estimativa do limite de quantificação a concentração do padrão vestigial utilizada, desde que a exatidão e a precisão revelem níveis aceitáveis (por exemplo, inferiores ou iguais a 10 %) [3].

- c) Teoricamente por intermédio da estatística de mínimos quadráticos:

$$LD = \frac{3,3S_{y/x}}{\text{declive}} \quad (2.18)$$

$$LQ = \frac{10S_{y/x}}{\text{declive}} \quad (2.19)$$

Onde  $S_{y/x}$  é o desvio padrão residual da calibração analítica linear [3].

#### 2.5.1.4- Sensibilidade

A sensibilidade é definida como o quociente entre o acréscimo do valor lido ( $\Delta L$ ) e a variação da concentração ( $\Delta C$ ) correspondente aquele acréscimo:

$$\text{Sensibilidade} = \frac{\Delta L}{\Delta C} \quad (2.20)$$

Esta característica avalia a capacidade de um método (ou equipamento) para distinguir pequenas diferenças de concentração de um analito. A sensibilidade é assim definida como sendo a derivada de primeira ordem da curva de calibração nessa zona de concentração. Se a curva de calibração for definida por um modelo linear, a sensibilidade será constante ao longo de toda a gama de trabalho e igual ao declive dessa curva de calibração.

A sensibilidade tem interesse no seu aspeto relativo, isto é, quando se pretende averiguar a evolução desta grandeza ao longo do tempo, quando se compara a sensibilidade de vários métodos analíticos baseados em modelos lineares para um mesmo analito e quando se compara a sensibilidade para vários analitos [3].

### 2.5.1.5 - Precisão

A precisão é um termo geral que avalia a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos sobre uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. No entanto, importa salientar que será mais realista o estudo sobre amostras no sentido de minimizar efeitos de matriz.

Existem duas medidas para avaliar esta dispersão, designadas por repetibilidade e reprodutibilidade. Entre estas duas medidas extremas de precisão existe uma situação intermédia que se designa por precisão intermédia ou variabilidade intralaboratorial. De um modo geral, a precisão varia com a gama de concentrações [3].

### Repetibilidade

A repetibilidade exprime a precisão de um método de ensaio efetuado em condições idênticas, isto é, refere-se a ensaios efetuados sobre uma mesma amostra, em condições tão estáveis quanto possível, tais como: o mesmo laboratório, o mesmo analista, o mesmo equipamento, o mesmo tipo de reagentes e 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. Na prática, aceitam-se os resultados de duas determinações efetuadas em condições de repetibilidade se  $|X_i - X_{i-1}| \leq r$ .

A repetibilidade pode ser determinada através de um ensaio interlaboratorial ou a partir de ensaios efetuados pelo próprio laboratório. Efetua-se uma série de medições ( $n \geq 10$ ) numa mesma amostra ou padrões, em condições de repetibilidade. Caso se justifique, este procedimento é repetido sobre uma série de amostras, em vários níveis de concentrações cobrindo todo o domínio de aplicação do método. O cálculo é efetuado separadamente para cada nível de concentração,  $i$ , a partir dos resultados obtidos e eliminando os valores aberrantes [3, 22].

### Reprodutibilidade

A reprodutibilidade refere-se à precisão de um método efetuado em condições de ensaio diferentes, utilizando o mesmo método de ensaio, sobre uma mesma amostra, mas

variando as condições de medição, tais como: diferentes laboratórios, diferentes operadores, diferentes equipamentos e/ ou épocas diferentes.

O limite de reprodutibilidade (R) é o valor abaixo do qual se deve situar, com uma probabilidade específica (normalmente 95 %), a diferença absoluta entre dois resultados de ensaio, obtidos nas condições acima referidas.

A reprodutibilidade de um método de análise é obtida a partir de ensaios interlaboratoriais. É enviada uma série de amostras aos n laboratórios participantes, os quais realizam ensaios sobre uma mesma amostra [3, 22].

### **Precisão intermédia**

A precisão intermédia refere-se à precisão avaliada, sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes, mas definindo exatamente quais as condições a variar (uma ou mais), tais como: diferentes analistas, diferentes equipamentos, diferentes épocas e com ou sem verificação da calibração. Esta medida da precisão é reconhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados num laboratório e, como tal, mais aconselhável.

Para determinar a precisão intermédia de um método, efetuam-se n medições em replicado, duplicado ou em ensaio único, sobre a mesma amostra, nas condições pré-definidas, pois existem vários métodos de estudar este tipo de precisão. Quando aplicável, este procedimento é repetido sobre outras amostras, abrangendo outras gamas de concentração. Na maioria dos casos, o valor da precisão intermédia é função da gama de concentração do ensaio e o seu cálculo é efetuado, preferencialmente, a partir dos resultados obtidos, após eliminação dos resultados aberrantes.

Dependendo do ensaio e do tipo de aplicação do estudo da precisão intermédia, existem vários métodos para determinação e controlo deste parâmetro de qualidade, nomeadamente, cartas de controlo de amplitudes que podem ser aplicadas, entre outras, no caso dos duplicados de amostras e dos padrões estáveis ao longo do tempo [3].

#### **2.5.1.6 - Robustez**

A robustez de um método de ensaio mede a sensibilidade que este apresenta face a pequenas variações. Um método diz-se robusto se se revelar insensível a pequenas variações que possam ocorrer quando este está a ser executado.

Para determinar a robustez de um método de ensaio, pode recorrer-se ao teste de YOUNDEN. Trata-se de um teste simples, que permite não só avaliar a robustez do método, como também seriar a influência de cada uma das variações nos resultados finais, indicando qual o tipo de influência (por excesso ou por defeito) de cada uma dessas variações. Convém salientar que quanto maior for a robustez de um método, maior será a confiança relativamente à sua precisão. Este teste baseia-se na realização de um determinado número de ensaios de uma amostra (normalmente até oito, pois acima deste número a análise da robustez torna-se difícil), realizados segundo um plano de controlo de fatores (até ao máximo de sete),

suscetíveis de influenciarem o processo. Os ensaios devem ser realizados em replicados, de forma a não causar interpretações erradas. Chama-se fatores aos parâmetros cujos efeitos de flutuação se pretendem quantificar através dos resultados dos ensaios. Assim é avaliado o efeito de cada fator em estudo, através da análise dos resultados experimentais.

Em alternativa a este estudo podemos testar o método em condições de precisão intermédia, isto é, fazendo variar as condições operatórias dentro do laboratório, tal como o definido em 2.5.1.5.3, ao longo de um elevado número de dias, obtendo um número significativo de resultados. Em seguida, deverá ser elaborada uma análise detalhada e cuidada dos resultados em termos de precisão do método [3].

## 2.5.2 - Avaliação direta

Este tipo de avaliação visa conhecer essencialmente a exatidão dos métodos de ensaio. A exatidão é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceite como convencionalmente verdadeiro.

O termo exatidão, quando aplicado a uma série de resultados de ensaio, implica uma combinação de componentes de erros aleatórios e componentes de erros sistemáticos. A avaliação da exatidão faz-se normalmente através da análise de Materiais de Referência Certificados (MRC), da participação em Ensaio Interlaboratoriais e através de testes comparativos [3, 22].

### 2.5.2.1 - Materiais de referência certificados

Sempre que possível, devem ser usados Materiais de Referência Certificados no processo de validação de um método de ensaio, dado que estes materiais constituem uma excelente ferramenta no Controlo Externo da Qualidade de uma análise química.

Um MRC possui um valor de concentração (ou outra grandeza) para cada parâmetro e uma incerteza associada. O valor dessa grandeza foi certificado por um processo tecnicamente válido, sendo acompanhado ou rastreável a um certificado ou outro documento produzido pela entidade certificadora. A aquisição de um MRC é feita a um organismo fornecedor reconhecido e credível, como por exemplo, o NIST- *National Institute of Standards and Technology*, dos Estados Unidos da América.

O valor obtido na análise de um MRC deve ser comparado com o valor certificado, determinando-se o erro e a exatidão da análise. Um dos processos de avaliação dos resultados obtidos por meio da análise de um MRC, é através do cálculo do erro relativo ( $E_r$ ) expresso em percentagem (%) que é calculado pela expressão 2.21:

$$E_r = \frac{(X_{lab} - X_v)}{X_v} \times 100 \quad (2.21)$$

em que:

$X_{lab}$  = valor obtido experimentalmente (ou a média aritmética de valores obtidos);

$X_v$  = valor aceite como verdadeiro, ou seja, o valor certificado do MRC.

O erro relativo exprime a componente de erros sistemáticos. Cabe ao laboratório definir qual o seu grau de exigência em termos de exatidão do método em estudo, o qual deve assentar sempre que possível em dados bibliográficos, ou na ausência de tais dados, em critérios de bom senso. O desempenho obtido na análise de um MRC não deve ser extrapolado para amostras com matrizes diferentes, permitindo-nos obter apenas nestes casos uma evidência mínima do domínio da técnica analítica [3, 22] .

A periodicidade da análise do MRC deve ser estipulada em função da frequência de análises efetuadas, de estas serem de rotina ou de carácter pontual, do grau de conhecimento das amostras, da complexidade das técnicas e do grau de confiança exigido para o laboratório [22].

### 2.5.2.2 - Ensaio interlaboratoriais

Define-se por ensaio interlaboratorial a organização, realização e avaliação de ensaios no mesmo (ou similar) item ou material, por dois ou mais laboratórios, de acordo com condições pré-determinadas. Por razões estatísticas, é aconselhável que o número de participantes seja próximo ou superior a dez.

Quando um laboratório pretenda avaliar a exatidão dos resultados de um método de ensaio, pode recorrer à participação num ensaio de comparação interlaboratorial, que se destina a avaliar o desempenho dos laboratórios participantes. Os resultados obtidos pelo laboratório nos ensaios interlaboratoriais devem ser objeto de uma análise cuidada, de que resulta um plano de ações corretivas.

Existem diversos tipos de ensaios interlaboratoriais, consoante os objetivos a que se destinam, nomeadamente ensaios interlaboratoriais de aptidão (destinam-se a avaliar o desempenho dos laboratórios participantes, funcionando nalguns países como uma condição para a acreditação do laboratório) e ensaios interlaboratoriais de normalização (destinam-se a estudar as características de um método de análise, nomeadamente a sua reprodutibilidade e repetibilidade).

A avaliação do desempenho do laboratório participante é feita pela entidade organizadora através do cálculo do “Z-score”, pela expressão 2.22:

$$Z = \frac{(X_{lab} - X_v)}{s} \quad (2.22)$$

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 [18].

A avaliação pode ser feita de acordo com a seguinte escala de pontuação:

$|Z| \leq 2$ : Satisfatório

$2 < |Z| \leq 3$ : Questionável

$|Z| > 3$ : Incorreto

Se bem que idealmente o laboratório deverá ter “Z-scores” inferiores a 2, na prática tal nem sempre sucede. Nestes casos, o que deve fazer é elaborar um plano de ações corretivas que deve incluir as seguintes ações: procurar as causas explicativas do sucedido, corrigi-las e reavaliar-se para confirmar a sua efetiva eliminação e tentar detetar se outros resultados terão sido afetados, e em caso afirmativo, tomar as medidas adequadas (incluindo a repetição das análises quanto possível).

Caso o laboratório calcule a incerteza do seu resultado ( $U_{lab}$ ), o valor de  $X_v$  deve estar dentro do intervalo de incerteza de  $X_{lab}$ . É geralmente empregue o conceito de erro normalizado ( $E_n$ ) para avaliar a avaliação do desempenho:

$$E_n = \frac{X_{lab} - X_v}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (2.23)$$

em que:

$X_{lab}$  = valor obtido pelo laboratório;

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

$U_{lab}$  = incerteza do resultado calculada pelo laboratório;

$U_{ref}$  = incerteza associada ao valor verdadeiro.

Se  $|E_n| \leq 1$ , então  $U_{lab}$  está bem estimada [3].

### 2.5.2.3 - Testes comparativos

Um outro contributo importante na validação de um método interno consiste na comparação dos resultados obtidos a partir do método a validar com os obtidos através de um método tomado como referência. O objetivo principal deste tipo de comparação é o estudo da proximidade dos resultados obtidos pelos dois métodos de ensaio, ou seja, a avaliação da exatidão do método interno relativamente ao de referência. Na prática, efetuam-se análises em replicado, utilizando os dois métodos de ensaio em separado sobre as mesmas amostras. Este estudo pode ser realizado numa gama restrita de concentrações ou em toda a gama de concentrações em que se pretende validar o método.

Existem várias técnicas para comparação de resultados obtidos através de dois métodos de ensaio, nomeadamente, teste t das médias, teste t das diferenças (amostras emparelhadas) e teste da regressão linear.

### Teste t das médias

Este teste aplica-se quando se pretende comparar dois métodos através da realização de ensaios sobre uma mesma amostra. Não é exigido que o número de amostras ensaiadas seja igual para ambos os métodos, dado que o estudo da proximidade dos resultados obtidos pelas duas metodologias é feito em torno da média de valores.

Com este teste conclui-se que os resultados provenientes dos dois métodos não apresentam desvios significativos se o  $t_{\text{exp}}$  (determinado experimentalmente) for menor ou igual ao  $t_{\text{tab}}$  (valor tabelado), para um determinado nível de confiança.

Este teste pressupõe uma análise de variâncias prévia (teste F), de modo a verificar se existem diferenças significativas entre as variâncias dos resultados obtidos pelos dois métodos. Caso se verifique que não existem diferenças significativas entre as variância ( $F_{\text{exp}} < F_{\text{tab}}$ ), o  $t_{\text{exp}}$  pode ser determinado através da expressão 2.24:

$$t_{\text{exp}} = \frac{|X_{m1} - X_{m2}|}{S \times \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}} \quad (2.24)$$

Onde  $X_{m1}$  e  $X_{m2}$  representam os valores médios dos resultados obtidos, respetivamente pelo método normalizado e pelo método proposto;  $n_1$  e  $n_2$  representam o número de amostras ensaiadas pelos métodos em questão.  $S$  representa o desvio padrão que é dado pela expressão 2.25:

$$S^2 = \frac{\{(n_1 - 1) \times S_1^2 + (n_2 - 1) \times S_2^2\}}{GL} \quad (2.25)$$

$S_1^2$  e  $S_2^2$  representam, respetivamente as variâncias obtidas para o método normalizado e para o método proposto.  $GL$  representa os graus de liberdade que são dados por:  $GL = n_1 + n_2 - 2$ . Caso se verifique que existem diferenças significativas entre as variância ( $F_{\text{exp}} > F_{\text{tab}}$ ), o  $t_{\text{exp}}$  pode ser determinado através da expressão 2.26:

$$t_{\text{exp}} = \frac{|X_{m1} - X_{m2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)}} \quad (2.26)$$

sendo o número de graus de liberdade é dado pela expressão 2.27:

$$GL = \left\{ \frac{\left[ \left( \frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2} \right)^2 \right]}{\left[ \left( \frac{S_1^2}{n_1} \right)^2 \frac{1}{n_1 + 1} + \left( \frac{S_2^2}{n_2} \right)^2 \frac{1}{n_2 + 1} \right]} \right\} - 2 \quad (2.27)$$

Desta forma avalia-se a exatidão das metodologias (erros sistemáticos), como também a concordância entre os resultados obtidos por dois métodos de ensaio aplicados sobre uma mesma amostra ou num conjunto de amostras iguais [3].

### Teste t das diferenças (amostras emparelhadas)

Este teste aplica-se quando se pretende comparar dois métodos sobre amostras iguais ou similares na mesma gama de concentração, pois assenta no pressuposto que quaisquer erros aleatórios e/ou sistemáticos são independentes da concentração. Este método baseia-se nas diferenças obtidas pela amostra analisada pelos dois métodos e tal como no método anterior pressupõe a comparação entre o  $t_{exp}$  (determinado experimentalmente) e um valor de  $t_{tab}$  (valor tabelado). Com este teste conclui-se que os resultados provenientes dos dois métodos não apresentam desvios significativos se o  $t_{exp}$  (determinado experimentalmente) for menor ou igual ao  $t_{tab}$  (valor tabelado), para um determinado nível de confiança

Na prática são recolhidos os resultados dos ensaios obtidos pelos dois métodos, calculadas as diferenças entre os resultados emparelhados, calcula-se a média aritmética destas diferenças e calcula-se o  $t_{exp}$  através da expressão 2.28:

$$t_{exp} = \frac{D_m}{S_m} \times \sqrt{N} \quad (2.28)$$

em que: N = número de amostras ensaiadas pelos dois métodos;

$D_m$  = média aritmética das diferenças ( $D_i$ );

$D_i$  = diferença entre os valores obtidos pelos dois métodos para a mesma amostra;

$S_m$  = desvio padrão associado à média das diferenças ( $D_i$ ).

O valor de  $t_{exp}$  é comparado com o valor tabelado para um determinado grau de confiança e (N-1) graus de liberdade.

Os resultados provenientes dos dois métodos não apresentam desvios significativos se o  $t_{exp}$  (em valor absoluto) for inferior ou igual ao  $t_{tab}$  [3].

### Teste de regressão linear entre dois métodos de ensaio

O teste de regressão linear entre dois métodos de ensaio é normalmente utilizado quando se pretende validar um método na globalidade da sua gama de trabalho. Analisam-se uma série de pelo menos dez amostras de modo a cobrir toda a gama de trabalho que se pretende validar.

A concordância entre os resultados obtidos pelos dois métodos diferentes é avaliada através da equação do tipo  $y = bx + a$ . Designando  $y$  por Método 1 e  $x$  por Método 2, teremos a equação 2.29:

$$\text{Método 1} = b \cdot \text{Método 2} + a \quad (2.29)$$

Sendo  $b$  o declive e  $a$  a ordenada na origem.

Pode-se considerar que os dois métodos não apresentam desvios sistemáticos se a equação anterior não for significativamente diferente da equação 2.30:

$$\text{Método 1} = \text{Método 2} \quad (2.30)$$

O intervalo de confiança associado à ordenada na origem,  $a \pm S_a \cdot t$ , deve conter o valor zero.  $S_a$  representa o desvio padrão da ordenada na origem,  $t$  o valor de  $t$  tabelado para um determinado grau de confiança e  $(N-2)$  graus de liberdade, sendo  $N$  o número de amostras ensaiadas.

O intervalo de confiança associado ao declive,  $b \pm S_b \cdot t$ , deve conter o valor um.  $S_b$  representa o desvio padrão do declive.

Caso não se verifiquem estas duas condições simultaneamente, pode-se concluir que os métodos não são estatisticamente concordantes na gama de trabalho em estudo, para um determinado nível de confiança.

No caso de se usar o método dos mínimos quadrados, o método de maior precisão deverá ser colocado no eixo das abcissas (eixo  $x$ ), sendo o outro colocado no eixo das ordenadas (eixo  $y$ ), pelo facto de se considerar que os erros relativos ao eixo das abcissas são desprezáveis face aos associados ao eixo das ordenadas. Deste modo, terá de ser conhecida a precisão de cada um dos métodos, antes de se iniciar o estudo comparativo [3].

## 2.6 - Controlo de qualidade

Após a fase inicial de estudo do equipamento e da técnica analítica e aprovação do método de ensaio, o laboratório deve exercer um controlo da sua execução, de modo a garantir que as condições de validade do método se mantêm. Deve também conhecer e identificar as potenciais causas de erros para tentar eliminá-las, baseando-se num processo de controlo analítico. E, como princípio básico da validação de resultados, assume-se que um resultado para ser dado como válido tem que satisfazer os requisitos de qualidade que lhe sejam exigidos [3].

O controlo de qualidade num laboratório é geralmente dividido em controlo interno e controlo externo. O controlo interno depende somente dos meios do próprio laboratório e o controlo externo depende de ações de comparação com laboratórios externos.

### 2.6.1 - Controlo de qualidade interno

O controlo de qualidade interno (CQI) é o conjunto dos procedimentos postos em prática no Laboratório, com o objetivo de permitir o controlo da qualidade dos resultados das análises à medida que as mesmas são executadas. Em geral, estes procedimentos visam controlar a precisão dos resultados produzidos pelo laboratório. Em análises químicas, utilizam-se procedimentos como o uso de curvas de calibração, análise de brancos e soluções padrão de controlo, análise de duplicados, ensaios de recuperação e cartas de controlo. O controlo de qualidade interno estabelecido num laboratório para controlo das análises de rotina deve ser baseado no uso de Materiais de Referência Internos (MRI), de técnicas complementares de controlo de qualidade e na utilização de cartas de controlo estatístico [3].

#### 2.6.1.1 - Duplicados

O recurso à análise da amostra em duplicado deve ser encarada como uma ferramenta de deteção de erros acidentais e de controlo da repetibilidade. Recomenda-se que uma parcela entre 5 a 10% do total de análises seja repetida.

O uso de duplicados é particularmente recomendado para análises com vários passos e fontes de erro, bem como para novas amostras ou amostras de difícil homogeneização e/ou estabilidade. Também deve ser usada para o treino de novos analistas, ou domínio e aprendizagem de novos ensaios [3].

#### 2.6.1.2- Materiais de referência internos

Os materiais de referência internos (MRI) são um auxiliar precioso e fundamental do controlo de qualidade interno. Devem possuir uma estabilidade tal que lhe permita o controlo da precisão (no sentido da variabilidade a longo prazo). No entanto, mesmo que possuam uma estabilidade curta e/ou de variação conhecida, eles podem ainda dar informações úteis sobre a variabilidade dos resultados.

Idealmente devem ter uma composição semelhante à das amostras a analisar, ou seja, terem matrizes análogas. Caso tal não seja possível, podem ser usados padrões sintéticos, mas preparados independentemente dos padrões utilizados na calibração, isto é, em diferentes dias, lotes, analistas, etc. neste caso costumam designar-se por Padrões Controlo.

As concentrações usadas devem ser parecidas com as das amostras ou estabelecidas perto das zonas de interesse (por exemplo, teores legais).

A frequência de utilização dos MRI deve ser estabelecida de acordo com as características de cada análise, sendo recomendado constituírem uma parcela não inferior a 5% do total das análises para os ensaios de rotina [3].

### 2.6.1.3 - Cartas de Controlo

As cartas de controlo (CC) são um documento que deve ser considerado como uma orientação e não como um guia a seguir, estando a sua elaboração estritamente dependente das necessidades inerentes a cada laboratório. Pode dizer-se que a elaboração de uma carta de controlo depende do método de ensaio, da existência ou não de padrões e de materiais de referência certificados e da posterior utilização que se lhes quer dar. As cartas de controlo são muito utilizadas em condições de rotina dos métodos de ensaio e permitem detetar possíveis situações anormais que possam ocorrer durante a execução dos mesmos. Este procedimento varia entre laboratórios e dentro do mesmo, de método para método de ensaio. As cartas de controlo permitem ainda visualizar a evolução e controlar continuamente os resultados obtidos nos métodos que são praticados internamente. Existem vários tipos de cartas de controlo, mas as mais utilizadas são as de indivíduos, médias, amplitudes, amplitudes móveis e amplitudes relativas.

As cartas de controlo de indivíduos e médias representam ao longo do tempo um determinado parâmetro ou uma média em função do teor. As cartas de controlo de amplitudes representam ao longo do tempo a diferença de valores entre vários ensaios repetidos (dois ou mais) do mesmo material ou de materiais diferentes dentro de uma determinada gama de trabalho.

Estas cartas são de extrema utilidade se forem elaboradas com um objetivo concreto, tais como, controlo de equipamentos automáticos, validação de calibrações, controlo da precisão e exatidão da técnica e controlo das operações inerentes à realização do método de ensaio [24, 25].

Na figura 2.11 está representada de forma genérica uma carta de controlo:

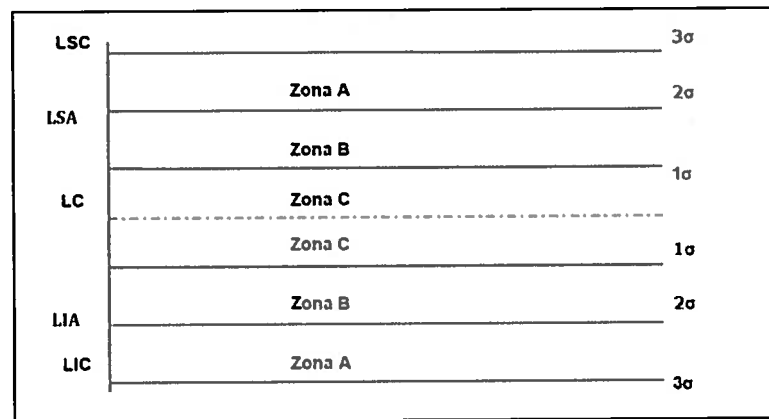


Figura 2.11: Forma genérica de uma carta de controle [24].

Através da análise da figura 2.11 podemos constatar que as cartas de controle contêm um conjunto de linhas que permitem ao operador saber se tem ou não o processo sob controle:

- a) Linha central (LC): linha que corresponde à média das leituras efetuadas;
- b) Limite superior de controle (LSC): linha que corresponde ao valor da linha central acrescida de  $3\sigma$ , onde  $\sigma$  representa o desvio padrão da grandeza a ser controlada;
- c) Limite inferior de controle (LIC): linha que corresponde ao valor da linha central subtraída de  $3\sigma$ , onde  $\sigma$  representa o desvio padrão da grandeza a ser controlada;
- d) Limite superior de aviso (LSA): linha que corresponde ao valor da linha central acrescida de  $2\sigma$ , onde  $\sigma$  representa o desvio padrão da grandeza a ser controlada (linha que alerta o operador que poderá estar a entrar numa zona de perigo);
- e) Limite inferior de aviso (LIA): linha que corresponde ao valor da linha central subtraída de  $2\sigma$ , onde  $\sigma$  representa o desvio padrão da grandeza a ser controlada (linha que alerta o operador que poderá estar a entrar numa zona de perigo).

As cartas de controle têm a vantagem de serem um meio eficaz de verificar a qualidade dos resultados obtidos e detetar erros. No entanto, é necessário fazer uma análise e interpretação cuidada das mesmas, para que não ocorram situações fora de controle. No caso de ocorrerem situações fora de controle será necessário proceder a ações corretivas das mesmas.

Para as cartas de controle de médias e indivíduos temos que ter em atenção as seguintes regras:

- a) se um ponto exceder os limites de controle devem repetir-se as análises. Se o novo ponto se encontra entre os limites de controle, aceitar os resultados das análises; se o novo ponto se encontra fora dos limites de controle, interromper as análises e corrigir o problema;
- b) se dois em três pontos excederem os limites de aviso deve analisar-se outro ponto. Se o novo ponto se encontra entre os limites de aviso, aceitar os resultados das

análises; se o novo ponto se encontra fora dos limites de aviso, interromper as análises e tentar corrigir o problema;

c) se seis pontos consecutivos se localizarem todos acima ou abaixo da linha central deve analisar-se outro ponto. Se o novo ponto se encontra do outro lado da linha central, aceitar os resultados das análises; se o novo ponto se encontra do mesmo lado da linha central, interromper as análises e tentar corrigir o problema.

Para as cartas de controlo de amplitudes e amplitudes móveis temos que ter em atenção as seguintes regras:

a) se um ponto exceder os limites de controlo devem repetir-se as análises. Se o novo ponto se encontra entre os limites de controlo, aceitar os resultados das análises; se o novo ponto se encontra fora dos limites de controlo, interromper as análises e corrigir o problema;

b) se sete pontos consecutivos se localizarem todos acima ou abaixo da linha central deve analisar-se outro ponto. Se o novo ponto se encontra do outro lado da linha central, aceitar os resultados das análises; se o novo ponto se encontra do mesmo lado da linha central, interromper as análises e tentar corrigir o problema;

c) se sete pontos consecutivos evidenciarem tendências crescentes ou decrescentes deve analisar-se o ponto seguinte. Se o novo ponto quebrar essa tendência, aceitar os resultados das análises; se o novo ponto continuar essa tendência, interromper as análises e tentar corrigir o problema [24].

### **2.6.2 - Controlo de qualidade externo**

O controlo de qualidade externo (CQE) é um programa de controlo externo ao laboratório, que tem por objetivo avaliar a exatidão dos resultados. O CQE pode ser efetuado através de materiais de referência certificados, ensaios interlaboratoriais, avaliação de desempenho ou rastreabilidade [3].

## ***CAPÍTULO 3***

### ***Parte Experimental***

---

---

## 3.1 - Equipamento

### • Sistema de cromatografia líquida de alta eficiência

A determinação de bromatos foi realizada num sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, da marca WATERS, composto pelos seguintes elementos (figura 3.1):

- Detetor de UV WATERS 486 ( $\lambda = 450 \text{ nm}$ );
- Injetor Automático WATERS 717;
- Bomba WATERS 510;
- Forno para colunas WATERS;
- Controlador de temperatura WATERS;
- Coluna cromatográfica IC-Pack A HC (150 x 4,6 mm x 10  $\mu\text{m}$ );
- Sistema de aquisição de dados Millenium 32.



Figura 3.1: Sistema de cromatografia líquida de alta eficiência utilizado para a determinação de bromatos.

### • Sistema de reação pós-coluna

Ao Sistema de Cromatografia Líquida de Alta Resolução estava acoplado um sistema de Reação Pós-coluna composto pelos seguintes elementos:

- Módulo de reação pós-coluna WATERS;
- Controlador de temperatura WATERS;
- Bomba de derivatização WATERS.

### • Sistema de cromatografia iónica (CI)

A determinação de bromatos foi também realizada num sistema de cromatografia iónica (para comparação dos métodos - CLAE vs CI), da marca WATERS, composto pelos seguintes elementos (figura 3.2):

- Detetor de condutividade WATERS 432;

- Injetor Automático WATERS 717;
- Bomba WATERS 510;
- Forno para colunas WATERS;
- Controlador de temperatura WATERS;
- Coluna cromatográfica IC-Pack A HC (150 x 4,6 mm x 10  $\mu$ m);
- Sistema de aquisição de dados Millenium 32.



Figura 3.2: Sistema de cromatografia iônica utilizado para a determinação de bromatos (para comparação de métodos).

- **Sistema de purificação de água de grau 1**

A água desionizada utilizada para este trabalho é de grau 1, uma vez que para a determinação deste analito é necessária uma água com um elevado grau de pureza, isenta de aniões dissolvidos e de matéria orgânica. Esta água é obtida através de um sistema de purificação de água MILLI.Q.ELEMENT que garante uma resistividade de 18  $M\Omega$ -cm.

- **Banho Ultrassons Branson 3510**

O banho de ultrassons é utilizado para desgaseificar a fase móvel: coloca-se o reservatório da fase móvel dentro do banho e seleciona-se a opção “degas”, durante 15 minutos.

- **Balança analítica Mettler Toledo XP205**

## 3.2 - Material

O material utilizado para preparação da fase móvel, soluções padrões e amostras foi o seguinte:

- Balões volumétricos de diferentes capacidades;

- Pipetas volumétricas de diferentes capacidades;
- Pipeta automática de volume variável de 10 a 100  $\mu\text{L}$ , Eppendorf;
- Rampa de Filtração;
- Filtros de membrana de GHP (polipropileno hidrofílico) 0,45  $\mu\text{m}$  e 47 mm;
- Filtros de seringa de GHP 0,45  $\mu\text{m}$ ;
- Fitas de papel indicador de pH.

### 3.2.1 - Lavagem do material

Todo o material utilizado foi adequadamente lavado de acordo com os procedimentos em vigor no Laboratório. A lavagem consistia em colocar o material num recipiente com água e solução de detergente isento de fosfatos e deixá-lo mergulhado durante a noite. Depois passava-se todo o material por água da torneira e seguidamente passava-se abundantemente por água desionizada. Deixava-se secar na estufa a 40 °C. Este procedimento é muito importante para evitar possíveis contaminações, pois estamos a trabalhar em análise vestigial [25, 26].

## 3.3 - Reagentes

Os reagentes utilizados são todos de grau de pureza elevado, uma vez que as substâncias interferentes nos reagentes e na água têm que ser negligíveis comparativamente com a concentração mínima do analito a detetar e no nosso caso as concentrações a detetar são vestigiais. Os reagentes utilizados baseiam-se na norma EPA 317.0: “Determination of inorganic oxyhalide disinfection by products in drinking water using ion chromatography with the addition of a postcolumn reagent for trace bromate analysis”.

- Fase móvel: Carbonato de sódio 9 mM

Dissolver 1,91 g de carbonato de sódio para um balão volumétrico de 2 L e perfazer com água de grau 1. Desgaseificar no ultrassons durante 15 minutos.

- Reagente Pós-coluna

Num balão volumétrico de 500 mL colocar cerca de 300 mL de água de grau 1, adicionar 40 mL de ácido nítrico (70%) e 2,5 g de brometo de potássio. A 100 mL de metanol (grau HPLC) adicionar 0,250 g de o-dionisidine e dissolver com agitação. Adicionar a solução de o-dionisidine à solução de ácido nítrico/brometo de potássio e perfazer o volume com água de grau 1. A solução deve apresentar uma coloração levemente salmão, que após algumas horas deverá desaparecer. Deve preparar-se pelo menos 4 horas antes da sua utilização ou preferencialmente na véspera. Se se verificar o aparecimento de uma cor escura carregada, rejeitar a solução, uma vez que ocorreu a oxidação da o-dianisidine. Filtrar a solução límpida

com um filtro de membrana de 0,45 µm antes da utilização. A solução pode ser utilizada durante 2 dias. A água de grau 1 utilizada na preparação do reagente deverá ser previamente purgada com azoto durante 30 minutos e o material de vidro utilizado deve ser muito bem passado por água de grau 1, antes da sua utilização.

- Solução de Fe(II) de 1000 mg/L

Dissolver 0,124 g de sulfato de ferro heptahidratado em cerca de 15 mL de água de grau 1 com 6 µL de ácido nítrico concentrado, diluir para um balão volumétrico de 25 mL e perfazer o volume com água de grau 1 (pH final aproximadamente 2). Preparar de 2 em 2 dias.

- Solução Borato/Gluconato concentrado

A um balão de 1L, adicionar 7,2 g de hidróxido de lítio monohidratado + 25,5 g de ácido bórico. Juntar aproximadamente 500 mL de água de grau 1 e dissolver com agitação. Adicionar 13,2 mL de ácido glucónico 50% e dissolver. Esta solução apresenta normalmente uma cor castanha a qual é necessária remover antes de utilizar. Para a remoção da cor passar a solução por um cartucho C18. Adicionar 94 mL de glicerina e perfazer à marca com água de grau 1.

Esta solução pode ser armazenada durante 6 meses à temperatura ambiente ou durante 1 ano a 4 °C (esperar que fique à temperatura ambiente antes de utilizar).

- Solução Stock de Bromatos de 1000 mg/L (calibração): dissolver 0,1311 g de bromato de potássio para um balão volumétrico de 100 mL e perfazer o volume com água de grau 1. Preparar mensalmente.

- Solução Stock de Bromatos de 1000 mg/L (padrão controlo): dissolver 0,1311 g de bromato de potássio para um balão volumétrico de 100 mL e perfazer o volume com água de grau 1. Preparar mensalmente.

- Solução Intermédia de Bromatos de 10 mg/L (calibração): adicionar 1 mL da solução stock de Bromato de Potássio para um balão volumétrico de 100 mL e perfazer o volume com água de grau 1. Preparar diariamente.

- Solução Intermédia de Bromatos de 10 mg/L (padrão controlo): adicionar 1 mL da solução stock de Bromato de Potássio para um balão volumétrico de 100 mL e perfazer o volume com água de grau 1. Preparar diariamente.

---

## 3.4 - Interferências

A presença de qualquer concentração de dióxido de cloro nas amostras resulta na possível formação de cloritos que são uma interferência na quantificação de concentrações

baixas em bromatos por cromatografia líquida de alta eficiência. Assim, antes de se proceder à análise das amostras, o excesso de cloritos deve ser removido. Para remover os iões cloritos purgar as amostras com azoto durante aproximadamente 15 minutos. Em seguida retirar 10 mL de amostra para um copo e adicionar 35 µL de ácido sulfúrico 0,5 N. Verificar se o pH se encontra entre 5 e 6, com as fitas de pH. Em seguida adicionar 40 µL da solução de Fe(II), misturar e deixar reagir durante 10 minutos. Filtrar a mistura com um filtro de seringa de GHP de 0,45 µm para remover as partículas de  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  que se formam durante a reação de oxidação-redução entre o Fe(II) e o ião clorito e analisar dentro de 30 horas.

## 3.5 - Análise de bromatos por CLAE

### 3.5.1 - Soluções padrão de calibração

As soluções padrão de calibração são preparadas diariamente a partir da solução intermédia de bromatos de 1 mg/L para a calibração de acordo com a tabela 3.1.

Tabela 3.1: Preparação das soluções padrão de calibração.

Soluções Padrão de Trabalho (µg/L)	Volume de Solução Intermédia (mL)	Volume de Solução Padrão de 20 µg/L (mL)	Volume Total (mL)
2	-	1	10
5	1	-	200
10	1	-	100
15	3	-	200
20	2	-	100

### 3.5.2 - Solução padrão de padrão controlo

A solução padrão de padrão controlo é preparada diariamente a partir da solução intermédia de bromatos de 1 mg/L para o padrão controlo de acordo com a tabela 3.2.

Tabela 3.2: Preparação da solução de padrão controlo.

Padrão Controlo (µg/L)	Volume de Solução Intermédia (mL)	Volume Total (mL)
10	1	100

### 3.5.3 - Amostras

As amostras analisadas no presente trabalho foram recolhidas de acordo com as normas utilizadas no laboratório. As amostras para análise de bromatos são recolhidas em frascos de vidro ou plástico de 100 mL e são refrigeradas entre 1 a 5 °C. Têm um prazo de análise de 1 mês [27].

Aquando da análise, retirar as amostras da refrigeração e deixá-las ficarem à temperatura ambiente. Filtrar as amostras através de um filtro de seringa de GHP de 0,45 µm para os vials de 4 mL (encher até aproximadamente  $\frac{3}{4}$  do volume).

Para amostras que tenham sido tratadas com dióxido de cloro é necessário realizar o pré-tratamento descrito no ponto 3.4.

### 3.5.4 - Amostras fortificadas

As amostras fortificadas são preparadas a partir da solução Intermédia de Bromatos de 1 mg/L para a calibração de acordo com a tabela 3.3.

Tabela 3.3: Preparação das amostras fortificadas.

Volume de Solução Intermédia (mL)	Volume de amostra (mL)	Volume Total (mL)
1	99	100

### 3.5.5 - Condições de operação do sistema de CLAE

As condições de operação do sistema de cromatografia líquida de alta eficiência encontram-se descritas na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Condições de operação do sistema de CLAE.

Parâmetro	Valor
Fluxo da fase móvel (mL)	1,0
Detetor de UV (nm)	450
Pressão da bomba (psi)	2300
Volume de injeção (µL)	1000
Temperatura da coluna (°C)	28
Tempo da corrida (min)	10

### 3.5.6 - Condições de operação do sistema de reação pós-coluna.

As condições de operação do sistema de derivatização pós-coluna encontram-se descritas na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Condições de operação do sistema de derivatização pós-coluna.

Parâmetro	Valor
Fluxo do reagente pós coluna (mL)	0,4
Volume do coil ( $\mu$ L)	500
Temperatura ( $^{\circ}$ C)	60

## ***CAPÍTULO 4***

### ***Resultados Experimentais e Discussão***

---

## 4.1 - Identificação do analito

O analito, o ião bromato, foi identificado com base no respetivo tempo de retenção e comprimento de onda máximo ( $\lambda = 450$  nm). O tempo de retenção do ião bromato com um fluxo de fase móvel de 1,0 mL/min, um volume de injeção de 1000  $\mu$ L e com um fluxo de reagente pós-coluna de 0,4 mL/min (condições experimentais descritas nos pontos 3.5.5 e 3.5.6) é de 5,9 minutos. Apresenta-se na figura 4.1 um cromatograma do padrão de 2,0  $\mu$ g  $\text{BrO}_3^-/\text{L}$ .

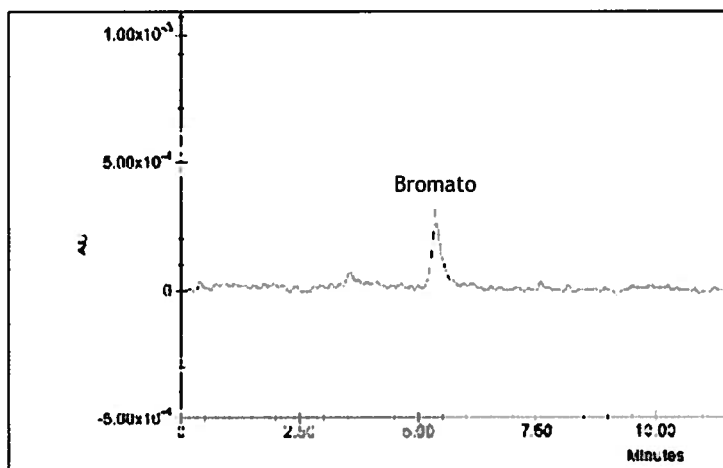


Figura 4.1: Cromatograma obtido para o padrão de 2,0  $\mu$ g  $\text{BrO}_3^-/\text{L}$ .

## 4.2 - Avaliação Indireta

### 4.2.1 - Linearidade

A linearidade da cada curva de calibração obtida foi avaliada através do teste de linearidade que consiste na comparação estatística do valor teste PG com o valor tabelado da distribuição F de Fisher, e também através da análise gráfica da curva de calibração obtida e do respetivo coeficiente de correlação.

Para o estudo da linearidade foi preparada uma gama de 5 soluções padrão (P1 a P5). O sinal obtido para cada padrão encontra-se na tabela 4.1:

Tabela 4.1: Concentrações dos padrões e respetivo sinal.

[Bromatos] ( $\mu\text{g/L}$ )	Sinal (Área do pico)
2	17022
5	45132
10	91303
15	140463
20	186205

Na figura 4.2 representam-se os valores de concentração versus sinal do analito ajustando uma curva de calibração de grau 1 e na tabela 4.2 apresentam-se os parâmetros da curva de calibração.

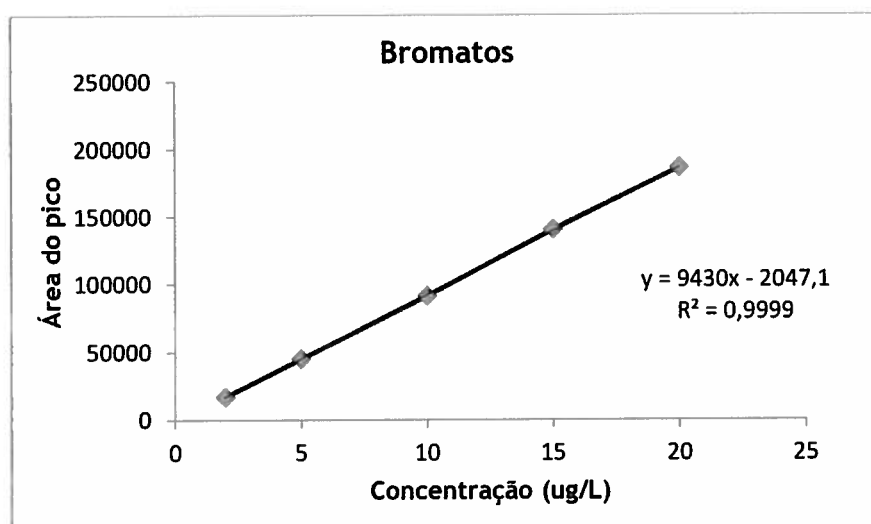


Figura 4.2: Curva de calibração obtida para o estudo da linearidade dos bromatos.

Tabela 4.2: Parâmetros da curva de calibração para os bromatos.

Parâmetro	Valor
Ordenada na origem (a)	2047,1
Declive (b)	9430
Coefficiente de correlação	1

Na tabela 4.3 apresentam-se os cálculos efetuados para obtenção do gráfico dos resíduos (figura 4.3) e do cálculo do desvio padrão residual da função de calibração linear.

Tabela 4.3: Cálculos efetuados para a curva de calibração de grau 1.

$x_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$y_i$	$\hat{y}_i$	$y_i - \hat{y}_i$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
2	17022	16812,9	209,1	43722,8
5	45132	45102,9	29,1	846,8
10	91303	92253,0	-950,0	902500
15	140463	139403,6	1059,9	1123388
20	186205	186553,1	-348,1	121173,6

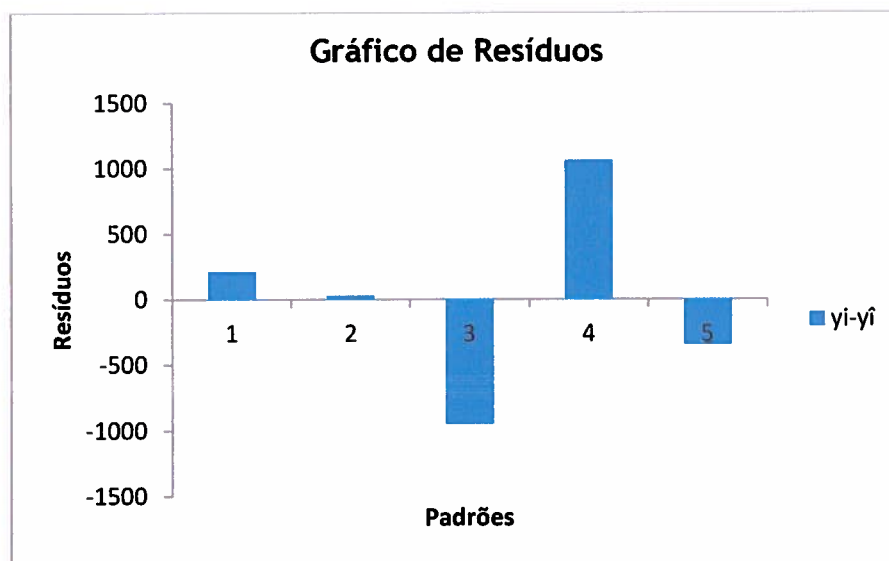


Figura 4.3: Representação gráfica dos resíduos da curva de calibração.

O desvio padrão residual da função de calibração linear é:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + b \cdot x_i)]^2}{N-2}} = 854,7 \mu\text{g BrO}_3/\text{L} \quad (4.1)$$

Na figura 4.3 representa-se a diferença entre os valores de  $y$  obtidos e os estimados a partir da curva de calibração. Na análise dos resíduos verifica-se que não há nenhuma tendência na variabilidade destes ao longo da curva.

A linearidade de uma reta de calibração pode ser avaliada pela determinação do valor  $PG$  comparando-o com o valor  $F$  tabelado. Se o valor  $PG$  for inferior ao valor  $F$  tabelado verifica-se que o método tem capacidade para gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito em toda a gama de padrões.

A tabela 4.4 apresenta os valores do teste F, para verificação da linearidade da curva de calibração.

Tabela 4.4: Teste F para verificação a linearidade da curva de calibração.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
$DS^2$	$6,19 \times 10^3$
$S_{y_2}^2$	$1,09 \times 10^6$
<i>PG</i>	176,1
F	4999,5

O valor tabelado de F da distribuição de Fisher para um grau de liberdade de  $N-3=2$  é de 4999,5 para uma probabilidade de 99 % (tabela 1, em anexo), logo, o valor de PG calculado é inferior ao valor tabelado, pelo que a função de calibração é linear.

#### 4.2.2 - Gama de trabalho

O teste de homogeneidade de variâncias permite avaliar a adequabilidade da gama de trabalho que garante que o método dos mínimos quadrados é aplicado. Os valores das dez réplicas independentes do padrão mais baixo e do padrão mais alto de bromatos são apresentados na tabela 4.5 e os valores das variâncias na tabela 4.6.

Tabela 4.5: Sinal lido para as dez réplicas do padrão mais baixo e mais alto da gama de trabalho dos bromatos.

<i>Sinal do padrão de 2 µg BrO<sub>3</sub>/L (Área do pico)</i>	<i>Sinal do padrão de 20 µg BrO<sub>3</sub>/L (Área do pico)</i>
15124	197030
15325	197592
15334	199734
14726	200573
16210	196845
15843	196900
15984	197316
16409	198556
15032	198498
16098	198266

Tabela 4.6: Valores das variâncias dos dez padrões de concentração mais baixa e dos dez padrões de concentração mais alta para os bromatos.

Padrão ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	Variância ( $S^2$ )
2	326647,2
20	1578068,4

As variâncias são testadas para examinar se existem diferenças significativas entre elas, nos limites da gama de trabalho efetuando o cálculo do valor teste PG. Neste caso tem-se:

$$PG = \frac{S_{10}^2}{S_1^2} \quad \text{pois } S_{10}^2 > S_1^2 \rightarrow PG = 4,83 \quad (4.2)$$

O valor de F tabelado da distribuição de *Fisher* para um grau de liberdade de N-1, é de 5,35 para uma probabilidade de 99 % (tabela 1, em anexo), logo, o valor de PG calculado é inferior ao valor tabelado, pelo que as diferenças de variâncias não são significativas e a gama de trabalho está bem ajustada.

### 4.2.3 - Sensibilidade

A sensibilidade de um método pode ser comprovada pelos dados da calibração linear, controlando para tal a estabilidade do declive. Analisámos os declives das várias calibrações analíticas em termos de coeficiente de variação e de erro relativo relativamente ao seu valor médio. Estes valores são apresentados na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Declives das calibrações analíticas e respetivo erro relativo.

<i>Curva de Calibração</i>	<i>Declive</i>	<i>Erro relativo (%)</i>
1	9430	0,0
2	8740	7,3
3	9291	2,3
4	8965	2,1
5	9501	4,3
6	8635	6,0
7	9873	8,6
8	8458	8,1
9	9584	5,2
10	9374	2,3
11	9751	6,2
12	8865	4,0
13	8742	5,0
14	8967	2,2
15	9268	1,2

O coeficiente de variação dos declives apresentados é de 3,7%. Podemos constatar através da análise dos valores obtidos que existe estabilidade dos declives, pois em termos de exatidão e precisão não apresentam uma variação superior a 10%. Confirma-se a estabilidade da sensibilidade deste método de ensaio ao longo do tempo.

#### 4.2.4 - Limite de deteção e limite de quantificação

Os limites de deteção e quantificação foram determinados com base nas leituras de padrões de concentração mais baixa ( $2 \mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ ) preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho e sobre os quais forem efetuados estudos de exatidão e precisão (erro relativo em relação ao padrão vestígio e coeficiente de variação, respetivamente). Neste caso, adota-se como estimativa do limite de quantificação a concentração utilizada, desde que os parâmetros citados revelem níveis aceitáveis: inferiores ou iguais a 10 %.

Tabela 4.8: Valores obtidos experimentalmente para padrões de concentração vestigial de 2  $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ , respetivos erros relativos e o coeficiente de variação para o conjunto de padrões analisados.

<i>Dia de trabalho</i>	<i>Concentração obtida da curva de calibração (<math>\mu\text{g BrO}_3/\text{L}</math>)</i>	<i>Erro relativo (%)</i>	<i>Coeficiente de variação do conjunto de padrões (%)</i>
1	1,9898	0,5	
2	2,0064	0,3	
3	1,9860	0,7	
4	2,0391	2,0	
5	2,0753	3,8	
6	2,0995	5,0	
7	1,9396	3,0	
8	2,1193	6,0	3,7
9	1,8569	7,2	
10	2,1159	5,8	
11	2,1160	5,8	
12	2,0195	1,0	
13	2,1160	5,8	
14	2,0406	2,0	
15	2,0661	3,3	
Desvio padrão ( $S_{y_0}$ )		0,075	

Como podemos constatar da análise dos resultados obtidos tanto o erro relativo dos padrões como o coeficiente de variação do conjunto de padrões são inferiores a 10%.

Como a determinação experimental dos limiares analíticos foi realizada a partir de padrões vestigiais utilizamos as expressões 4.3 e 4.4 para o seu cálculo:

$$LD = 3,3S_{y_0} \quad (4.3)$$

$$LQ = 10S_{y_0} \quad (4.4)$$

onde  $S_{y_0}$  é o desvio padrão da série de padrões vestigiais [3].

Os valores obtidos para o limite de deteção e limite de quantificação através das equações 4.3 e 4.4 encontram-se descritos na tabela 4.9:

Tabela 4.9: Limites de detecção e quantificação obtidos para os bromatos e valor paramétrico e limite de detecção apresentado no Decreto-Lei 306/2007.

Valores Experimentais			D.L. 306/2007	
LQ ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	LQ majorado ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	LD ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	VP ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	LD $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$
0,75	2,0 <sup>a)</sup>	0,23	10	2,5 <sup>b)</sup>

a) Valor majorado ao 1º padrão da curva de calibração ; b) 25% do valor paramétrico.

Como precaução o laboratório deve adotar o uso de um valor de LQ majorado por excesso, que usualmente costuma ser o primeiro padrão da calibração analítica [3]. Foi o que adotamos e majoramos o valor do LQ calculado de 0,75  $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$  para 2,0  $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$  (o primeiro padrão da curva de calibração).

O limite de detecção obtido experimentalmente satisfaz as exigências do Decreto-Lei 306/2007, dado que os valores obtidos são mais baixos que os limites de detecção mínimos exigidos por lei no desempenho do método analítico.

#### 4.2.5 - Seletividade

A avaliação da capacidade do método de distinguir os analitos das interferências presentes nas amostras foi feita através de ensaios de recuperação, que consistem na adição de uma quantidade conhecida de uma determinada solução padrão, a diferentes amostras, verificando-se a capacidade de recuperação do analito presente nessa amostra. É um teste que avalia as interferências de matriz e é considerado específico e seletivo quando a taxa de recuperação está próxima de 100%. A percentagem de recuperação é nos dada pela expressão 4.5:

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{\text{conc.}(amostra+padr\tilde{a}o) - \text{conc.}(amostra)}{\text{conc.}(padr\tilde{a}o)} \times 100 \quad (4.5)$$

Na tabela 4.10 são apresentados alguns exemplos das percentagens de recuperação obtidas para diversas amostras. O critério de aceitação das recuperações para os bromatos em vigor no laboratório é de 80 a 120%. Como podemos constatar todas as recuperações se encontram dentro desse intervalo, o que evidencia a boa especificidade e seletividade da técnica analítica desenvolvida.

Tabela 4.10: Percentagens de recuperação obtidas para os bromatos em amostras de água para consumo humano.

Amostra	[amostra] ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	[padrão] ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	[amostra + padrão] ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	Recuperação (%)
1	0	10	9,6	96
2	0	10	9,8	98
3	0	10	9,6	96
4	2,1	10	11,4	93
5	5,7	10	15,4	97
6	0	10	9,7	97
7	4,2	10	14,3	101
8	0	10	9,9	99
9	2,4	10	12,5	101
10	0	10	9,2	92

#### 4.2.6 - Precisão e Exatidão

A precisão e exatidão do método foram calculadas de acordo com o estabelecido no Decreto-Lei 306/2007. A exatidão corresponde ao erro sistemático e, de acordo com o Decreto-lei, é a diferença entre o valor médio de um conjunto de leituras e o valor real. Neste caso, é a diferença entre a média experimental das leituras das soluções do padrão controlo e o valor teórico destas soluções. A exatidão é calculada do seguinte modo [2]:

$$\text{Exatidão} = |\overline{PC}_{\text{experimental}} - PC_{\text{real}}| \quad (4.6)$$

onde:

$\overline{PC}_{\text{experimental}}$  = Média dos valores experimentais obtidos do padrão controlo;

$PC_{\text{real}}$  = Valor real do padrão controlo.

A precisão corresponde ao erro aleatório e é obtida a partir do desvio padrão da dispersão dos resultados em torno da média, isto é, o desvio padrão sobre a média [2]. Para o cálculo da exatidão e da precisão do método utilizaram-se os resultados obtidos das leituras do padrão controlo de  $10 \mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ , ao longo de vários dias de trabalho (tabela 4.11).

Tabela 4.11: Valores obtidos experimentalmente para o padrão controlo (PC) de 10 µg BrO<sub>3</sub>/L.

<i>Dias de trabalho</i>	<i>[PC<sub>experimental</sub>]</i> (µg BrO <sub>3</sub> /L)
1	9,76
2	10,25
3	9,84
4	9,85
5	9,79
6	10,04
7	9,07
8	9,75
9	10,15
10	9,93
11	9,52
12	9,61
13	10,34
14	9,93
15	9,64
Média	9,83
Desvio Padrão	0,31

Na tabela 4.12 apresentam-se os resultados obtidos para a precisão e exatidão do método analítico implementado e os indicados no D.L. 306/2007 [2]:

Tabela 4.12: Valores de exatidão e precisão indicados no Decreto-Lei 306/2007 e obtidos experimentalmente para o método de determinação de bromatos.

<i>D.L. 306/2007</i>		<i>Laboratório</i>	
<i>Exatidão</i> (µg BrO <sub>3</sub> /L)	<i>Precisão</i> (µg BrO <sub>3</sub> /L)	<i>Exatidão</i> (µg BrO <sub>3</sub> /L)	<i>Precisão</i>
2,5	2,5	0,17	0,032

Ao compararmos ambos os valores podemos concluir que as características de desempenho do presente método analítico cumprem na totalidade as exigências do Decreto-Lei que rege a qualidade da água para consumo humano no que diz respeito à exatidão e precisão mínimas exigidas.

## 4.3 - Avaliação Direta

Este tipo de avaliação visa conhecer essencialmente a exatidão dos métodos de ensaio. A exatidão é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceite como convencionalmente verdadeiro. No nosso caso participámos em várias distribuições interlaboratoriais e comparámos o nosso método de ensaio com outro método de referência.

### 4.3.1 - Participação em ensaios interlaboratoriais

A utilização de materiais de referência certificados e a participação em ensaios de comparação interlaboratoriais são formas adequadas de verificar o desempenho laboratorial. Através deste tipo de materiais e ensaios, podem-se retirar diversos tipos de conclusões relativamente a erros sistemáticos ou a erros aleatórios a nível de preparação laboratorial, ou relativamente à análise propriamente dita. Após a identificação dos possíveis erros, resta tomar medidas eficazes e inequívocas para que o método analítico produza resultados de qualidade adequada.

Tendo em conta este propósito foram estudados cinco ensaios de comparação interlaboratorial, organizados pela AQUACHECK, uma entidade inglesa, uma vez que até ao momento, nenhuma entidade portuguesa disponibiliza ensaios de comparação interlaboratorial para o parâmetro bromato.

A entidade organizadora envia as soluções contendo o analito em causa juntamente com as instruções de preparação. Neste caso o modo de preparação é o seguinte: 1 mL da solução contendo o analito para 100 mL de água desionizada.

O resultado das participações é traduzido em termos do cálculo do fator de desempenho, o *Z-score*. É atribuída uma classificação de satisfatório para valores de *Z-score* entre -3 a +3, e insatisfatório para valores inferiores a -3 e superiores a +3. Para valores entre  $2 < |Z| \leq 3$ , os valores podem ser questionáveis.

O valor de “Z-score” é obtido através da expressão 4.7:

$$Z = \frac{(X_{lab} - X_v)}{S} \quad (4.7)$$

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 [3].

Na tabela 4.13 são apresentados os valores de referência para as várias distribuições e os valores obtidos pelo laboratório através do método de CLAE.

Tabela 4.13: Valores de referência das diferentes distribuições interlaboratoriais, valores obtidos pelo laboratório e respectivo Z-score.

Distribuição	$X_v$ ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	S ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	$X_{\text{lab}}$ ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	Z- score
A	2,30	0,12	2,3	0
B	6,76	0,4	6,9	0,4
C	11,72	0,35	11,4	-0,9
D	3,38	0,18	3,2	-1,0
E	5,80	0,33	6,0	0,6

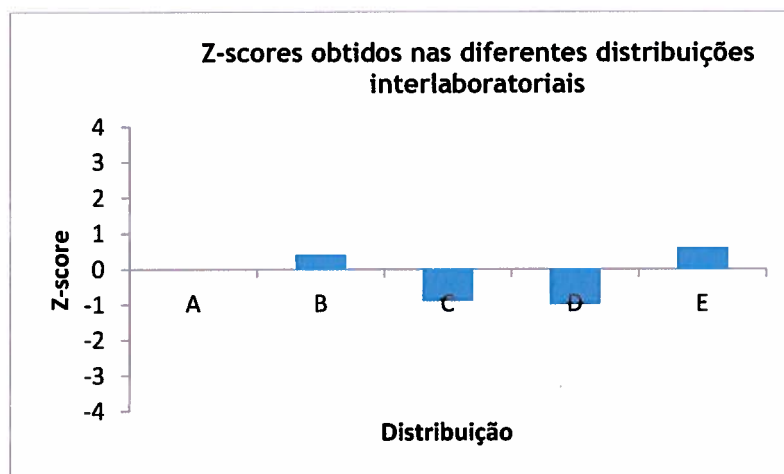


Figura 4.4: Representação gráfica dos z-scores obtidos para as diferentes distribuições de comparação interlaboratorial.

Como podemos constatar pela análise da tabela 4.13, todos os resultados obtidos de z-scores para as diferentes distribuições são satisfatórios, uma vez que se encontram dentro do intervalo de aceitação para este fator ( $|Z| \leq 2$ : Satisfatório). Podemos também constatar pela análise da figura 4.4 que não existem tendências de variação de Z-scores ao longo destas distribuições.

Para averiguar a existência de erros sistemáticos nos resultados representados na figura 4.4 foi efetuado um teste t aos resultados obtidos pelo laboratório nos ensaios de comparação interlaboratorial das cinco distribuições, considerando-se que o valor de referência estimado para os ensaios interlaboratoriais corresponde ao valor verdadeiro [28]. Este teste permite avaliar se a diferença entre os valores experimentais e um valor conhecido é apenas devida a erros aleatórios, ou se há evidência de erros sistemáticos. Vai testar-se, se a diferença entre a

média da amostra  $\bar{x}$  e o valor verdadeiro  $\mu$  é significativa a um nível de significância de 95 %, calculando um valor para o fator  $t$ , que é comparado com um valor de  $t$  crítico tabelado, através da expressão 4.8:

$$\mu = \bar{x} \pm t \times \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (4.8)$$

a mesma expressão escrita em função de  $t$ , é a 4.9:

$$t = |\bar{x} - \mu| \times \frac{\sqrt{n}}{s} \quad (4.9)$$

onde:

$\mu$  = valor verdadeiro;

$\bar{x}$  = média dos valores da amostra;

$t$  = fator  $t$ ;

$s$  = desvio padrão do conjunto de valores experimentais;

$n$  = tamanho da amostra [28].

Os resultados são apresentados na tabelas 4.14, em que os valores obtidos pelo laboratório para cada elemento (média  $\bar{x}$ ) correspondem à média de um conjunto de três leituras da amostra. Foi calculado o desvio padrão desse conjunto de leituras e calculado o fator  $t$  com um número de graus de liberdade  $n-1 = 2$ . O valor do  $t$  crítico é de 4,30 com um nível de significância de 95 % (tabela 2 do anexo I). Se o valor de  $t$  calculado experimentalmente for inferior ao valor tabelado conclui-se que para um nível de significância de 95 %, os resultados experimentais não diferem significativamente do valor de referência para cada distribuição interlaboratorial.

Tabela 4.14: Resultados do teste  $t$  para as diferentes distribuições de comparação interlaboratorial.

Distribuição	$V_{Ref}$ $\mu$	Média ( $\bar{x}$ )	Desvio padrão (s)	Teste t		
				$t_{calculado}$	$T_{critico}$	Resultado
A	2,30	2,3	0,00	0	4,30	$t_{cal} < t_{crit}$
B	6,76	6,9	0,07	2,42	4,30	$t_{cal} < t_{crit}$
C	11,72	11,4	0,15	3,27	4,30	$t_{cal} < t_{crit}$
D	3,38	3,2	0,14	1,53	4,30	$t_{cal} < t_{crit}$
E	5,80	6,0	0,10	1,41	4,30	$t_{cal} < t_{crit}$

Analisando os valores de  $t$  calculado podemos constatar que são todos inferiores ao valor de  $t$  crítico, logo podemos concluir que para um nível de significância de 95 %, os resultados experimentais não diferem significativamente do valor de referência para cada distribuição interlaboratorial.

### 4.3.2 - Comparação de métodos

O objetivo principal deste tipo de comparação é o estudo da proximidade dos resultados obtidos por dois métodos de ensaio, o que estamos a validar e outro tomado como de referência. No nosso caso, o método de referência é a análise de bromatos por cromatografia iônica através do método EPA 300.1, "Determination of inorganic anions in drinking water by ion cromathography" [29].

Foram efetuadas análises em replicado, utilizando os dois métodos de ensaio em separado sobre as mesmas amostras. O teste utilizado foi o teste  $t$  das diferenças (amostras emparelhadas). Na tabela 4.15 temos os valores obtidos experimentalmente pelo método de CLAE (método a validar) e pelo método de CI (método de referência).

Este método baseia-se nas diferenças obtidas pela amostra analisada pelos dois métodos e a comparação entre o  $t_{exp}$  (determinado experimentalmente) e um valor de  $t_{tab}$  (valor tabelado). Com este teste conclui-se que os resultados provenientes dos dois métodos não apresentam desvios significativos se o  $t_{exp}$  (determinado experimentalmente) for menor ou igual ao  $t_{tab}$  (valor tabelado), para um determinado nível de confiança.

Na prática são recolhidos os resultados dos ensaios obtidos pelos dois métodos, calculadas as diferenças entre os resultados emparelhados, calcula-se a média aritmética destas diferenças e calcula-se o  $t_{exp}$  através da expressão 4.10:

$$t_{exp} = \frac{D_m}{S_m} \times \sqrt{N} \quad (4.10)$$

em que:  $N$  = número de amostras ensaiadas pelos dois métodos;

$D_m$  = média aritmética das diferenças ;

$S_m$  = desvio padrão associado à média das diferenças ( $D_i$ )

O valor de  $t_{exp}$  é comparado com o valor tabelado para um determinado grau de confiança e  $(N-1)$  graus de liberdade.

Os resultados provenientes dos dois métodos não apresentam desvios significativos se o  $t_{exp}$  (em valor absoluto) for inferior ou igual ao  $t_{tab}$  [3].

Tabela 4.15: Resultados obtidos para amostras analisadas pelo método CLAE (método a validar) e pelo método CI (método de referência).

Amostra	Método CLAE (Met. a validar) ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	Método CI (Met. Referência) ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	$Met_{CLAE} - Met_{CI}$ ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )
1	0	0	0
2	2,1	2,3	-0,2
3	5,7	5,6	0,1
4	0	0	0
5	4,2	4	0,2
6	0	0	0
7	2,4	2,2	0,2
8	0	0	0
9	8,2	8,4	-0,2
10	3,7	3,7	0
11	0	0	0
12	5,4	5,1	0,3
13	5,8	5,8	0
14	0	0	0
15	10,2	10,4	-0,2

Tabela 4.16: Valores obtidos para o teste t das diferenças.

Parâmetro	Valor
$D_m$	0,013
$S_m$	0,146
N	15
$t_{tab}$	0,36
$t_{exp}$	0,35

Como podemos concluir pela análise da tabela 4.16 e a um nível de significância de 95%, os resultados provenientes dos dois métodos (análise por cromatografia líquida de alta eficiência e cromatografia iônica) não apresentam desvios significativos uma vez que o  $t_{exp}$  é inferior ao  $t_{tab}$ .

## 4.4 - Controlo de qualidade interno

### 4.4.1 - Duplicados

O recurso à análise da amostra em duplicado deve ser encarada como uma ferramenta de deteção de erros acidentais e de controlo da repetibilidade. No laboratório, 5% do total de análises é feita em duplicado.

Como exemplo, na tabela 4.17 são apresentados os valores obtidos para algumas amostras analisadas em duplicado.

Tabela 4.17: Valores obtidos para amostras analisadas em duplicado por CLAE.

Amostra	Duplicado ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )		Média ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	Diferença absoluta ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	Diferença relativa (%)
	1	2			
A	9,38	9,40	9,39	0,02	0,21
B	9,24	9,15	9,20	0,09	0,98
C	4,41	4,55	4,48	0,14	3,13
D	3,78	3,72	3,75	0,06	1,60
E	3,55	3,50	3,53	0,05	1,42
F	6,89	7,13	7,01	0,24	3,42
G	2,39	2,41	2,40	0,02	0,83
H	8,22	8,35	8,29	0,13	1,57
I	2,88	2,92	2,90	0,04	1,38
J	6,83	6,73	6,78	0,10	1,47
K	6,76	6,79	6,78	0,03	0,44
L	2,48	2,54	2,51	0,06	2,39
M	9,21	8,86	9,04	0,35	3,87
M	7,97	7,83	7,90	0,14	1,77
O	3,73	3,65	3,69	0,08	2,17

Pela observação da diferença relativa entre as duas análises da mesma amostra, verifica-se que os valores obtidos são inferiores a 10%, o que é considerado aceitável no Laboratório. Os duplicados de amostras só são aceites se se encontrarem dentro dos limites da carta de controlo de amplitudes relativas para os duplicados.

#### 4.4.2 - Padrão controlo

No nosso caso, e tal como é recomendado, o padrão controlo é um padrão mas preparado independentemente dos padrões utilizados na calibração, isto é, é proveniente de uma solução comercial de marca diferente, ou de um lote diferente, da solução com que é preparado o padrão da calibração [3]. A sua concentração é normalmente situada na zona intermédia de concentrações da curva de calibração. No laboratório, a análise do padrão controlo constitui uma parcela de 10% do total das análises realizadas. Como exemplo, na tabela 4.18 são apresentados os valores experimentais obtidos para o padrão controlo de bromatos, cuja concentração é de  $10 \mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ .

Tabela 4.18: Valores obtidos para as análises do padrão controlo de  $10 \mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ .

Análises Realizadas	PC1 ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	PC2 ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )	Média PC ( $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ )
1	9,99	9,83	9,91
2	10,21	9,93	10,07
3	9,76	9,70	9,73
4	10,14	9,79	9,97
5	10,03	10,05	10,04
6	9,56	9,96	9,76
7	9,85	9,86	10,08
8	10,10	10,06	10,08
9	9,70	9,69	9,70
10	9,85	9,99	9,92
11	10,00	9,90	9,95
12	9,99	10,02	10,01
13	10,06	10,02	10,04
14	9,98	9,88	9,93
15	10,01	10,04	10,03

Os valores dos padrões controlo só são aceites se se encontrarem dentro dos limites da carta de controlo de médias para o padrão controlo em vigor no laboratório.

#### 4.4.3 - Cartas de controlo

As cartas de controlo são uma ferramenta muito útil e eficiente para exercer e visualizar um controlo contínuo sobre os resultados produzidos; através das cartas é possível detetar erros que possam ocorrer, verificando se o processo está sob controlo ou não.

Neste trabalho são apresentadas cartas de controlo de indivíduos, amplitudes relativas e médias, em que se representa a variação no tempo dos seguintes parâmetros: declives das curvas de calibração, duplicados e padrão controlo, respetivamente.

#### 4.4.3.1 - Cartas de controlo do declive

A representação em cartas de controlo de um parâmetro da curva de calibração é um auxiliar na deteção de falhas na metodologia analítica. A análise dos valores do declive pretende avaliar flutuações nas calibrações devidas à resposta do aparelho ou a erros na preparação de padrões e/ou deterioração de reagentes. As cartas de controlo do declive são cartas de indivíduos. Este tipo de cartas representa ao longo do tempo um determinado parâmetro em função do teor [24].

As cartas de controlo correspondentes aos valores dos declives das curvas de calibração analisadas neste trabalho (tabela 4.7) são apresentadas na figura 4.5.

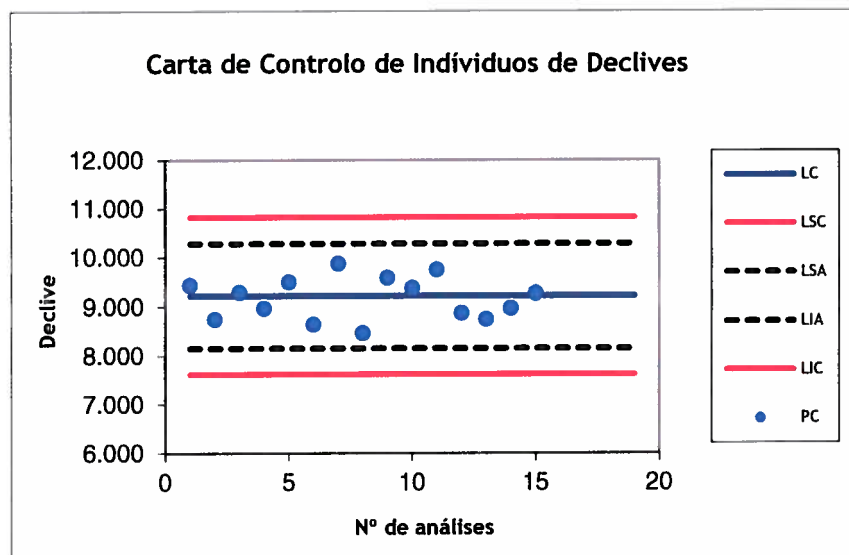


Figura 4.5: Carta de controlo de indivíduos de declives.

(LIC: Limite inferior de controlo; LSC: Limite superior de controlo; LIA: Limite inferior de aviso; LSA: Limite superior de aviso; LC: Linha central).

Ao analisarmos a carta de controlo de declives podemos constatar que todos os valores estão dentro dos limites da mesma, e que estes valores não apresentam nenhum tipo de tendências, pelo que podemos dizer que os declives estão sob controlo estatístico.

#### 4.4.3.2 - Cartas de controlo dos duplicados

As cartas de controlo dos duplicados são cartas de amplitudes médias. Estas representam ao longo do tempo a diferença de valores entre vários ensaios repetidos, no nosso caso, do mesmo material, a mesma amostra [24]. As cartas de amplitudes assumem que, estando o método sob controlo estatístico, os desvios entre réplicas se mantêm dentro dos limites pré-determinados [22].

As cartas de controlo correspondentes aos valores obtidos para as amostras analisadas em duplicado (tabela 4.17) são apresentadas na figura 4.6.

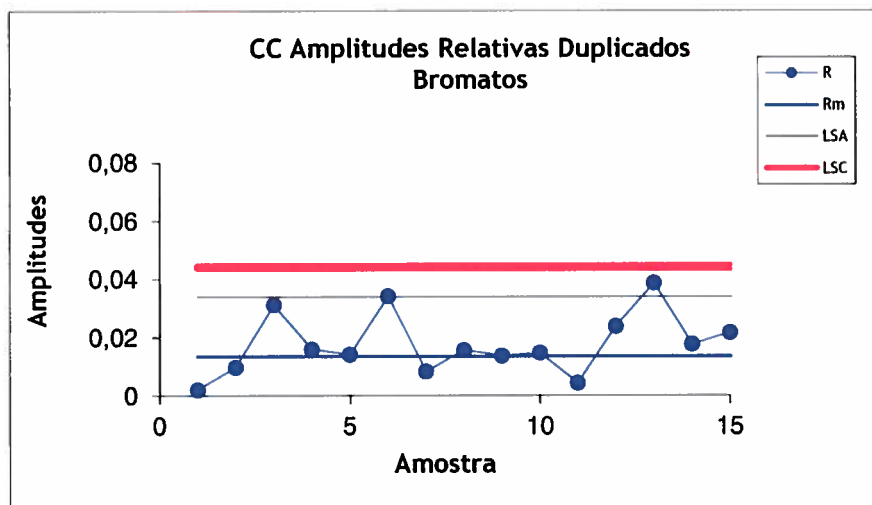


Figura 4.6: Carta de controlo de amplitudes relativas para amostras analisadas em duplicado.

(LSA: Limite superior de aviso; LSC: Limite superior de controlo; R: amplitude relativa; Rm: linha central).

Ao analisarmos a carta de controlo de amplitudes para os duplicados podemos constatar que todos os valores estão dentro dos limites da mesma, e que estes valores não apresentam nenhum tipo de tendências, pelo que podemos dizer que os duplicados estão sob controlo estatístico.

#### 4.4.3.3 - Cartas de controlo do padrão controlo

A representação em cartas de controlo de um padrão controlo (material de referência interno) permite-nos obter informações sobre a estabilidade do equipamento, estado dos reagentes e desempenho dos analistas. As cartas de controlo do padrão controlo são cartas de médias. Este tipo de cartas representa ao longo do tempo a média de um determinado parâmetro em função do teor [24].

As cartas de controlo correspondentes aos valores obtidos para as médias do padrão controlo (tabela 4.18) são apresentadas na figura 4.7.

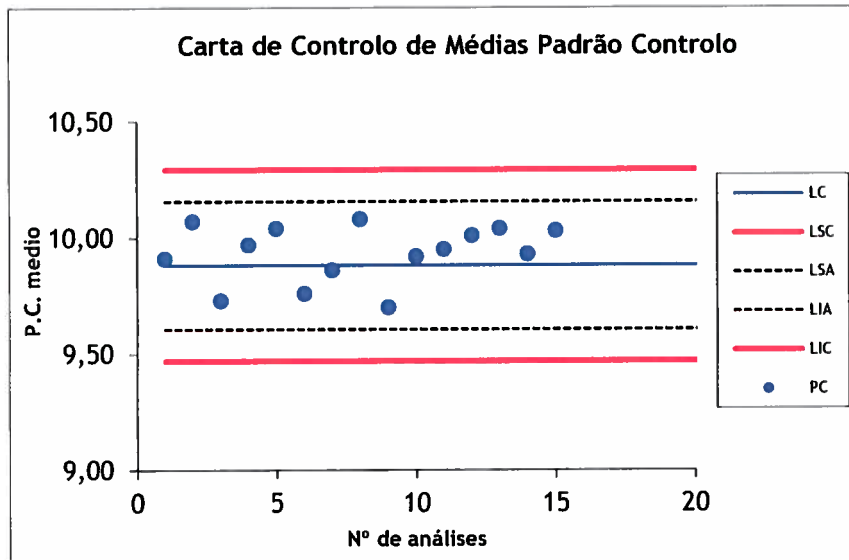


Figura 4.7: Carta de controlo de médias do padrão controlo.

(LIC: Limite inferior de controlo; LSC: Limite superior de controlo; LIA: Limite inferior de aviso; LSA: Limite superior de aviso; LC: Linha central).

Ao analisarmos a carta de controlo do padrão controlo podemos constatar que todos os valores se encontram dentro dos limites do mesmo. No entanto, temos que ter em atenção o próximo ponto a ser analisado, uma vez que temos 6 pontos consecutivos acima da linha central. Se o próximo ponto se localizar abaixo da linha central, aceitar os resultados da análise. Se o novo ponto se encontrar novamente acima da linha central, teremos que interromper as análises e corrigir o problema, pois estamos com uma tendência. No entanto, até ao momento podemos afirmar que o padrão controlo está sob controlo estatístico.

## ***CAPÍTULO 5***

### ***Conclusões***

---

---

## 5 - Conclusões

A importância deste trabalho reside na necessidade que o Laboratório apresentava de ter um método de análise para determinação de bromatos, válido e otimizado, capaz de responder adequadamente às exigências da legislação em vigor, para águas de consumo.

Assim, o objetivo principal foi implementar e validar um método interno para a determinação de bromatos em águas de consumo, utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, com detecção por UV e com adição de reagente pós-coluna, utilizando como norma de referência a EPA 317.0: "Determination of inorganic oxyhalide disinfection by products in drinking water using ion chromatography with the addition of a postcolumn reagent for trace bromate analysis".

Apresentam-se algumas conclusões obtidas através do estudo efetuado para a validação do método (com recurso à avaliação direta e indireta).

As curvas de calibração obtidas são lineares, ou seja, têm capacidade para gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito em toda a gama de padrões. A linearidade foi estudada através do teste da linearidade (teste PG) e também através da análise gráfica da curva de calibração obtida, dos resíduos e do respetivo coeficiente de correlação ( $R \geq 0,995$ ).

A gama de trabalho adaptada (2 a 20  $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ ) é adequada, pois através do teste da homogeneidade de variâncias verificou-se que as diferenças de variâncias não são significativas.

O método é sensível, ou seja, consegue distinguir pequenas diferenças de concentração de bromato e analisando os valores de declives obtidos podemos constatar que existe estabilidade dos mesmos, pois em termos de exatidão e precisão não apresentam uma variação superior a 10%.

O limite de deteção obtido experimentalmente é de 0,23  $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$  e o limite de quantificação é de 2,0  $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$  (adotou-se como estimativa do limite de quantificação a concentração do padrão utilizado, uma vez que o erro relativo e o coeficiente de variação são inferiores a 10 %). Os limiares analíticos obtidos experimentalmente satisfazem as exigências de desempenho do método analítico descritas no Decreto-Lei 306/2007, que rege a qualidade da água para consumo humano.

O método apresenta uma boa especificidade e seletividade, ou seja, apresenta uma boa capacidade para distinguir os analitos das interferências presentes nas amostras. Esta avaliação realizou-se através do estudo de ensaios de recuperação em diversas amostras. As percentagens de recuperação obtidas variaram entre 92 e 101%, o que evidencia a boa especificidade e seletividade da técnica analítica desenvolvida.

A exatidão do método é de 0,17  $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$  e a precisão é 0,032  $\mu\text{g BrO}_3/\text{L}$ . Ambos os valores satisfazem as exigências de desempenho do método analítico descritas no Decreto-Lei 306/2007.

Através dos resultados obtidos nos ensaios de comparação interlaboratorial foi calculado o fator de desempenho, *Z-score*, como forma de avaliação da exatidão do método de

ensaio implementado. A exatidão avaliada através de ensaios de comparação interlaboratorial evidenciou um desempenho satisfatório do método analítico. Foi também realizado um teste t para avaliar a existência de erros sistemáticos na metodologia implementada. Os resultados obtidos indicam a não existência de erros sistemáticos.

Procedeu-se também à comparação do método de ensaio (CLAE) com um método de referência (CI) através do teste t das diferenças (amostras emparelhadas) em que foram analisadas as mesmas amostras por ambos os métodos. Os resultados provenientes dos dois métodos permitem-nos concluir que não existem desvios significativos entre eles.

Assim, após a realização de todos os estudos necessários à validação do método de ensaio podemos concluir que os parâmetros estudados se encontram dentro dos limites impostos pela legislação em vigor para as águas de consumo (Decreto-Lei 306/2007) assim como dos limites dos critérios de aceitação e controlo em vigor no Laboratório.

Podemos então afirmar que o método interno validado tem as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida. Tal foi confirmado, com a posterior acreditação deste método pelo IPAC, o que significa para o Laboratório, o reconhecimento formal de competência para a sua execução.

## ***Referências Bibliográficas***

---

---

## Referências Bibliográficas

- [1] Comunicado CRUP - Recomendação de 8 de janeiro de 2011.
- [2] Decreto-Lei nº 306/2007, Diário da República de 27 Agosto de 2007.
- [3] Guia RELACRE 13: “Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química”, RELACRE, Lisboa, 2000.
- [4] EPA 317.0 - “Determination of inorganic oxyhalide disinfection by products in drinking water using ion cromathography with addition of a post column reagent for trace bromated analysis”, Revisão 2, Julho 2001.
- [5] Alley, E. R.; “Water quality control handbook”, McGraw Hill Professional, 2000.
- [6] Mendes, B.; Oliveira, J. F. S.; “Qualidade da água para consumo Humano”- LIDEL- Edições Técnicas Lda, 2004.
- [7] Kegleyand, S.; Andrews, J.; “The chemistry of water”, California, University Science Books Sausalite, 1998.
- [8] Who, “Guidelines for drinking-water quality”, Geneva, World Health Organization, 4<sup>nd</sup> edition, 2011.
- [9] Vitale, K.; Janov-Holcer, N.; Marinković, N.; Pavie, T.; “Water and public health: legislation as a tool for improving living standards”, Modern Tools and Methods of Water Treatment for Improving Living Standards”, Nato Science Series, Earth and Environmental Sciences, vol. 48, 2005.
- [10] Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 Outubro 2000, Jornal Oficial das Comunidades Europeias.
- [11] Recomendação IRAR nº 7/2005: “Controlo dos bromatos na água para consumo humano”, Instituto Regulador de Águas e Resíduos, Lisboa, 2005.
- [12] Gonçalves, M. E. P.; Camões, M. F.; Paiva, J. M.; Benoliel, M. J.; Carneiro, R. N.; “Validação do método de determinação simultânea dos iões brometo e bromato por cromatografia iónica em águas de consumo humano”, *Quimica Nova*, Vol. 27, No. 3, 2004.
- [13] Simpson, C.F.; “Practical High Performance Liquid Chromatography”, Heyden & Son, 1978.
- [14] Skoog, D. A.; Holler, J.; Nieman, T.; “Princípios de Análise Instrumental ”, Porto Alegre, Bookman, 5ª edição, 2002.

- [15] [www.biomedicinabrasil.com/2012/10/metodos-cromatograficos.html](http://www.biomedicinabrasil.com/2012/10/metodos-cromatograficos.html), 2013-03-27.
- [16] Neto, F. R. A.; Nunes, D. S. S.; “Cromatografia: Princípios Básicos e Técnicas Afins”, Rio de Janeiro, RJ, 2003.
- [17] [www.ifrj.edu.br/webfm\\_send/546](http://www.ifrj.edu.br/webfm_send/546), 2013-04-04.
- [18] Barbosa, E. A.; “Teor de Apramicina: desenvolvimento e validação de método empregando cromatografia líquida de alta eficiência comparativamente a um doseamento microbiológico”, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [19] Figueiredo, T. M. P.; “Validação de métodos analíticos: Determinação do teor de açúcar numa amostra de produto alimentar.”, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2012.
- [20] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/d3252?lang=pt&region=PT>, 2013-03-28.
- [21] NP EN ISO/IEC 17025:2005, “Requisitos Gerais de Competência para Laboratórios de Ensaio e Calibração”; Instituto Português da Qualidade, segunda edição, 2005.
- [22] Guia RELACRE 3: “Validação de Resultados em Laboratórios Químicos”, RELACRE, Lisboa, 1996.
- [23] Sarmiento, J. M.; Guia RELACRE 3: “Controlo de Qualidade Aplicado à Análise de Água de Consumo por ICP-MS”, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.
- [24] Guia RELACRE 9: “Alguns Exemplos de Cartas de Controlo em Laboratórios de Análise Química”, RELACRE, Lisboa, 1998.
- [25] ISO 7870: “Cartes de contrôle - Principes généraux et introduction à l’emploi”, 1993.
- [26] ASTM D3694-96: “Preparation of samples containers and preservation of organic constituents”, 2011.
- [27] ISO 5667-3: “Water quality - Sampling, Part3 - Guidance on the preservation and handling of water samples”, 2012.
- [28] Miller, J.C. and Miller, J.N.; “Statistics for Analytical Chemistry”- Ellis Horwood, 3rd edition, 1993.
- [29] EPA 300.01 - “Determination of inorganic anions in drinking water by ion cromathography”, Revisão 1, Abril 1999.

[30] ISO 8466-1, “Water Quality- Calibration and Evaluation of Analytical Methods and Estimation of Performance Characteristics- Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function”; first edition, 1990.

[31] <http://www.iefp.pt/formacao/ModalidadesFormacao/CursosAdultos.aspx>, 17-02-2013.

***Anexos***

---

---

***Tabelas***

---

---

Tabela 1: Valores para a distribuição F a um nível de significância de 99 % [30].

$f_2/f_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	4052	4999,5	5403	5625	5764	5859	5928	5982	6022	6056
2	98,50	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,37	99,39	99,40
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,35	27,23
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05
6	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85
11	9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30
13	9,07	6,70	5,74	5,21	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10
14	8,86	6,51	5,56	5,04	4,69	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80

Tabela 2: *t*-distribution [28].

Value of t for a confidence interval of	95%	98%	99%
Critical value of  t  for P values of	0,05	0,02	0,01
Number of degrees of freedom			
1	12,71	31,82	63,66
2	4,30	6,96	9,92
3	3,18	4,54	5,84
4	2,78	3,75	4,60
5	2,57	3,36	4,03
6	2,45	3,14	3,71
7	2,36	3,00	3,50
8	2,31	2,90	3,36
9	2,26	2,82	3,25
10	2,23	2,76	3,17
12	2,18	2,68	3,05
14	2,14	2,62	2,98
16	2,12	2,58	2,92
18	2,10	2,55	2,88
20	2,09	2,53	2,85
30	2,04	2,46	2,75
50	2,01	2,40	2,68
$\infty$	1,96	2,33	2,58

## ***Curriculum Vitae***

---

---

# 1 - Dados Biográficos

**Nome:** Sónia Cristina Pereira Ferreira

**Data de Nascimento:** 7 de julho de 1977

**Naturalidade:** Évora

**Filiação:** João Manuel Peixoto Ferreira e Domingas da Conceição Dias Pereira Ferreira

**Estado Civil:** Casada

## 2 - Habilitações Literárias

Obteve a licenciatura em Química Industrial, na Universidade da Beira Interior, em julho de 2000, com a classificação final de 13 valores. No âmbito do projeto de fim de curso apresentou o trabalho intitulado “Eletrossíntese e caracterização de polímeros condutores”, classificado com dezanove valores.

## 3 - Habilitações Profissionais

A sua carreira profissional foi construída exclusivamente no CITEVE (Centro Tecnológico das Indústrias Têxteis e do Vestuário de Portugal) e no CITEVE ALIMENTAR. Em 2 de dezembro de 2001 ingressou nos quadros técnicos do Laboratório de Águas e Efluentes do CITEVE como coordenadora adjunta, cargo que exerceu até 31 de maio de 2011. A partir de 1 de junho de 2011 passou a exercer funções como Técnica Responsável da Secção de Cromatografia do Laboratório de Águas e Segurança Alimentar do CITEVE ALIMENTAR até 29 de fevereiro de 2012.

## 4 - Atividades Profissionais

### 4.1 - Técnica Superior de Laboratório

Desde o seu ingresso como colaboradora do CITEVE e posteriormente do CITEVE ALIMENTAR a sua actividade profissional foi sempre desenvolvida no departamento laboratorial dos mesmos, mais concretamente, no Laboratório de Águas e Efluentes e no Laboratório de Águas e Segurança Alimentar, respetivamente. As funções desempenhadas e as tarefas

realizadas pela signatária, ao longo do seu percurso profissional serão em seguida, descritas mais detalhadamente.

## **Dezembro de 2001 a maio de 2011**

Durante este período exerceu funções de Coordenadora Adjunta do Laboratório de Águas e Efluentes, um laboratório acreditado desde 1998, à altura pela norma NP EN 45001 e a partir de 2000 pela norma NP EN ISO/IEC 17025 (requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração). Este laboratório tem como área de actividade a realização de análises de caracterização físico-química e microbiológica dos vários tipos de águas (consumo humano, superficial, natural, mineral, termal, balnear, rega, piscina, processos industriais, residuais), resíduos, lamas e solos.

As funções desempenhadas consistiram em prestar apoio à coordenação do laboratório, com a execução dos trabalhos de maior complexidade e responsabilidade, nomeadamente na área do Sistema da Qualidade, na supervisão e planeamento da realização dos ensaios, no apoio aos técnicos que os executam, na validação dos resultados dos ensaios realizados e em todo o controlo de qualidade em vigor no laboratório, mais detalhadamente:

- Elaborou em conjunto com a diretora e a coordenadora do laboratório os procedimentos da qualidade do Laboratório de Águas e Efluentes.
  - Elaborou os procedimentos de calibração, procedimentos de manutenção, métodos internos e instruções de trabalho da seção de cromatografia do Laboratório de Águas e Efluentes.
  - Pertenceu ao grupo de melhoria da qualidade, ferramenta muito útil com vista a melhoria contínua de qualquer sistema de gestão e que se baseia em acompanhar, supervisionar, dinamizar e avaliar o mesmo.
  - Foi responsável por todo o controlo de qualidade realizado na seção de cromatografia do Laboratório de Águas e Efluentes, nomeadamente elaborou cartas de controlo estatístico (médias, indivíduos, amplitudes, amplitudes relativas) e critérios de aceitação.
  - Foi responsável pelo cumprimento dos procedimentos de manutenção do Laboratório de Águas e Efluentes.
  - Foi responsável pela emissão dos planos de calibração mensais e da calibração de equipamentos específicos na seção de cromatografia do Laboratório de Águas e Efluentes.
-

- Foi responsável pelo processo de subcontratação de ensaios a outros laboratórios, desde a realização de consultas, análise das propostas e elaboração das requisições.
- Foi auditora interna dos laboratórios do CITEVE no âmbito da norma NP EN ISO/IEC 17025 (requisitos técnicos).
- Acompanhou e foi interlocutora das auditorias internas e externas realizadas anualmente ao laboratório, no âmbito da norma NP EN ISO/IEC 17025.
- Orientou e coorientou de vários estágios curriculares e um estágio profissional do IEFP.
- Implementou e validou métodos de ensaios, nomeadamente os métodos para determinação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, bromatos, compostos orgânicos voláteis, trihalometanos e pesticidas, sendo posteriormente obtida a sua acreditação.
- Foi responsável pela realização e boa execução dos ensaios de comparação interlaboratorial na secção de Cromatografia do Laboratório de Águas e Efluentes.
- Supervisionou e planeou a realização dos ensaios da secção de Cromatografia do Laboratório de Águas e Efluentes.
- Validou os resultados dos ensaios efetuados pelos técnicos de laboratório de forma a garantir o cumprimento de todo o controlo de qualidade em vigor no laboratório.
- Realizou ensaios de determinação de aniões em águas de consumo, naturais, de processo, balneares e residuais por cromatografia iónica.
- Realizou ensaios de determinação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em águas de consumo, naturais, de processos e residuais por extração em fase sólida e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com deteção por fluorescência.
- Realizou ensaios de determinação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em águas de residuais por extração líquido-líquido e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com deteção por fluorescência.
- Realizou ensaios de determinação de trihalometanos em águas de consumo por microextração em fase sólida e análise por cromatografia gasosa com detetor ECD (detetor de captura eletrónica).

- Realizou ensaios de determinação de compostos orgânicos voláteis em águas de consumo, naturais, de processo e residuais por extração por Purge & Trap e análise por cromatografia gasosa com deteção por espectrofotometria de massa.
- Realizou ensaios de determinação de compostos orgânicos voláteis em lamas e resíduos por extração por Purge & Trap e análise por cromatografia gasosa com deteção por espectrofotometria de massa.
- Realizou ensaios de determinação de pesticidas organoclorados e organofosforados em águas de consumo e naturais por microextração em fase sólida e análise por cromatografia gasosa com detetor ECD (detetor de captura eletrónica) .
- Realizou ensaios de determinação de pesticidas organofosforados em águas de consumo, naturais e residuais por extração em fase sólida e análise por cromatografia gasosa com detetor NPD (detetor de azoto e fósforo).
- Realizou ensaios de determinação de pesticidas organoclorados em águas de consumo, naturais e residuais por extração em fase sólida e análise por cromatografia gasosa com detetor EDC (detetor de captura eletrónica).
- Realizou ensaios de determinação de bromatos em águas para consumo humano, naturais e de processo por cromatografia líquida de alta eficiência com deteção por UV e com adição de reagente pós-coluna.
- Realizou ensaios de determinação de anti traça em tecidos e materiais têxteis por extração e análise por cromatografia líquida de alta eficiência e deteção por UV.
- Realizou ensaios de determinação de patulina por extração líquido-líquido e análise por cromatografia líquida de alta eficiência e deteção por UV.

## **Outubro de 2010 a maio de 2011**

Este período coincidiu com a reestruturação a nível organizacional do CITEVE para o polo da Covilhã, onde surgiu um novo serviço relacionado com a segurança alimentar e uma nova denominação: CITEVE ALIMENTAR. O laboratório alarga o seu âmbito de atuação à área alimentar, executando análises físico-químicas e microbiológicas em alimentos tão diversos como o azeite, vinho, lacticínios, carnes e produtos cárneos, cereais e hortofrutícolas e passa também a possuir uma nova denominação: Laboratório de Águas e Segurança Alimentar. A signatária continuou a desempenhar a mesma função, agora denominada de Coordenadora

Adjunta do Laboratório de Águas e Segurança Alimentar. Todas as actividades realizadas e responsabilidades assumidas no anterior período permaneceram, sendo acrescentadas das funções referentes ao novo serviço da Segurança Alimentar, das quais se destacam as seguintes:

- Foi responsável pela pesquisa bibliográfica das normas e métodos de ensaio a implementar na área da Segurança Alimentar na Secção de Cromatografia do Laboratório.
  - Foi responsável pelo levantamento das necessidades de novos equipamentos, consumíveis e material de laboratório com vista à realização dos ensaios no âmbito da Segurança Alimentar, na Secção de Cromatografia do Laboratório.
  - Implementou e validou vários métodos de ensaios no âmbito alimentar, nomeadamente Aflatoxinas, Ocratoxina A, Hidroximetilfurfural, Açúcares, Vitaminas e Pesticidas em diversas matrizes, com vista à obtenção da sua acreditação.
  - Elaborou os procedimentos de manutenção, métodos internos e instruções de trabalho para os novos métodos de ensaio do âmbito da Segurança Alimentar, na Secção de Cromatografia do Laboratório.
  - Realizou ensaios de determinação de Aflatoxina B1 e a soma das Aflatoxinas B1, B2, G1 e G2 em amostras de cereais, frutos de casca dura e derivados, utilizando limpeza com coluna de imunoafinidade e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com deteção por fluorescência e derivatização pós-coluna.
  - Realizou ensaios de determinação de Ocratoxina A em amostras de cevada e de café torrado, utilizando limpeza com coluna de imunoafinidade e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com deteção por fluorescência.
  - Realizou ensaios de determinação de Ocratoxina A em amostras de vinho e cerveja, utilizando limpeza com coluna de imunoafinidade e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com deteção por fluorescência.
  - Realizou ensaios de determinação de Ocratoxina A e Aflatoxinas em amostras de especiarias (pimenta, canela, noz moscada, açafrão, caril, cominhos e pimentão doce) utilizando limpeza com coluna de imunoafinidade e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com deteção por fluorescência.
-

- Realizou ensaios de determinação de Aflatoxina M1 em amostras de leite e leite em pó, utilizando limpeza com coluna de imunoafinidade e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por fluorescência.
- Realizou ensaios de determinação de açúcares em amostras de vinho, por extração em fase sólida e análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por índice de refração.
- Realizou ensaios de determinação de açúcares em amostras de mel, por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por índice de refração.
- Realizou ensaios de determinação de Hidroximetilfurfural em amostras de mel por análise espectrofotométrica.
- Realizou ensaios de determinação de Hidroximetilfurfural em amostras de mel por análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por UV.

## **Junho de 2011 a fevereiro de 2012**

Este período corresponde a uma reestruturação organizacional do CITEVE Alimentar a diversos níveis, nomeadamente no organigrama do Laboratório de Águas e Segurança Alimentar. A função desempenhada até então pela signatária foi extinta e esta passou a ocupar a função de Técnica Responsável do Laboratório de Cromatografia, mas todas as responsabilidades e tarefas desempenhadas se mantiveram.

## **4.2 - Formadora**

O CITEVE, através do seu Departamento de Formação, sempre se assumiu como um elemento ativo na dinâmica de formação orientada para vários sectores, quer em formações modulares certificadas, especialização tecnológica ou cursos de Educação e Formação de Adultos (EFA). Tendo em vista a elevação dos níveis de qualificação dos ativos no setor das águas, o CITEVE realizou diversas ações de formação que permitiam a atualização, a reciclagem, o aperfeiçoamento e a aquisição de novas competências relevantes nesta área. Outro âmbito formativo do CITEVE, já referido, foi a Educação e Formação de Adultos, em que o objetivo principal deste tipo de cursos é “elevar os níveis de habilitação escolar e profissional da população portuguesa adulta, através de uma oferta integrada de educação e formação que potencie as suas condições de empregabilidade e certifique as competências adquiridas ao longo da vida” [31].

Como quadro técnico qualificado do CITEVE e portadora do Certificado de Aptidão Profissional nº EDF 8019/2003 DA, emitido pelo IEFP, em 27 de junho de 2003, foi formadora interna e ministrou as seguintes ações de formação:

- “Qualidade da água para consumo humano”, nível V, organizado pelo CITEVE, Covilhã, de 13 a 15 de junho de 2006, com a duração de 6 horas.
- Curso EFA de Técnico de Controlo de Qualidade Alimentar, nível III, organizado pelo CITEVE, Covilhã, de 25 de fevereiro a 1 de julho de 2011, com a duração de 25 horas.

## **5 - Formação Profissional**

### **5.1 - Estágios**

#### **1 de julho a 31 de dezembro de 2000**

Estágio pelo programa PRODEP III - medida 3/ação 3.2, no Laboratório de Águas e Efluentes do CITEVE, com o tema “Análise de compostos orgânicos por cromatografia gasosa”, com a classificação de Muito Bom.

#### **1 de janeiro a 29 de fevereiro de 2001**

Estágio curricular no Laboratório de Águas e Efluentes do CITEVE, na área laboratorial.

#### **1 de março a 30 de novembro de 2001**

Estágio profissional do Instituto do Emprego e Formação Profissional, no Laboratório de Águas e Efluentes do CITEVE, na área laboratorial, com a classificação de Muito Bom.

### **5.2 - Cursos de Formação**

Nos dias de hoje, em que as mudanças se operam a todo o instante, para nos mantermos atualizados, é necessário melhorar e adquirir novas competências técnicas e qualificações através da formação profissional. É com esta consciência de que a formação é um fator determinante para a melhoria do seu desempenho e da sua valorização, que frequentou várias ações de formação em diversas áreas, as quais se descrevem em seguida:

---

### 5.2.1 Área Laboratorial

- “Cromatografia de Gases”, ministrado pela Soquímica, Lisboa, de 5 a 8 de novembro de 2001, com a duração de 28 horas.
- “Preparação de Amostras para Análise Cromatográfica”, organizado pelo Grupo de Cromatografia da Sociedade Portuguesa de Química, Lisboa, de 12 a 13 de dezembro de 2001.
- “Cromatografia Gasosa/ Espectrometria de Massa (GC/MS)”, ministrado pela RELACRE, Lisboa, de 25 a 27 de março de 2002, com a duração de 21 horas.
- “Validação de Cromatografos de Gases”, organizado pela Thermo Unicam, AEMITEQ, Coimbra, 7 de maio de 2002.
- “Garantia da Qualidade nos Laboratórios de Acordo com a Norma NP EN ISO/IEC 17025)”, ministrado pelo CITEVE, Covilhã, de 14 de junho a 6 de julho de 2002, com a duração de 30 horas.
- “Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)”, ministrado pela RELACRE, Lisboa, de 30 de setembro a 2 de outubro de 2002, com a duração de 21 horas.
- “Validação de Métodos e Instrumentos em Cromatografia”, ministrado pela RELACRE, Lisboa, de 22 a 23 de outubro de 2002, com a duração de 14 horas.
- “Cromatografia Iónica”, ministrado pela RELACRE, Lisboa, de 30 de junho a 1 de julho de 2003, com a duração de 14 horas.
- “Segurança em Laboratórios”, ministrado pela RELACRE, Lisboa, de 27 de novembro a 20 de dezembro de 2004, com a duração de 49 horas.
- “Nova Norma NP EN ISO/IEC 17025:2005”, ministrado pelo CITEVE, Covilhã, de 1 a 22 de junho de 2007, com a duração de 21 horas.
- “Acquity UPLC Acochado ao Espectrómetro de Massas modelo TQD Waters”, ministrado pela Via Athena, Covilhã, de 14 a 16 de setembro de 2011, com a duração de 24 horas.
- “Análise de Pesticidas por LC-MS/MS com Extração por Dispersive SPE (QUECHERS)”, ministrado pela Via Athena, Covilhã, de 23 a 24 de novembro de 2012, com a duração de 16 horas.

### **5.2.2 - Área da Qualidade, Ambiente e Segurança**

- “Técnicas de Gestão Ambiental”, ministrado pelo CITEVE, Covilhã, de 3 de maio a 2 de julho de 2001, com a duração de 30 horas.
  - “Auditorias Ambientais”, ministrado pelo CITEVE, Covilhã, de 3 de setembro a 5 de novembro de 2001, com a duração de 36 horas.
  - “Higiene e Segurança Industrial”, ministrado pelo CITEVE, Covilhã, de 9 de novembro a 24 de novembro de 2001, com a duração de 30 horas.
  - “Sistemas de Drenagem e Tratamentos de Águas Residuais Urbanas”, ministrado pela APDA, Covilhã, de 5 a 15 de março de 2002, com a duração de 35 horas.
  - “Implementação de Sistemas de Qualidade ISO 9000:2000”, ministrado pelo CITEVE, Covilhã, de 07 de maio a 4 de julho de 2002, com a duração de 42 horas.
  - “Metrologia”, ministrado pelo CITEVE, Covilhã, de 10 a 25 de maio de 2002, com a duração de 30 horas.
  - “Preparar a Empresa para a Certificação”, ministrado pelo NERCAB, Covilhã, de 3 a 26 de junho de 2002, com a duração de 30 horas.
  - “Auditorias Internas (ISO 9000:2000)”, ministrado pelo NERCAB, Covilhã, de 1 a 28 de setembro de 2002, com a duração de 30 horas.
  - “Gestão de ETAR/Lamas de ETAR”, ministrado pela APDA, Covilhã, de 27 de novembro a 20 de dezembro de 2002, com a duração de 49 horas.
  - “Aprovisionamento e Gestão de Stocks”, ministrado pelo Nercab, Covilhã, de 15 de outubro a 13 de novembro de 2004, com a duração de 40 horas.
  - “Gestão de Resíduos”, ministrado pela AECBP, Covilhã, de 5 a 29 de julho de 2005, com a duração de 40 horas.
  - “Gestão de Sistemas de Água e Saneamento”, ministrado pela APDA, Covilhã, de 3 a 19 de outubro de 2005, com a duração de 48 horas.
-

- “Normas HACCP”, ministrado pelo NERCAB, Covilhã, de 7 de novembro a 7 de dezembro de 2005, com a duração de 40 horas.

### **5.2.3 - Área Organizacional e Recursos Humanos**

- “Formação Inicial Pedagógica de Formadores”, ministrado pelo CITEVE, Covilhã, de 8 de fevereiro a 20 de abril de 2002, com a duração de 101 horas.
- “Técnicas de Liderança e Condução de Equipas de Trabalho”, ministrado pelo NERCAB, Covilhã, de 9 de março a 7 de abril de 2005, com a duração de 40 horas.
- “Avaliação e Gestão de Desempenho”, ministrado pela AECBP, Covilhã, de 30 de maio a 22 de junho de 2005, com a duração de 30 horas.
- “Formação Pedagógica Inicial de Formadores (versão B-Learning)”, ministrado pela ENA, Covilhã, de 9 de setembro a 26 de novembro de 2010, com a duração de 123 horas.

### **5.2.4 - Área de Informática**

- “Microsoft Excel Avançado”, ministrado pelo CITEVE, Covilhã, de 24 de outubro a 19 de dezembro de 2007, com a duração de 24 horas.

### **5.2.5 - Área Comercial**

- “Sensibilização Comercial”, ministrado pelo CITEVE, Covilhã, 9 de setembro de 2004, com a duração de 4 horas.

## **5.3 - Participação em Seminários e Congressos**

- “2<sup>as</sup> Jornadas de Química da Universidade da Beira Interior”, UBI, Covilhã, de 22 a 24 de março de 1996.
- “3<sup>as</sup> Jornadas de Química da Universidade da Beira Interior”, UBI, Covilhã, de 13 a 15 de dezembro de 1996.
- “2<sup>as</sup> Jornadas Nacionais de Química Industrial”, UBI, Covilhã, de 14 a 16 de março de 1997.
- “3<sup>as</sup> Jornadas Nacionais de Química Industrial”, UBI, Covilhã, de 19 a 21 de março de 1999.

- “4<sup>as</sup> Jornadas Nacionais de Química Industrial”, UBI, Covilhã, de 7 a 9 de abril de 2000.
  - “5<sup>as</sup> Jornadas Nacionais de Química Industrial”, UBI, Covilhã, de 9 a 11 de março de 2001.
  - “2º Encontro Nacional de Cromatografia”, organizado pela Sociedade Portuguesa de Química, Lisboa, de 10 a 12 de dezembro de 2001.
  - “Seminário sobre HPLC e HPLC-MS”, organizado pela Thermo Unicam, AEMITEQ, Coimbra, 28 de fevereiro de 2002.
  - “4º Encontro Nacional de Cromatografia”, organizado pela Sociedade Portuguesa de Química, Évora, de 12 a 14 de dezembro de 2005.
  - “Workshop sobre GC/MS e LC/MS, organizado pela Emílio de Azevedo Campos, Porto, 21 de março de 2006.
  - AGILENT World Tour”, organizado pela Soquimica, Lisboa, 16 de abril de 2007.
  - Seminário “Novas Tecnologias Separativas e Analíticas Aplicadas às Análises Alimentares”, organizado pela Soquimica, Lisboa, 26 de janeiro de 2011.
-

***Certificado de Trabalho***

---

---

## CERTIFICADO DE TRABALHO

Nos termos da alínea a), do n.º 1, do art. 341.º do Código do Trabalho, aprovado pela Lei n.º 7/2009, de 12 de Fevereiro, declaramos para os devidos efeitos que **SÓNIA CRISTINA PEREIRA FERREIRA** foi admitida ao serviço do CITEVE – Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal em 1 de Dezembro de 2001, mantendo-se até 29 de Fevereiro de 2012, data da cessação do respectivo contrato.

Mais se declara que o mesmo desempenhou os seguintes cargos:

- Dezembro 2001 a Setembro 2010 – Coordenador-Adjunta do Laboratório de Águas e Efluentes;
- Outubro 2010 a Maio 2011 - Coordenador-Adjunta do Laboratório de Águas e Segurança Alimentar;
- Junho 2011 a Fevereiro 2012 – Técnica Responsável da Secção de Cromatografia do Laboratório de Águas e Segurança Alimentar;

Vila Nova de Famalicão, 29 de Fevereiro de 2012

A Administração



**CITEVE**

Centro Tecnológico das Indústrias  
Têxtil e do Vestuário de Portugal  
Quinta da Maia - Rua Fernando Mesquita 2785  
4760-034 VILA NOVA DE FAMILIÇÃO

## DECLARAÇÃO

O **CITEVE** – Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, declara para os devidos efeitos que **Sónia Cristina Pereira Ferreira**, portadora do Número de Identificação Civil 11064009, foi auditora interna nos nossos laboratórios no âmbito da EN/ISO IEC17025.

Vila Nova de Famalicão, 16 de Maio de 2012

O Deptº Financeiro e Recursos Humanos



**(Raquel Casimiro)**  
Centro Tecnológico das Indústrias  
Têxtil e do Vestuário de Portugal  
Quinta da Mata - Rua Fernando Mesquita 2785  
4760-034 VILA NOVA DE FAMALICÃO

***Comprovativos da atividade como  
formadora***

---

## DECLARAÇÃO COMPROVATIVA DA EXPERIÊNCIA FORMATIVA

Declara-se que **Sónia Cristina Pereira Ferreira**, portadora do BI n.º **11064009** emitido em **25/06/2003**, pelo Arquivo de Identificação de **Castelo Branco**, exerceu funções como formador pelo CITEVE – Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, na Quinta da Corredoura - 6201-907 Covilhã, representada pelo Director Geral Hélder Fernando da Glória Rosendo, portador do BI n.º 14174447, emitido em 09/01/2006, pelo Arquivo de Identificação de Braga, de acordo com o que a seguir se descreve:

Ano Escolar (01/09 a 31/08)	Data de Início (Dia/Mês)	Data de Conclusão (Dia/Mês)	Componente de Formação	Domínio/Unidade de Formação	Nível	Duração (Horas)	N.º Contrato
2006/2007	13/11	15/11	Científico Tecnológico	QUALIDADE DA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO	V	<b>6</b>	Não tem

Covilhã, 28 de Maio de 2008

Departamento de Formação

  
 \_\_\_\_\_  
 (Goretí Almeida)

DFQ-047/01

## DECLARAÇÃO COMPROVATIVA DE EXPERIÊNCIA FORMATIVA

Eu, Alfredo Augusto Azevedo Morais Lima, na qualidade de Director do Departamento de Formação e Qualificação do CITEVE, certificado pela DGERT, NIPC 502 201 886, com sede na Quinta da Maia – Rua Fernando Mesquita, 2785, 4760-034 Vila Nova de Famalicão, declaro que Sónia Cristina Pereira Ferreira, portadora do Cartão do Cidadão n.º 11064009 8ZZ1, valido até 27/02/2014, titular da Licenciatura em Química Industrial, exerceu funções como Formadora nesta entidade, ministrando as UFCD, na(s) área(s) e no total de horas a seguir discriminados:


Ano Escolar	Data de Início		Data de Conclusão		Área de Formação	Nível	Curso	N.º total de horas
	Dia	Mês	Dia	Mês				
2010/2011	25	02	01	07	541 - Indústrias Alimentares	III	TÉCNICO DE CONTROLO DE QUALIDADE ALIMENTAR 1710 - Estatística e controlo da qualidade em análise físico-química	25
<b>Total</b>								<b>25</b>

V. N. Famalicão, 23 de Novembro de 2011

Assinatura \_\_\_\_\_<sup>1</sup>

<sup>1</sup> A assinatura deve ser conforme a do documento de identificação, sobreposta por carimbo ou selo branco da entidade e, caso não seja legível, indicar também o nome.



MINISTÉRIO DO TRABALHO E DA SOLIDARIEDADE  
 INSTITUTO DO EMPREGO E FORMAÇÃO PROFISSIONAL

**SNOP**

SISTEMA NACIONAL DE CERTIFICAÇÃO PROFISSIONAL

## CERTIFICADO DE APTIDÃO PROFISSIONAL

(Decreto-Lei n.º 95/92, de 23 de Maio e Decreto-Regulamentar n.º 68/94, de 26 de Novembro)

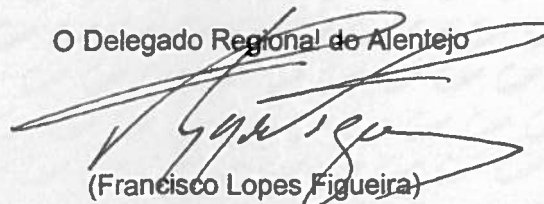
Certifica-se que **SÓNIA CRISTINA PEREIRA FERREIRA** nascida em 07-07-1977, natural de Évora, portadora do B.I. nº 11064009 emitido pelo Arquivo de Identificação de Évora, em 04-01-1999, possui competências pedagógicas para exercer a profissão de **FORMADOR (M/F)**, conforme as que são definidas no respectivo perfil profissional.



Instituto do Emprego e Formação Profissional, entidade certificadora competente ao abrigo dos Decretos Regulamentares 66/94 de 18 de Novembro e 26/97 de 18 de Junho.

Évora, 27 de Junho de 2003

O Delegado Regional do Alentejo



(Francisco Lopes Figueira)

Certificado nº EDF 8019/2003 DA Válido até 27-06-2008

Nota: Onde se lê "Ministério do Trabalho e da Solidariedade" deve ler-se "Ministério da Segurança Social e do Trabalho" conforme o estipulado no n.º 2 do art.º 23.º do Dec-Lei n.º 120/2002 de 3 de Maio de 2002 que aprovou a lei orgânica do XV Governo Constitucional.

***Comprovativos da realização de  
estágios***

---

---



Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil  
e do Vestuário de Portugal

## DECLARAÇÃO

Para os devidos efeitos se declara que Sónia Cristina Pereira Ferreira, portadora do B.I. nº 11064009, emitido em 04/01/1999 , pelo Arquivo de Identificação de Évora, frequentou um estágio no âmbito do PRODEP, no CITEVE – Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal – Delegação da Covilhã, desde 01/07/2000 a 29/12/2000, no Laboratório de Águas.

Covilhã, 29 de Dezembro de 2000.

Departamento de Formação



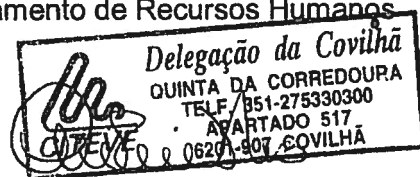
Centro Tecnológico das Industrias Têxtil  
e do Vestuário de Portugal

## DECLARAÇÃO

Para os devido efeitos se declara que Sónia Cristina Pereira Ferreira, portadora do B.I. nº 11064009 de 04/01/1999, realizou um Estágio Curricular de 2 meses no CITEVE – Polo da Covilhã, com início a 01/01/2001 e fim a 28/02/2001.

Covilhã, 28 de Fevereiro de 2001.

Departamento de Recursos Humanos



(Cristina Reis)

## CERTIFICADO

### DE FREQUÊNCIA DE ESTÁGIO PROFISSIONAL

(Portaria nº 268/97, de 18 de Abril, com as alterações introduzidas pela Portaria nº 127/97, de 26 de Dezembro)

Certifica-se que Sónia Cristina Pereira Ferreira,  
natural de Évora, nascida a 07/07/1977, portadora do B.I. nº 11064009, emitido  
pelo Arquivo de Identificação de Évora, em 04/01/1999, concluiu, nesta Entidade,  
um Estágio Profissional, em contexto real de trabalho, como Técnica Superior no  
Laboratório de Águas e Efluentes, que decorreu de 01 - 03 - 2001 a 30 - 11 - 2001,  
com a duração total de 9 meses, tendo obtido o seguinte aproveitamento: MUITO  
BOM.

Covilhã, 30 de Novembro de 2001.

O Representante da Entidade,



***Certificados de Formação -  
Área Laboratorial***

---

---



**SOQUÍMICA**  
Sociedade de Representações de Química, Lda

# DECLARAÇÃO

Para os devidos efeitos declaramos que a Exma. Sra. **SÓNIA CRISTINA PEREIRA FERREIRA** esteve presente no **CURSO DE CROMATOGRAFIA DE GASES** realizado nas nossas instalações em 5,6,7 e 8 de Novembro de 2001, num total de 28 horas.

Lisboa, 8 de Novembro de 2001

A Monitora

**SOQUÍMICA**  
A Gerência



**SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA**

## **CERTIFICADO**

Certifica-se que Sérgio Ferreira,  
participou no **Curso de Preparação de Amostras para Análise Cromatográfica**, organizado pelo Grupo de Cromatografia da Sociedade Portuguesa de Química durante os dias 12 e 13 de Dezembro de 2001.

Lisboa, 12 de Dezembro de 2001

A Comissão Organizadora

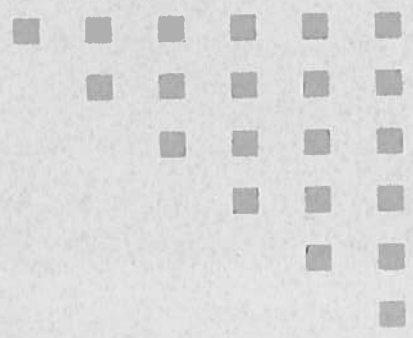
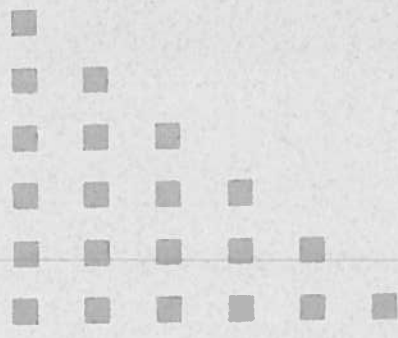
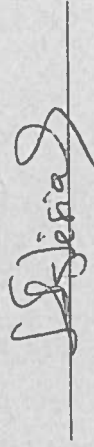


# CERTIFICADO DE PRESENÇA

Certificamos que  
Sónia Cristina Pereira Ferreira  
frequentou a edição de  
25, 26, 27 de Março de 2002  
da acção de formação  
Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa (GC-MS)  
21Horas

**RELACRE**  
Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

A DIRECÇÃO TÉCNICA



CERTIFICADO

Certificamos que :

**SÓNIA CRISTINA PEREIRA FERREIRA**

---

Participou no “Curso sobre Validação de Cromatógrafos de Gases” realizado na AEMITEQ no dia 7 de Maio de 2002, com o seguinte Programa.

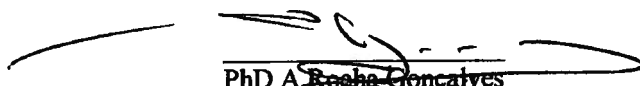
- 10:00- Apresentação do Programa (Dr. Daniel Ettlin)*
- 10:15- Introdução à Cromatografia de Gases” (Dr. Jacinto Castanho)*
- 11:00- Qualificação de Sistemas (Dr. Daniel Ettlin)*
- 11:30- Coffee Break*
- 12:00- Validação de Métodos cromatográficos (Dra. Teresa Morgado – AEMITEQ)*
- 13:00 Almoço*
- 14:30 –Validação de Cromatógrafos de Gases (Dr. Jacinto Castanho)*
- 15:00- Trabalhos Práticos*
- 17:30- Encerramento*

Pela ThermoUnicam



Daniel Ettlin  
Gerente de Produto

Pela AEMITEQ



PhD A. Rocha Gonçalves  
Presid. Direcção

# CERTIFICADO DE FREQUÊNCIA DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL

(Decreto Regulamentar n.º 35/2002, de 23 de Abril)

CITEVE – Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal,  
contribuinte n.º 502 201 886, com residência na Quinta da Corredoura – 6200 – 907 Covilhã

Certifica-se que **Sónia Cristina Pereira Ferreira**, natural de Évora (Sé), nascida a 07/07/1977, nacionalidade Portuguesa, sexo Feminino, portador do documento de identificação Bilhete de Identidade n.º 11064009, emitido por Évora em 04/01/1999, frequentou de 14 de Junho de 2002 a 06 de Julho de 2002 com a duração total de 30 horas, o Curso de Formação Profissional

**GARANTIA DA QUALIDADE NOS LABORATÓRIOS DE ACORDO A NORMA NP EN ISO/IEC 17 025**

Covilhã, 02 de Setembro de 2002

Certificado N.º 69


O Responsável pela Entidade Formadora




ESTADO PORTUGUÊS  
FUNDO SOCIAL EUROPEU



COMUNIDADE EUROPEIA  
Fundo Social Europeu

  
(Cristina Reis)



**MODALIDADE DE FORMAÇÃO: Formação de Atualização/Aperfeiçoamento**

**ÁREA DE FORMAÇÃO: 347 – Gestão da Qualidade**

**PLANO CURRICULAR:**

**Módulo I – A ISO 17025 como substituto da NP EN 45001 e do Guia ISO/IEC 17 025.**

**6 horas**

**Módulo II – Objectivos e campo de aplicação da norma.**

**6 horas**

**Módulo III – Vantagens da aplicação de norma de referência.**

**6 horas**

**Módulo IV – Caracterização dos requisitos da norma.**

**9 horas**

- Requisitos de Gestão;
- Requisitos Técnicos.

**Módulo V – Exemplos Práticos.**

**3 horas**

**OBSERVAÇÕES:** O curso não prevê nenhum processo de avaliação





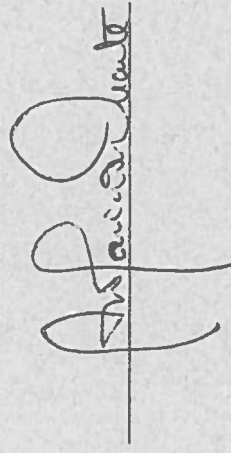
# CERTIFICADO DE PRESENÇA

Certificamos que  
Sónia Cristina Pereira Ferreira  
frequentou a edição de  
22 e 23 de Outubro de 2002  
da acção de formação

Validação de Métodos e Instrumentos em Cromatografia-14H

**RELACRE**  
Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

A DIRECÇÃO TÉCNICA



 inofor

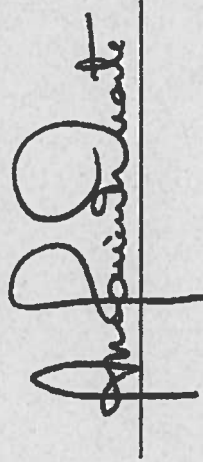
Entidade Formadora Acreditada

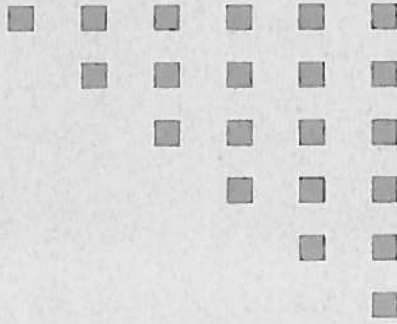
# CERTIFICADO DE PRESENÇA

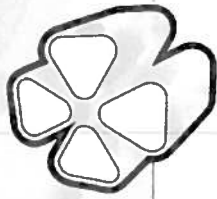
Certificamos que  
**Sónia Ferreira**  
frequentou a edição de  
**30 de Junho e 01 de Julho de 2003**  
da acção de formação  
"Cromatografia Iónica" - 14H

**RELACRE**  
Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

A DIRECÇÃO TÉCNICA







formação



Centro Tecnológico  
das Indústrias Têxtil  
e do Vestuário  
de Portugal

# CERTIFICADO DE FREQUÊNCIA DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL

(Decreto Regulamentar n.º 35/2002, de 23 de Abril)

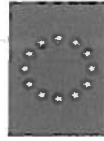
CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, contribuinte n.º 502 201 886, com Residência na Quinta da Corredoura, 6201 - 907 Covilhã

Certifica-se que, **Sónia Cristina Pereira Ferreira**, natural de Évora (Sé), nascido(a) a 07/07/1977, nacionalidade Portuguesa, sexo Feminino, portador(a) do documento de Identificação Bilhete de Identidade n.º 11064009, emitido por Castelo Branco em 25/06/2003, frequentou de 01/06/2007 a 22/06/2007, com a duração total de 21 horas, o Curso de Formação Profissional

## NOVA NORMA NP ISO 17025:2005

Covilhã, 22 de Junho de 2007

Certificado N.º 2258/2007



UNIÃO EUROPEIA

Fundo Social Europeu



GOVERNO DA REPÚBLICA  
PORTUGUESA

*prime*

Programa de Incentivos à  
Modernização da Economia

O Responsável pela Entidade Formadora

(Augusto Lima)

**MODALIDADE DE FORMAÇÃO:** Formação de Atualização/Aperfeiçoamento

**ÁREA DE FORMAÇÃO:** 524 – Engenharia Química

**PLANO CURRICULAR:**

- 1. Requisitos de Gestão** ..... **10 horas**
  
- 2. Requisitos Técnicos** ..... **11 horas**

**OBSERVAÇÕES:** O curso não prevê nenhum processo de avaliação




## *Certificado de Presença*

*Declara-se que **Sónia Ferreira**, esteve presente na formação de hardware e software em “Acquity UPLC acoplado ao Espectrómetro de massas Modelo Acquity TQD da Marca Waters”, que decorreu nas instalações do CITEVE na Covilhã, entre os dias 14 a 16 de Setembro de 2011, com a duração de 24 horas.*

*Sacavém, 20 de Setembro de 2011*

Via Athena  
Gestão de Laboratórios Lda



## *Certificado de Presença*

*Declara-se que **Sónia Ferreira**, esteve presente na formação de aplicações químicas em “**Análise de Pesticidas por LC/MS/MS com extracção por dispersive SPE (QuEChERS)**”, que decorreu nas instalações do CITEVE na Covilhã, entre os dias 23 a 24 de Novembro de 2011, com a duração de 16 horas.*

*Sacavém, 28 de Novembro de 2011*

Via Athena  
Gestão de Laboratórios Lda  


***Certificados de Formação -  
Área da Qualidade, Ambiente e Segurança***

---

# CERTIFICADO

Pelo presente se certifica que **SÓNIA CRISTINA PEREIRA FERREIRA** frequentou, com assiduidade, o curso **"TÉCNICAS DE GESTÃO AMBIENTAL"** no CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, com duração de 30 horas, entre 3 de Maio e 2 de Julho de 2001.  
Covilhã, 26 de Julho de 2001.

Departamento de Formação

  
(Cristina Reis)



## **OBJECTIVOS DA ACÇÃO**

- ✓ Habilitar os participantes com os conhecimentos necessários à implementação de Sistemas de Gestão Ambiental.
- ✓ Identificar e utilizar os conceitos de Gestão Ambiental
- ✓ Conceber e implementar um Sistema de Gestão Ambiental

## **PLANO CURRICULAR**

### Módulo 1

- Aspectos Globais Ambientais
- Qualidade e Ambiente

### Módulo 2

- Enquadramento Legislativo
- Legislação Sectorial (água, ar, resíduos, substâncias perigosas e ruído)

### Módulo 3

- Rotulagem Ecológica

### Módulo 4

- Sistemas de Gestão Ambiental
- Norma ISO 14001
- EMAS


### Módulo 5

- Boas Práticas Ambientais

# CERTIFICADO

Pelo presente se certifica que SÓNIA CRISTINA PEREIRA FERREIRA frequentou, com assiduidade, o curso "AUDITORIAS AMBIENTAIS" no CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, com duração de 36 horas, entre 03 de Setembro e 05 de Novembro de 2001.  
Covilhã, 21 de Dezembro de 2001.

Departamento de Formação



---

(Cristina Reis)

## **OBJECTIVOS DA ACÇÃO:**

- ✓ Rever os conhecimentos dos formandos relativos às normas da Série ISO 14000;
- ✓ Proporcionar aos formandos noções básicas sobre os métodos e técnicas das Auditorias Ambientais;
- ✓ Habilitar os formandos a implementar Auditorias Internas do Ambiente.

## **PLANO CURRICULAR:**

1. A Certificação de Sistemas de Gestão Ambiental:
  - Os conceitos de Certificação e Acreditação;
  - Organismos Acreditadores e Certificadores;
  - O Sistema Português da Qualidade - Sistema integrado da qualidade do Ambiente;
  - O processo de certificação;
  - Revisão das Normas das famílias ISO 9000 e ISO 14001, na perspectiva do Auditor;
2. Comunicação Interpessoal:
  - Atitudes e comportamentos em comunicação;
  - Estilos de comunicação;
  - Percepção e Comunicação Interpessoal;
  - Comportamento do Auditor e do Auditado;
3. Realização das Auditorias do Ambiente:
  - Noções fundamentais sobre auditorias;
  - Análise e interpretação das normas ISO 14010, 14011 e 14012;
  - Equipa Auditora;
  - Técnicas, instrumentos e principais fases da Auditoria;
  - Simulação e estudos de caso.

# CERTIFICADO

Pelo presente se certifica que **SÓNIA CRISTINA PEREIRA FERREIRA** frequentou, com assiduidade, o curso "**HIGIENE E SEGURANÇA INDUSTRIAL**" no **CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal**, com duração de 30 horas, entre 9 de Novembro e 24 de Novembro de 2001.

Covilhã, 8 de Janeiro de 2002.

**Departamento de Formação**



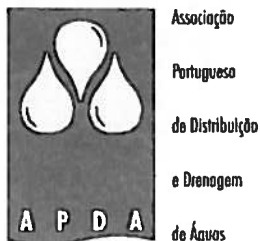
**(Cristina Reis)**

### **OBJECTIVOS DA ACÇÃO:**

- ✓ Sensibilizar os formandos dos riscos inerentes aos postos de trabalhos nas ITV.
- ✓ Promover "Boas Práticas" de trabalho.

### **PLANO CURRICULAR:**

1. Introdução à Higiene e Segurança Industrial
2. Legislação
3. Acidentes de Trabalho
4. Higiene Industrial
5. Segurança Industrial
6. Pesquisa de informação na Internet



Associação  
Portuguesa  
de Distribuição  
e Drenagem  
de Águas

## CERTIFICADO

**A Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem de Águas (APDA), certifica que:**

**Sónia Cristina Pereira Ferreira**

Frequentou com aproveitamento, o curso de **Sistemas de Drenagem e Tratamento de Águas Residuais Urbanas**, financiado pelo Fundo Social Europeu e pelo Estado Português, no âmbito do POEFDS.

O curso decorreu na Covilhã entre **05/03/02 e 15/03/02**, tendo a duração de **35 horas**.

Lisboa, 15 de Março de 2002

**Ângelo Gromicho**  
(Vice-Presidente da APDA)



PROGRAMA OPERACIONAL EMPREGO,  
FORMAÇÃO E DESENVOLVIMENTO SOCIAL  
(POEFDS)



COMUNIDADE EUROPEIA  
Fundo Social Europeu

# CERTIFICADO DE FREQUÊNCIA DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL

(Decreto Regulamentar n.º 35/2002, de 23 de Abril)

CITEVE – Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal,  
contribuinte n.º 502 201 886, com residência na Quinta da Corredoura – 6200 – 907 Covilhã

Certifica-se que **Sónia Cristina Pereira Ferreira**, natural de Évora (Sé), nascida a 07-07-1977, nacionalidade Portuguesa, sexo Feminino, portador do documento de identificação Bilhete de Identidade n.º 11064009, emitido por Évora em 04-01-1999, frequentou de 07 de Maio de 2002 a 04 de Julho de 2002 com a duração total de 42 horas, o Curso de Formação Profissional

## IMPLEMENTAÇÃO DE SISTEMAS DA QUALIDADE ISO 9000:2000

Covilhã, 05 de Agosto de 2002

O Responsável pela Entidade Formadora



(Cristina Reis)

## **MODALIDADE DE FORMAÇÃO: Formação de Actualização/Aperfeiçoamento**

**ÁREA DE FORMAÇÃO: 347 – Gestão da Qualidade**

### **PLANO CURRICULAR:**

- |   |          |
|---|----------|
| 1. O Sistema Português da Qualidade   | 3 horas  |
| 2. As normas da série NP EN ISO 9000:2000   | 6 horas  |
| 3. Abordagem e estudo dos requisitos da norma NP EN ISO 9001:2000   | 12 horas |
| 4. Estrutura documental de um Sistema da Qualidade  | 3 horas  |
| 5. Etapas para implementação do Sistema da Qualidade – definição de etapas, dificuldades e como ultrapassar as mesmas | 6 horas  |
| 6. As novas normas da série NP EN ISO 9000:2000   | 6 horas  |
| 7. Plano de transição para as novas normas  | 3 horas  |
| 8. Estudo de casos  | 3 horas  |

**OBSERVAÇÕES:** O curso não prevê nenhum processo de avaliação

# CERTIFICADO

Pelo presente se certifica que SÓNIA CRISTINA PEREIRA FERREIRA frequentou, com assiduidade, o curso "METROLOGIA" no CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, com duração de 30 horas, entre 10 de Maio e 25 de Maio de 2002.

Covilhã, 26 de Junho de 2002

Departamento de Formação



(Cristina Reis)

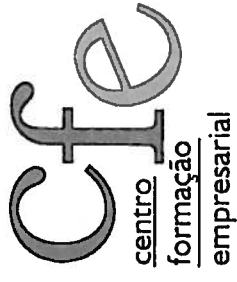
## **OBJECTIVOS:**

- ✓ Saber gerir um sistema metrológico num laboratório ou empresa segundo os requisitos das NP EN ISO/IEC 17025 e NP EN ISO 9000:2000.

## **PLANO CURRICULAR:**

- Introdução ao Sistema Metrológico Português
- Terminologia Metrológica
- Requisitos Metrológicos nas NP EN ISO/IEC 17025 e NP EN ISO 9000:2000
  - *Gestão dos Dispositivos de Monitorização e de Medição - DMM*
  - *Procedimentos de calibração*
  - *Certificados de calibração*
  - *Critérios de aceitação*
  - *Periodicidade de calibração*
- Especificações dos Dispositivos de Monitorização e de Medição - DMM
- Calibrar ou não calibrar
- Cálculo numérico para metrólogos
- Cálculo de incertezas
- Casos práticos

Associação  
Empresarial  
da Região de  
Castelo Branco



# CERTIFICADO

Certifica-se que **SÓNIA CRISTINA PEREIRA FERREIRA**, natural de Évora, nascida a 07/07/1977, de nacionalidade Portuguesa, sexo feminino, portadora do bilhete de identidade n.º 11064009, emitido em 04/01/1999, pelo arquivo de identificação de Évora, concluiu com **aproveitamento**, em 26/06/2002, o Curso de Formação Profissional de

## PREPARAR A EMPRESA PARA A CERTIFICAÇÃO DA QUALIDADE

promovido pelo NERCAB - Associação Empresarial da Região de Castelo Branco, e financiado pelo Fundo Social Europeu e Estado Português, realizado entre 03/06/2002 e 26/06/2002, com a duração de **30 horas**, tendo obtido a classificação final de **EXCELENTE**. Este curso confere o nível de formação 4.

O Director

Castelo Branco, 3 de Setembro de 2002

  
(Benjamin Rafael)

MODALIDADE DE FORMAÇÃO: Formação Contínua  
ÁREA DE FORMAÇÃO: Enquadramento na Organização/Empresa

PLANO CURRICULAR - Unidades Temáticas	Carga Horária
Conceitos sobre Sistemas de Qualidade	3
Vantagens da Certificação	2
As normas da família ISO 9000	10
A ligação a outras Normas	2
Os requisitos da norma NP EN ISO 9001 a 9005	10
A auditoria interna	3

**OBSERVAÇÕES**

Identificação da Entidade Formadora:  
NERCAB - Associação Empresarial da Região de Castelo Branco, NIF 502 280 360, Av. Do Empresário, Praça NERCAB, 6000-767 Castelo Branco  
Entidade Formadora Acreditada pelo INOFOR - Informação n.º AC/702/00  
Certificado de acordo com o Decreto Regulamentar n.º 35/2002 de 23 de Abril

Escala de Avaliação para formandos com aproveitamento:  
Suficiente  
Bom  
Muito Bom  
Excelente

Associação  
Empresarial  
da Região de  
Castelo Branco

**NERCAB**

**Cfe**  
centro  
formação  
empresarial

# CERTIFICADO

Certifica-se que **SÓNIA CRISTINA PEREIRA FERREIRA**, natural de Évora, nascida a 07/07/1977, de nacionalidade Portuguesa, sexo feminino, portadora do bilhete de identidade n.º 11064009, emitido em 04/01/1999, pelo arquivo de identificação de Évora, concluiu com **aproveitamento**, em 28/09/2002, o Curso de Formação Profissional de

## AUDITORIAS INTERNAS

promovido pelo NERCAB - Associação Empresarial da Região de Castelo Branco, e financiado pelo Fundo Social Europeu e Estado Português, realizado entre 13/09/2002 e 28/09/2002, com a duração de **30 horas**, tendo obtido a classificação final de **MUITO BOM**. Este curso confere o nível de formação 4.

O Director

Castelo Branco, 25 de OUTUBRO de 2002

  
(Benjamin Rafael)

MODALIDADE DE FORMAÇÃO: Formação Contínua  
ÁREA DE FORMAÇÃO: Enquadramento na Organização/Empresa

<b>PLANO CURRICULAR - Unidades Temáticas</b>	<b>Carga Horária</b>
Situar a Auditoria na Organização	5
Preparar uma auditoria	10
Realizar a auditoria	10
Coordenar o processo após auditoria	5

**OBSERVAÇÕES**

Identificação da Entidade Formadora:

NERCAB - Associação Empresarial da Região de Castelo Branco, NIF 502 280 360, Av. Do Empresário, Praça NERCAB, 6000-767 Castelo Branco  
Entidade Formadora Acreditada pelo INOFOR - Informação n.º AC/702/00

Certificado de acordo com o Decreto Regulamentar n.º 35/2002 de 23 de Abril

Escala de Avaliação para formandos com aproveitamento:

- Suficiente
- Bom
- Muito Bom
- Excelente



Associação  
Portuguesa  
de Distribuição  
e Drenagem  
de Águas

## CERTIFICADO DE FREQUÊNCIA DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL

(Dec. Reg. n.º 35/2002)

### ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DE DISTRIBUIÇÃO E DRENAGEM DE ÁGUAS

Certifica-se que **Sónia Cristina Pereira Ferreira** natural de Évora nascida a 07-07-1977, nacionalidade Portuguesa, sexo Feminino, portadora do Bilhete de Identidade n.º 11064009, emitido pelo Arquivo de Identificação de Évora em 04-01-1999, frequentou de 27-11-2002 a 20-12-2002 na Covilhã, com a duração total de 49 horas, o curso de formação profissional

#### Gestão de Etar / Lamas de Etar

Lisboa, 20 de Dezembro 2002

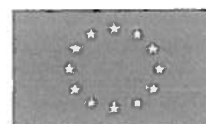
O Responsável pela Entidade Formadora

Ângelo Gromicho  
(Vice-Presidente da APDA)

Certificado n.º 487/2002



PROGRAMA OPERACIONAL EMPREGO,  
FORMAÇÃO E DESENVOLVIMENTO  
SOCIAL (POEFDS)



COMUNIDADE EUROPEIA  
Fundo Social Europeu

**MODALIDADE DE FORMAÇÃO:** QCA III – POEFDS 2.1.2.1.

**ÁREA DE FORMAÇÃO:** Reciclagem, Actualização e Aperfeiçoamento

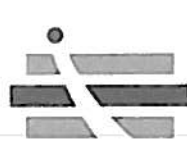
**PLANO CURRICULAR:**

- Fundamentos da gestão de ETAR e Lamas produzidas numa ETAR.
- Legislação e regulamentação aplicável a águas residuais.
- Origem, caracterização e produção de lamas.
- Tratamento e Valorização de águas residuais e lamas de depuração.
- Sub-produtos resultantes do tratamento de lamas.
- Vigilância e controlo de ETAR.
- Aspectos de higiene e Segurança.
- Anomalias prováveis e medidas a tomar.

**Carga horária:** 49 horas

**OBSERVAÇÕES:** O curso não prevê nenhum processo de avaliação

---



**NERCAB**

Associação Empresarial  
Região de Castelo Branco

# CERTIFICADO

**Cfe**  
centro  
formação  
empresarial


Certifica-se que **SÓNIA CRISTINA PEREIRA FERREIRA**, natural de Évora, nascido(a) a 07/07/1977, de nacionalidade Portuguesa, sexo Feminino, portador(a) do bilhete de identidade nº 11064009, emitido em 25/06/2003, pelo arquivo de identificação de Castelo Branco, concluiu com **aproveitamento**, em 13/11/2004, o Curso de Formação Profissional de

## **Aprovisionamento e Gestão de Stocks**

promovido pelo NERCAB - Associação Empresarial da Região de Castelo Branco, e financiado pelo Fundo Social Europeu e Estado Português, realizado entre 15/10/2004 e 13/11/2004, com a duração de **40 horas**, tendo obtido a classificação final de **Excelente**. Este curso confere o nível de formação **IV / V**.

Castelo Branco, 07 de Junho de 2005

O Director

  
(Benjamin Rafael)

Co-Financiado pelo FSE e pelo Estado Português  
Ministério da Segurança Social e do Trabalho  
Secretaria de Estado do Trabalho



**IOF**  
Instituto de Formação  
e Qualificação, I.P.

<b>PLANO CURRICULAR - Unidades Temáticas</b>	<b>Carga Horária</b>
Definir os conceitos e analisar os problemas	3
Os problemas financeiros colocados pela existência de stocks	4
Os métodos de aprovisionamento	7
A previsão pela extrapolação do passado	4
A informática aplicada à gestão de stocks	5
Dominar as técnicas dos inventários	7
Introduzir um painel de controlo de gestão de stocks	5
As novas tendências da gestão e a sua influência na gestão de stocks	5

**OBSERVAÇÕES**

Identificação da Entidade Formadora:

NERCAB - Associação Empresarial da Região de Castelo Branco, NIF 502 280 360, Av. Do Empresário, Praça NERCAB, 6000-767 Castelo Branco  
Entidade Formadora Acreditada pelo INOFOR - Informação n.º AC/606/02

Certificado de acordo com o Decreto Regulamentar n.º 35/2002 de 23 de Abril

Escala de Avaliação para formandos com aproveitamento:

Suficiente  
Bom  
Muito Bom  
Excelente

**RELICRE**

Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

Rua Filipe Folque, N.º 2 - 6.º Dto. - 1050-113 LISBOA  
Número de Identificação de Pessoa Colectiva 502578874

## CERTIFICADO DE PRESENÇA

Certificamos que

**Sónia Cristina Pereira Ferreira**

natural de Évora, nascido(a) a 07-07-1977,  
nacionalidade Portuguesa, portador(a) do Bilhete de Identidade  
n.º 11064009 emitido pelo arquivo de identificação de Castelo Branco  
em 25-06-2003 frequentou em 27 de Novembro, 3, 4, 6, 10, 11, 13, 17,  
18 e 20 de Dezembro de 2004 com a duração total de 49 horas, a Acção  
de Formação

### Segurança em Laboratórios



Acreditação n.º 1870 de entidade  
formadora, emitida pelo INOFOR

20 de Dezembro de 2004

A DIRECÇÃO TÉCNICA

# Segurança em Laboratórios

---

## 1. Objectivos

### 1ª Parte (Formação Base):

Os Participantes ficarão habilitados com as noções de segurança, higiene e saúde no trabalho.

### 2ª Parte (Grupo Avançado):

Os Participantes ficarão habilitados com as noções de Enquadramento Legal das actividades de Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho, análise de Riscos e Prevenção de Riscos Profissionais

## 2. Metodologia

As sessões seguirão uma metodologia predominantemente prática.

## 3. Destinatários

Directores, Responsáveis Técnicos e Técnicos de Laboratório.

## 4. Formador

Marco Freire  
José Flávio Martins  
Fernando Lucas

## 5. Datas

27 de Novembro de 2004  
3, 4, 6, 10, 11, 13, 17, 18 e 20 de Dezembro de 2004

## 6. Duração

1ª Parte - 35 Horas (5 dias)  
2ª Parte - 14 Horas (2 dias)

## 7. Horário

9:30 - 13:00 / 14:00 - 17:30

## 8. Local

Instalações do CITEVE - Covilhã

## 9. Conteúdo programático

### 1ª Parte (Formação Base):

#### 1. Conceitos Fundamentais:

- Segurança;
- Higiene;
- Saúde no trabalho;
- Risco;
- Prevenção;
- Protecção;
- Local de trabalho;

- Direitos e deveres dos trabalhadores;
- Direitos e deveres da entidade empregadora;
- Primeiros socorros;
- Eventual ergonomia, e componentes materiais do trabalho.

#### 2. Prevenção e Combate a Incêndios

- Factores que influenciam a combustão
- Mecanismos de combustão nos Sólidos, Líquidos e Gases
- Formas de propagação de energia e a sua influência na propagação de incêndios
- Produtos resultantes da combustão
- Classes de Fogo
- Pontos de energia mais frequentes
- Processo e forma de Combustão
- Conceitos de Temperatura
- Limites de Inflamabilidade
- Classificação das Combustões quanto à velocidade
- Compreender os modos de extinção de incêndios
- Agentes extintores, forma actuação, inconvenientes e perigos
- Processos de aplicação e selecção de acordo com as Classes de Fogo
- Aplicação Prática dos conhecimentos em situações simuladas

#### 3. Cuidados de Primeiros Socorros

- Exame da Vítima
- Suporte Básico de Vida
- Hemorragias e Choque
- Traumatologia, lesões de tecidos moles e fracturas
- Aplicação Prática dos conhecimentos em situações simuladas

### 2ª Parte (Grupo avançado):

1. Enquadramento legal das actividades de Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho
2. Análise de riscos
3. Prevenção de riscos profissionais
4. Concepção de locais de trabalho

# Associação Empresarial Covilhã, Belmonte e Penamacor

Entidade acreditada pelo INOFOR

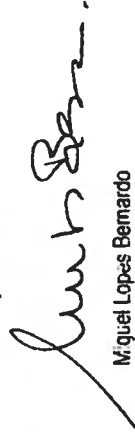
## Certificado de Formação Profissional

(Decreto Regulamentar nº 35/2002)

Para os devidos efeitos, a ASSOCIAÇÃO EMPRESARIAL DA COVILHÃ, BELMONTE E PENAMACOR (AECBP), com sede no Largo Senhora do Rosário, 7, 6200 Covilhã, com o NIPC 501352309, acreditada pelo Instituto para a Qualidade na Formação, I.P. (IQF) como entidade formadora, nos termos da Portaria nº 782/97, certifica que SONIA CRISTINA PEREIRA FERREIRA, natural de Sé, Évora, nascido (a) a 07-07-1977, de nacionalidade Portuguesa, sexo Feminino, portador (a) do bilhete de identidade nº 11064009, emitido a 25-06-2003, pelo arquivo de identificação de C. Branco, concluiu com aproveitamento, em 29-07-2005, o Curso de Formação Profissional GESTÃO DE RESÍDUOS, co-financiado pelo Fundo Social Europeu (FSE) e Estado Português, ao abrigo do Programa Operacional de Emprego, Formação e Desenvolvimento Social (POEFD), na sua medida 2.1. Formação Profissional Contínua, Acção Tipo 2121 – Reciclagem, Atualização e Aperfeiçoamento, que decorreu no Gabinete de Formação da AECBP, de 05-07-2005 a 29-07-2005, com a duração total de 42 horas, tendo obtido a classificação final de **MUITO BOM**.

(1) Insuficiente (2) Suficiente (3) Bom 4 (Muito Bom)

A Direcção da AECBP



Miguel Lopes Bernardo

Cert. nº  
327/05COVGRS01

Covilhã, 29 de Julho de 2005



**MODALIDADE DA FORMAÇÃO:** Formação Contínua/de Atualização

**ÁREA DE FORMAÇÃO:** Segurança e higiene do trabalho (862)

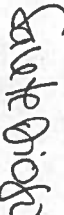
**COMPETÊNCIAS ADQUIRIDAS:** Identificar os requisitos legais associados à gestão de resíduos; caracterizar e classificar os diferentes tipos de resíduos; dar a conhecer alternativas de valorização, processos de tratamento e eliminação.

---

**PLANO CURRICULAR**

Conceitos Básicos	4h.
Legislação sobre resíduos	10h.
Gestão de resíduos urbanos	13h.
Gestão de resíduos industriais	12h.
Visita Técnica a um alerno sanitário ou vídeo sobre o tema	3h.
<b>Total</b>	<b>42h.</b>

O Gabinete de Formação de AECBP

  
(Salette Diogo)



# CERTIFICADO DE FREQUÊNCIA DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL

(Dec. Reg. n.º 35/2002)

## ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DE DISTRIBUIÇÃO E DRENAGEM DE ÁGUAS

Certifica-se que **Sónia Cristina Pereira Ferreira**, natural de Évora, nascida a 07-07-1977, nacionalidade Portuguesa, sexo Feminino, portadora do Bilhete de Identidade n.º 11064009, emitido pelo Arquivo de Identificação de Castelo Branco em 25-06-2003, frequentou de 03-10-2005 a 19-10-2005, na Covilhã, com a duração total de 48 horas, o curso de formação profissional

### Gestão de Sistemas de Água e Saneamento

Lisboa, 19 Outubro 2005

O Responsável pela Entidade Formadora

Carlos Manuel Martins  
(Presidente da APDA)



União Europeia

Certificado n.º 297 / 2005

**MODALIDADE DE FORMAÇÃO:** QCA III – POEFDS 2.1.2.1.

**ÁREA DE FORMAÇÃO:** Reciclagem, Actualização e Aperfeiçoamento

**Conteúdos Programáticos**

- A situação actual das mulheres e dos homens no mercado de trabalho em Portugal e na União Europeia.
- Ambiente e qualidade de vida.
- As tecnologias de informação na gestão dos sistemas.
- Enquadramento legislativo.
- Situação actual em Portugal.
- Diferentes modelos de gestão na União Europeia.
- Vantagens e inconvenientes decorrentes dos modelos de gestão.
- Implicações organizacionais.
- Aspectos económicos.

**OBSERVAÇÕES:** O curso não prevê nenhum processo de avaliação

# CERTIFICADO


Certifica-se que **SÓNIA CRISTINA PEREIRA FERREIRA**, natural de Évora, nascido(a) a 07-07-1977, de nacionalidade Portuguesa, sexo Feminino, portador(a) do bilhete de identidade nº 11064009, emitido em 25-06-2003, pelo arquivo de identificação de Castelo Branco, concluiu com **aproveitamento**, em 07-12-2005, o Curso de Formação Profissional de

## NORMAS HACCP

promovido pelo NERCAB - Associação Empresarial da Região de Castelo Branco, e financiado pelo Fundo Social Europeu e Estado Português, realizado entre 07-11-2005 e 07-12-2005, com a duração de **40 horas**, tendo obtido a classificação final de **Muito Bom**. Este curso confere o nível de formação 4/5.

Castelo Branco, 14 de Junho de 2006

O Director

  
(Benjamim Rafael)

MODALIDADE DE FORMAÇÃO: Formação Contínua

ÁREA DE FORMAÇÃO: Engenharia e Técnicas Afins - programas não classificados noutra área de formação

<b>PLANO CURRICULAR - Unidades Temáticas</b>	
Pré-Requisitos do Sistema HACCP	Carga Horária 5
Normas sobre HACCP	14
Auditorias de HACCP - Metodologia	15
Trabalho Prático e Discussão dos Resultados	6

**OBSERVAÇÕES**

Identificação da Entidade Formadora:

NERCAB - Associação Empresarial da Região de Castelo Branco. NIF 502 280 360, Av. Do Empresário, Praça NERCAB, 6000-767 Castelo Branco

Entidade Formadora Acreditada pelo IQF - Informação n.º 669C1\_R2PP de 2005-03-11

Certificado de acordo com o Decreto Regulamentar n.º 35/2002 de 23 de Abri

Escala de Avaliação para formandos com aproveitamento:

Suficiente

Bom

Muito Bom

Excelente

***Certificados de Formação -  
Área Organizacional e Recursos Humanos***

---



## CERTIFICADO DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL

(Decreto Regulamentar n.º 35/2002, de 23 de Abril)

CITEVE – Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal,  
contribuinte n.º 502 201 886, com residência na Quinta da Corredoura – 6200 – 907 Covilhã

Certifica-se que **Sónia Cristina Pereira Ferreira**, natural de Évora (Sé), nascida a 07/07/1977, nacionalidade Portuguesa, sexo Feminino, portadora do documento de identificação Bilhete de Identidade n.º 11064009, emitido pelo Arquivo de Identificação de Évora em 04/01/1999, concluiu, com aproveitamento, em 20 de Abril de 2002, o Curso de Formação Profissional

### FORMAÇÃO PEDAGÓGICA INICIAL DE FORMADORES

que decorreu de 08 de Fevereiro de 2002 a 20 de Abril de 2002 com a duração total de 101 horas, tendo obtido a classificação final de 5 numa escala de 1 a 5.


Covilhã, 13 de Maio de 2002

Certificado N.º 428/2002

Certificado de Homologação n.º EDF/278/01 DN 18/04/2001

Acção n.º 278/01 DN 06 de 07/02/2002

O Responsável pela Entidade Formadora

  
(Cristina Reis)

**MODALIDADE DE FORMAÇÃO:** Formação Inicial

**ÁREA DE FORMAÇÃO:** 141 – Formação de Professores / Formadores e Ciências da Educação

**SAÍDA PROFISSIONAL:** Não Confere

**COMPETÊNCIAS ADQUIRIDAS:**

- ✓ Situar o papel do formador no sistema onde desenvolve a sua actividade e definir o respectivo perfil de competências desejável;
- ✓ Preparar, desenvolver e avaliar sessões de formação tendo em conta a facilitação do processo de aprendizagem pela selecção e aplicação dos métodos, técnicas e meios pedagógicos mais adequados e a operacionalização da formação pela definição de objectivos operacionais e pelo controlo dos resultados;
- ✓ Auto-avaliar o desempenho face ao perfil de competências desejado.

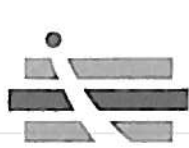
**PLANO CURRICULAR:**

1. Abertura 3 Horas
2. O Formador face aos Sistemas e Contextos de Formação 6 Horas
3. Simulação Pedagógica Inicial 18 Horas
4. Factores e Processos de Aprendizagem 6 Horas
5. Comunicação e Animação de Grupos 6 Horas
6. Métodos e Técnicas Pedagógicas 9 Horas
7. Avaliação Intermédia 1 Hora
8. Objectivos Pedagógicas 6 Horas
9. Avaliação de Aprendizagem 3 Horas
10. Recursos Didácticos 9 Horas
11. Planificação da Formação 9 Horas
12. Acompanhamento e Avaliação da Formação 3 Horas
13. Simulação Pedagógica Final 21 Horas
14. Avaliação Final e Encerramento 1 Hora

**OBSERVAÇÕES:** Este curso não confere nível de formação e/ou equivalência escolar

**ESCALAS DE CLASSIFICAÇÃO**

<b>Nível:</b>	1	2	3	4	5
<b>Percentual:</b>	0 - 19%	20 - 49%	50 - 74%	75 - 89%	90 - 100%
<b>Qualitativa:</b>	Muito Insuficiente	Insuficiente	Suficiente	Bom	Muito Bom



**NERCAB**  
Associação Empresarial  
Região de Castelo Branco

# CERTIFICADO



centro  
formação  
empresarial

Certifica-se que **SÓNIA CRISTINA PEREIRA FERREIRA**, natural de Évora, nascido(a) a 07/07/1977, de nacionalidade Portuguesa, sexo Feminino, portador(a) do bilhete de identidade nº 11064009, emitido em 25/06/2003, pelo arquivo de identificação de Castelo Branco, concluiu com **aproveitamento**, em 07/04/2005, o Curso de Formação Profissional de

## **Técnicas de Liderança e Cond. Equipas de Trabalho**

promovido pelo NERCAB - Associação Empresarial da Região de Castelo Branco, e financiado pelo Fundo Social Europeu e Estado Português, realizado entre 09/03/2005 e 07/04/2005, com a duração de **40 horas**, tendo obtido a classificação final de **Muito Bom**. Este curso confere o nível de formação 4.

Castelo Branco, 14 de Julho de 2005

O Director

  
(Benjaminim Rafael)



Co-Financiado pelo FSE e pelo Estado Português  
Ministério da Segurança Social e do Trabalho  
Secretaria de Estado do Trabalho



MODALIDADE DE FORMAÇÃO: Formação Contínua  
ÁREA DE FORMAÇÃO: Desenvolvimento Pessoal

<b>PLANO CURRICULAR - Unidades Temáticas</b>	
	<b>Carga Horária</b>
Identificar os seus estilos pessoais de liderança e reconhecer os estilos dos seus interlocutores	15
Dirigir tendo em consideração a evolução do contexto de trabalho	7
Promover e afirmar a sua equipa no contexto da empresa	5
Desenvolver a sua eficácia de gestão	5
<b>Treinar-se na resolução das dificuldades e problemas</b>	<b>8</b>

**OBSERVAÇÕES**

Identificação da Entidade Formadora:

NERCAB - Associação Empresarial da Região de Castelo Branco, NIF 502 280 360, Av. Do Empresário, Praça NERCAB, 6000-767 Castelo Branco

Entidade Formadora Acreditada pelo IQF - Informação n.º 669C1\_R2PP de 2005-03-11

Certificado de acordo com o Decreto Regulamentar n.º 35/2002 de 23 de Abril

Escala de Avaliação para formandos com aproveitamento:

- Suficiente
- Bom
- Muito Bom
- Excelente

# Associação Empresarial Covilhã, Belmonte e Penamacor

Entidade acreditada pelo INOFOR

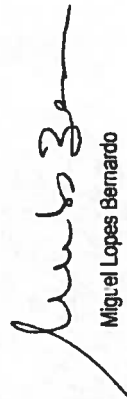
## Certificado de Formação Profissional

(Decreto Regulamentar nº 35/2002)

Para os devidos efeitos, a ASSOCIAÇÃO EMPRESARIAL DA COVILHÃ, BELMONTE E PENAMACOR (AECBP), com sede no Largo Senhora do Rosário, 7, 6200 Covilhã, com o NIPC 501352309, acreditada pelo Instituto para a Qualidade na Formação, I.P. (IQF) como entidade formadora, nos termos da Portaria nº 782/97, certifica que SONIA CRISTINA PEREIRA FERREIRA, natural de Sé, Évora, nascido (a) a 07-07-1977, de nacionalidade Portuguesa, sexo Feminino, portador (a) do bilhete de identidade nº 11064009, emitido a 25-06-2003, pelo arquivo de identificação de C. Branco, concluiu com aproveitamento, em 22-06-2005, o Curso de Formação Profissional AVALIAÇÃO E GESTÃO DE DESEMPENHO, co-financiado pelo Fundo Social Europeu (FSE) e Estado Português, ao abrigo do Programa Operacional de Emprego, Formação e Desenvolvimento Social (POEFDs), na sua medida 2.1. Formação Profissional Contínua, Acção Tipo 2121 - Reciclagem, Actualização e Aperfeiçoamento, que decorreu no Gabinete de Formação da AECBP, de 30-05-2005 a 22-06-2005, com a duração total de 30 horas, tendo obtido a classificação final de **MUITO BOM**.

(1) Insuficiente (2) Suficiente (3) Bom 4 (Muito Bom).

A Direcção da AECBP



Miguel Lopes Bernardo

Cert. nº  
218/05COVAGD01

Covilhã, 22 de Junho de 2005



MODALIDADE DA FORMAÇÃO: Formação Continuada/Atualização

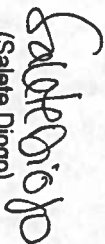
ÁREA DE FORMAÇÃO: Ciências sociais e do comportamento (310)

COMPETÊNCIAS ADQUIRIDAS : Compreender o enquadramento da Avaliação de Desempenho na Empresa. Perceber a necessidade da avaliação de desempenho: para as empresas, para os gestores e para os trabalhadores.

PLANO CURRICULAR

Enquadramento da Avaliação de Desempenho na Empresa	2h.
Necessidade da avaliação de desempenho: para as empresas, para os gestores e para os trabalhadores	2h.
Os "Suportes" da Avaliação de Desempenho	2h.
"Competências" como critérios de avaliação: Capacidades pessoais e comportamentos individuais	2h.
"Objectivos" como critérios de avaliação	2h.
Crítérios de qualidade dos objectivos	2h.
Instrumentos de suporte à avaliação: ficha de avaliação e manual de utilizador	2h.
Tratamento e análise da informação	2h.
A Entrevista de Avaliação de Desempenho	2h.
Entrevista como método de avaliação de desempenho	2h.
Problemas mais comuns com a entrevista	2h.
Fases da entrevista	2h.
Atitude do avaliador e do avaliado	2h.
Erros de avaliação mais comuns	2h.
Melhoria das entrevistas de avaliação	2h.
Total	30h.

O Gabinete de Formação de AECBP

  
(Salete Diogo)



**ena**

ESCOLA DE NEGÓCIOS  
E ADMINISTRAÇÃO

**Morada:**

Rua Conselheiro Veloso da Cruz, 524  
4400-092 V. N. Gaia

**Telefone:** 22 378 11 00

**Fax:** 22 378 11 09

**E-mail:** geral@ena.pt

**www.ena.pt**

Certificado n.º 4449 FPIF / 2010

Certificado Homologação n.º EDF/2284/200

Acção N.º 176/2010

# Certificado de Formação Profissional

(Decreto Lei n.º 95/92, de 23 de Maio e Decreto-Regulamentar n.º 68/94  
de 26 de Novembro e n.º 35/2002 de 23 de Abril)

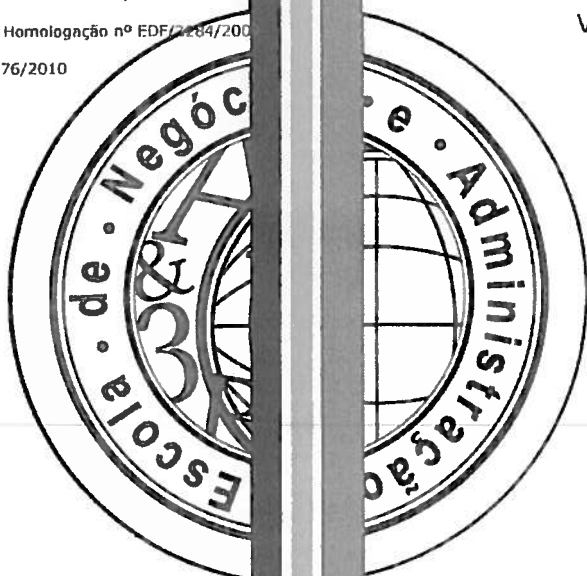
A **ENA – Escola de Negócios e Administração**, certifica que **Sónia Cristina Pereira Ferreira**, natural de Sé - Évora, nascido(a) a 07-07-1977, nacionalidade Portuguesa, sexo Feminino e portador(a) do Cartão de Cidadão n.º 11064009, concluiu com aproveitamento, em 26/10/2010, o Curso de Formação Profissional, **FORMAÇÃO PEDAGÓGICA INICIAL DE FORMADORES (versão B-Learning)**, que decorreu de 09/09/2010 a 26/10/2010, com a duração total de 123 horas, tendo obtido a classificação final de **MUITO BOM** numa escala de Mau a Muito Bom.

Por ser verdade, e nos ter sido pedido, vai o presente autenticado com o selo branco em uso nesta Escola.

Vila Nova de Gaia, 26 de Outubro de 2010

A Direcção

Prof. Doutor Aguiar Falcão de Castro



**MODALIDADE DE FORMAÇÃO:** Inicial  
**ÁREA DE FORMAÇÃO:** 1-16 – Formação de Professores e Formadores  
**SAÍDA PROFISSIONAL:** Não confere

**COMPETÊNCIAS ADQUIRIDAS:**

- Desenvolver conteúdos de aprendizagem para determinados programas previamente definidos;
- Situar o papel do formador no sistema onde desenvolve a sua actividade e definir o respectivo perfil de competências desejável;
- Preparar, desenvolver e avaliar sessões de formação tendo em conta a facilitação do processo de aprendizagem pela selecção e aplicação dos métodos, técnicas e meios pedagógicos mais adequados e a operacionalização da formação pela definição de objectivos operacionais e pelo controlo dos resultados;
- Auto-avaliar o desempenho face ao perfil de competências desejado

**PLANO CURRICULAR:**

	ESTRUTURA PROGRAMÁTICA	Duração
A	Acolhimento e integração	2
M1	Modelo Pedagógico Inicial 1. Análise e auto-análise dos comportamentos pedagógicos observados; 2. Respostagem dos aspectos pedagógicos mais relevantes; 3. Definição dos perfis e traços das participantes.	12
M2	O Formador e o Contexto 1. A evolução da formação profissional; 2. Caracterização do Sistema e Modalidades existentes; 3. O perfil e o papel do formador; 4. O exercício da actividade do formador	9
M3	Teorias, Factores e Estratégias de aprendizagem 1. Os conteúdos de aprendizagem; 2. As diferentes teorias de aprendizagem e seus contributos; 3. Da pedagogia à andragogia; 4. Modelos de aprendizagem; 5. Características do processo de aprendizagem; 6. Modos de aprendizagem; 7. Factores de aprendizagem; 8. Condições facilitadoras	9
GRA	Comunicação dos resultados da aprendizagem	2
M4	Comunicação e animação de grupos 1. Caracterização do processo de comunicação; 2. Os Grupos e a Gestão de Conflitos; 3. Estados de liderança e Motivação na Formação	12
M5	Métodos e técnicas pedagógicas 1. Distinção entre os conceitos de métodos e técnicas pedagógicas; 2. Tipos de métodos: características, vantagens e limites na sua aplicação; 3. Tipificação de técnicas pedagógicas mais utilizadas na formação; 4. Adequação dos métodos e técnicas aos conteúdos, aos objectivos e ao público alvo	9
M6	Definir e estruturar objectivos de formação 1. Objectivos pedagógicos: definição do contexto; 2. Funções dos objectivos; 3. Níveis de definição dos objectivos; 4. Operacionalização dos objectivos; 5. Taxonomias dos objectivos; 6. A definição dos objectivos e a avaliação	9
GRA	Comunicação dos resultados da aprendizagem	2
M7	Avaliação da aprendizagem 1. Conceito de avaliação da aprendizagem; 2. Funções de avaliação; 3. Modalidades de avaliação; 4. Níveis de avaliação; 5. Tipos de Avaliação; 6. Critérios de Avaliação; 7. Escalas de Classificação; 8. Teorias de Avaliação; 9. Instrumentos de Avaliação; 10. Concepção dos instrumentos de avaliação; 11. As causas da subjectividade da avaliação; 12. Auto-avaliação; 13. Responsabilização pelos resultados alcançados; 13. Principais estratégias para comunicação dos resultados das aprendizagens	12
M8	Avaliação da formação 1. Definição do conceito de Avaliação da Formação; 2. Modelos de Avaliação da Formação; 3. Níveis de Avaliação; 4. Como construir uma Estratégia Avaliativa; 5. Indicadores de avaliação; 6. Regras de Avaliação da Formação	6
M9	Recursos didácticos e TIC 1. O conceito de recurso didáctico; 2. Classificação dos recursos didácticos; 3. Vantagens e desvantagens dos diferentes recursos didácticos; 4. Os recursos didácticos mais utilizados - regras de selecção e utilização dos recursos; 5. Concepção de um recurso didáctico em suporte multimédia - Exercício prático; 6. As principais regras para a elaboração de manuais de formação	17
M10	Planificação da formação 1. A importância do plano de formação; 2. A estrutura de formação; 3. Estratégias de formação; 4. Plano de acção; 5. Elaboração de um plano de acção	6
GRA	Comunicação dos resultados da aprendizagem	2
M11	Simulações Pedagógicas Finais 1. Preparar, desenvolver e avaliar sessões de formação; 2. Treino individual de competências; 3. Análise e auto-análise dos comportamentos pedagógicos observados	17
E	Encerramento	2
		123

**OBSERVAÇÕES:** Este curso não confere nível de formação e/ou equivalência escolar.  
 Este curso decorreu na modalidade de intervenção formativa à distância na metodologia b-learning.

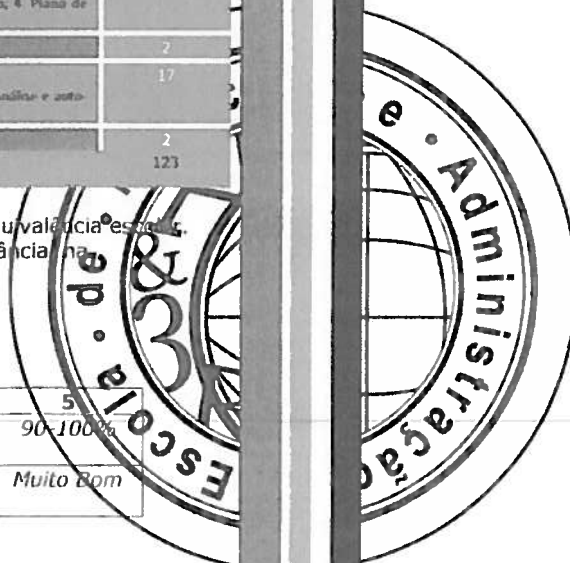
**Escalas de Classificação**

Nível	1	2	3	4	5
Percentual	0-19%	20-49%	50-74%	75-89%	90-100%
Qualitativa	Mau	Insuficiente	Suficiente	Bom	Muito Bom



**ENEA**

ESCOLA DE NEGÓCIOS  
 e ADMINISTRAÇÃO



***Certificados de Formação -  
Área de Informática***

---

---



# CERTIFICADO DE FREQUÊNCIA DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL

(Decreto Regulamentar n.º 35/2002, de 23 de Abril)

CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, contribuinte n.º 502 201 886, com Residência na Quinta da Corredoura, 6201 - 907 Covilhã

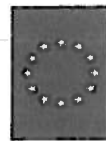
Certifica-se que, **Sónia Cristina Pereira Ferreira**, natural de Évora (Sé), nascido(a) a 07/07/1977, nacionalidade Portuguesa, sexo Feminino, portador(a) do documento de Identificação Bilhete de Identidade n.º 11064009, emitido por Castelo Branco em 25/06/2003, frequentou de 24/10/2007 a 19/12/2007, com a duração total de 24 horas, o Curso de Formação Profissional

## MICROSOFT EXCEL AVANÇADO

Covilhã, 19 de Dezembro de 2007

Certificado N.º 3474/2007

O Responsável pela Entidade Formadora



UNIÃO EUROPEIA

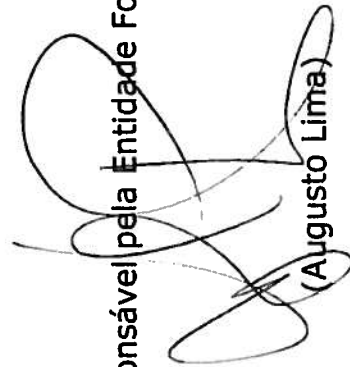
Fundo Social Europeu



GOVERNO DA REPÚBLICA  
PORTUGUESA

*prime*

Programa de Incentivos à  
Modernização da Economia



(Augusto Lima)

**MODALIDADE DE FORMAÇÃO:** Formação de Actualização / Aperfeiçoamento

**ÁREA DE FORMAÇÃO:** 482 – Informática na Óptica do Utilizador

**PLANO CURRICULAR:**

- 1. Subtotais ..... 3 horas
- 2. Cenário de Projectões ..... 3 horas
- 3. Consolidação de Informação ..... 3 horas
- 4. Atingir Objectivos ..... 3 horas
- 5. Tabelas Dinâmicas ..... 3 horas
- 6. Atribuição de Macros e Botões ..... 3 horas
- 7. Exercícios de Aplicação Prática ..... 6 horas

**OBSERVAÇÕES:** O curso não prevê nenhum processo de avaliação

***Certificados de Formação -  
Área Comercial***

---

---





formação



citeve

Centro Tecnológico  
das Indústrias Têxtil  
e do Vestuário  
de Portugal

# CERTIFICADO DE FREQUÊNCIA DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL

(Decreto Regulamentar n.º 35/2002, de 23 de Abril)

CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, contribuinte n.º 502 201 886,  
com Residência na Quinta da Corredoura - 6201 - 907 Covilhã


Certifica-se que **Sónia Cristina Pereira Ferreira**, natural de Évora (Sé), nascida a 07/07/1977,  
nacionalidade Portuguesa, sexo Feminino, portadora do documento de Identificação Bilhete de Identidade  
n.º 11064009, emitido por Castelo Branco em 25/06/2003, frequentou em 09 de Setembro de 2004, com a  
duração total de 4 horas, o Curso de Formação Profissional

## **SENSIBILIZAÇÃO COMERCIAL**

Covilhã, 10 de Setembro de 2004

Certificado N.º 731/2004

O Responsável pela Entidade Formadora

  
(Cristina Reis)

## **MODALIDADE DE FORMAÇÃO: Formação de Atualização/Aperfeiçoamento**

**ÁREA DE FORMAÇÃO:** 342 - Marketing e Publicidade

### **PLANO CURRICULAR:**

1. O cliente como diferencial competitivo ..... **0,5 horas**
2. As necessidades segundo a pirâmide de Maslow ..... **0,5 horas**
3. Quais os direitos do consumidor ..... **0,5 horas**
4. Técnicas para garantir a satisfação dos clientes ..... **01 hora**
5. Tipos de comportamento ..... **0,5 horas**
6. Reforço do impacto e imagem junto dos nossos clientes ..... **01 hora**

**OBSERVAÇÕES:** O curso não prevê nenhum processo de avaliação



***Comprovativos de Participação em  
Seminários e Congressos***

---

---

# 1<sup>as</sup> Jornadas Nacionais de Química Industrial

2<sup>as</sup> Jornadas de Química da Universidade da Beira Interior

## *Certificado de Participação*

A UBIQUÍMICA-Núcleo de Estudantes de Química da Universidade da Beira Interior e o Departamento de Química da Universidade da Beira Interior certificam que *Sónia Cristina Ferreira* participou nas 1<sup>as</sup> Jornadas Nacionais de Química Industrial (2<sup>as</sup> Jornadas de Química da Universidade da Beira Interior) que se realizaram nos dias 22, 23 e 24 de Março de 1996 na cidade da Covilhã e que tiveram como temas principais: Indústria Alimentar; Energia; Cosmética e Detergência.

Pela UBIQUÍMICA

Pelo Departamento de Química

*António A. Louçã*

# 3<sup>as</sup> Jornadas de Química da Universidade da Beira Interior

## *Certificado de Participação*

A UBIQUÍMICA-Núcleo de Estudantes de Química da Universidade da Beira Interior certifica que *Sónia Cristina Ferreira* participou nas 3<sup>as</sup> Jornadas de Química da Universidade da Beira Interior nos dias 13, 14 e 15 de Dezembro de 1996 na cidade da Covilhã nas quais se realizaram as seguintes palestras:

COMPONENTES QUÍMICOS DE *EUCALYPTUS GLOBULUS* L.

Prof. Doutor Jesus Rodilla (Universidade da Beira Interior)

APROVECHAMIENTO DE PRODUCTOS NATURALES POR TRANSFORMACION EN DRIMANOS ACTIVOS

Prof. Doutor David Diez Martín (Universidad de Salamanca)

A UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA PARA ESTUDOS DE CORANTES EM SUPERFÍCIES

Prof. Doutor Luís Vieira Ferreira (Instituto Superior Técnico)

SÍNTESE DE CIANINAS

Prof. Doutor Paulo Almeida (Universidade da Beira Interior)

RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS - PRESENTE E FUTURO

Eng. Nelson Duarte

TECNOLOGIAS DE MEMBRANA

Prof. Doutora Teresa Amorim (Universidade do Minho)

BIOTECNOLOGIA

Prof. Doutor Manuel Mota (Universidade do Minho)

BIOSENSORES, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Prof. Doutora Maria Helena Gil (Universidade de Coimbra)

BIOCATÁLISE EM SOLVENTES ORGÂNICOS

Prof. Doutora Raquel Aires-Barros (Instituto Superior Técnico)

SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE LIPASES

Prof. Doutor João Queiroz (Universidade da Beira Interior)

METALIZAÇÃO QUÍMICA

Prof. Doutora Alice Inocêncio (Universidade da Beira Interior)

ELECTROCHEMISTRY IN THE SECOND HALF OF THE 20TH CENTURY: FROM TAFEL PLOTTING TO SCANNING TUNNELING

Professor R. Parsons (University of Southampton)

SOLUÇÕES PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO DE pH

Prof. Doutora Isabel Ferra (Universidade da Beira Interior)


CRONOPOTENCIOMETRIA EM CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

Prof. Doutor Aníbal Inocêncio (Universidade da Beira Interior)

ORGANIC ADSORBATES AT ELECTRODE SURFACES: THE INFLUENCE OF THE ATOMIC SURFACE STRUCTURE AS PROBED BY DIFFERENTIAL ELECTROCHEMICAL MASS SPECTROMETRY

Prof. Doutor H. Baltruschat (Universität Bonn)

Pela UBIQUÍMICA



Pela UBIQUÍMICA



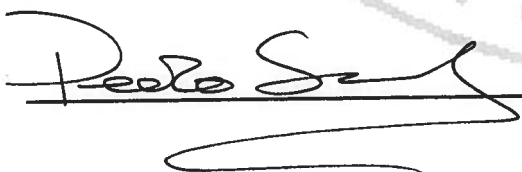
# 2<sup>as</sup> Jornadas Nacionais de Química Industrial

## *Certificado de Participação*

A UBIQUÍMICA-Núcleo de Estudantes de Química da Universidade da Beira Interior certifica que *Sónia Ferreira* participou nas 2<sup>as</sup> Jornadas Nacionais de Química Industrial que se realizaram nos dias 14, 15 e 16 de Março de 1997 na Universidade da Beira Interior e que tiveram como temas principais: Equipamentos Industriais e Laboratoriais, Tintas, Tecnologias Ambientais, Plásticos, Enologia e Agroquímica.

Pela UBIQUÍMICA

Pela UBIQUÍMICA





# 3<sup>as</sup> Jornadas Nacionais de Química Industrial

## *Certificado de Participação*

A UBIQUÍMICA – Núcleo de Estudantes de Química da Universidade da Beira Interior, certifica que *Sónia Cristina Ferreira* participou nas 3<sup>as</sup> Jornadas Nacionais de Química Industrial que se realizaram nos dias 19, 20 e 21 de Março de 1999 na Universidade da Beira Interior e que tiveram como temas principais: Combustíveis e Energias Alternativas, Enologia, Tecnologias Ambientais, Ciências Biomédicas e Química Farmacêutica.

Pela UBIQUÍMICA

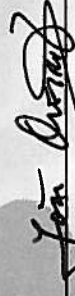


# IV JORNADAS NACIONAIS DE QUÍMICA INDUSTRIAL

## CERTIFICADO DE PARTICIPAÇÃO

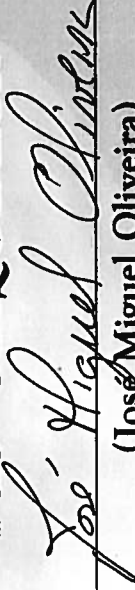
O UBIQUÍMICA - Núcleo de Estudantes de Química da Universidade da Beira Interior certifica que **Sónia Cristina Pereira Ferreira**, participou nas IV Jornadas Nacionais de Química Industrial que se realizaram nos dias 7, 8 e 9 de Abril de 2000, na Universidade da Beira Interior e que tiveram como temas principais: Química Alimentar, Ciências Farmacêuticas, Tecnologias Ambientais (co-incineração), Cosmética e Produtos Naturais.

O Presidente do Departamento de Química

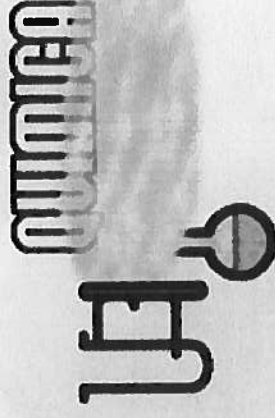


(Prof. João Queiroz)

Pelo UBIQUÍMICA




(José Miguel Oliveira)



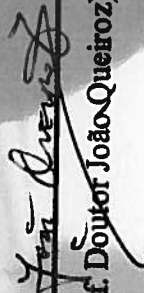
# Certificado de Participação

O UBIQUÍMICA - Núcleo de Estudantes de Química da Universidade da Beira Interior certifica que *Sónia Cristina Ferreira* participou nas *V Jornadas Nacionais de Química Industrial* que se realizaram nos dias de 9, 10 e 11 de Março de 2001, na Universidade da Beira Interior e que tiveram como temas: *Processos Químicos, Polímeros, Vacinas de DNA, Biotransformações, Tratamentos Ambientais e Projectos Científicos.*

Pelo UBIQUÍMICA

  
\_\_\_\_\_  
(Pedro Nunes)

O Presidente do Departamento de Química

  
\_\_\_\_\_  
(Prof. Doutor João Queiroz)

*V Jornadas Nacionais de Química Industrial*



**SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA**

## **DECLARAÇÃO**

Declara-se que Sónia Cristina Pereira Ferreira,  
participou no 2º Encontro Nacional de Cromatografia, organizado pela  
Sociedade Portuguesa de Química e que teve lugar na Torre do Tombo  
durante os dias 10 a 12 de Dezembro de 2001.

Lisboa, 12 de Dezembro de 2001

**A Comissão Organizadora**

  
SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE QUÍMICA  
Cont. N.º 501 139 265



## CERTIFICADO

Certificamos que :

Sônia Cristina Pereira Ferreira

Participou no "Seminário sobre HPLC e HPLCMS", realizado na AEMITEQ no dia 28 de Fevereiro de 2002, com o seguinte Programa.

- 10:00- Apresentação do Programa (Dr. Daniel Ettlin)
- 10:15- Seleção de Coluna em HPLC em Fase Inversa (Dra. Maria Luisa Pereira)
- 11:30- Surveyor LC : Sistema de HPLC Analítico (Dr. Daniel Ettlin)
- 11:40- Validação de Métodos Analíticos e Instrumentais (Dr. Antonio Ferreira - IBET)
- 14:30- Introdução à Espectrometria de Massa (Prof. Dr. Rocha Gonçalves)
- 15:00- Interfaces em LCMS e Ion Trap (Dr. Daniel Ettlin)
- 15:30- Desenvolvimento de Métodos Analíticos em HPLCMS (Dra. Maria Luisa Pereira)
- 16:30- Análise de Estruturas Proteicas com HPLC MS/MS e Cromatografia Bidimensional (Micaela Sciegelova PhD)
- 17:15- Análise de PAH's por HPLC (Dra. Teresa Morgado)
- 17:30- TSQ Quantum: Triplo Quadrupolo de Alta Resolução (Dr. Daniel Ettlin)

Pela ThermoUnicam



Daniel Ettlin  
Gerente de Produto



SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

## 4º Encontro Nacional de Cromatografia

Universidade de Évora, 12 13 e 14 de Dezembro de 2005

### Certificado de Presença

.....Sonia...cristina...Pereira...Ferreira.....

.....esteve presente no 4º Encontro Nacional de Cromatografia onde  
apresentou comunicação Oral /Poster.

Évora, 14 de Dezembro de 2005

PI' Comissão Científica

# CERTIFICADO

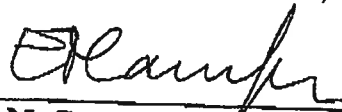
**EMILIO DE AZEVEDO CAMPOS, S.A.**

Certifica pelo presente documento a presença de:

*Sónia Cristina Pereira Ferreira*

no Seminário - "Work Shop" - relacionado com a tecnologia GC/MS e LC/MS, que se realizou no dia 21 de Março de 2006 no Hotel Tryp Porto Expo, sob a orientação do Dr. Ben Baars - "Master in Analytical Chemistry and Chromatology Specialist".

EMILIO DE AZEVEDO CAMPOS, S.A.



E. M. Campos (Administrador)



**SOQUÍMICA**  
Sociedade de Representações de Química, Lda

Agradecemos a presença da Exma. Sra **SÓNIA FERREIRA** no **Agilent World Tour**, realizado no dia 16 de Abril de 2007, no Novotel Lisboa das 9H às 16H30.

Lisboa, 16 de Abril de 2007

**SOQUIMICA**  
A Gerência



SOQUÍMICA

# DECLARAÇÃO

Para os devidos efeitos declaramos que a Exma. Sra. **Sónia Cristina Pereira Ferreira** participou no **Seminário Novas Tecnologias Separativas e Analíticas Aplicadas às Análises Alimentares**, realizado no Departamento de Química e Bioquímica - Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa em colaboração com a Soquímica, em 26 de Janeiro de 2011, num total de 3 horas.

Lisboa, 26 de Janeiro de 2011

SOQUÍMICA  
A Gerência

R. Coronel Santos Pedroso 15 | 1500-207 Lisboa | Tel 21 711 9300 | Fax 21 716 5169

R. 5 de Outubro 269 | 4100-175 Porto | Tel 22 609 3069 | Fax 22 600 0834

Soc. por Quotas - Cont. nº 500 374 231 - M. C. R. C. de Lisboa nº 17 376 - Cap. Social de € 250 000,00

[www.soquimica.pt](http://www.soquimica.pt)