



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Ciências

Relatório de Actividade Profissional
Implementação de um Programa de Controlo de
Qualidade na Utilização em Rotina de Métodos
de Ensaio Físico-Químicos de Águas

Lígia Maria Batista Calado Borges

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Química Industrial

(2º ciclo de estudos)

Orientadora: Prof^a. Doutora Albertina Maria Mendes Marques Bento Amaro

Covilhã, Outubro de 2014

*“...E toda a sabedoria é vã excepto quando existe trabalho,
E todo o trabalho é vazio excepto se houver amor,
E quando trabalhais com amor
Estais a ligar-vos a vós mesmos, e uns aos outros, e a Deus...”*

Kahlil Gilbran, O Profeta

Aos meus pais, por ser quem sou.

Agradecimentos

Gostaria de expressar os meus sinceros e profundos agradecimentos a todas as pessoas e instituições que, directa e indirectamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

À Professora Doutora Albertina Marques por toda a sua orientação e disponibilidade na realização deste trabalho e por toda a sua sabedoria, experiência, exigência e boa disposição. Sem a sua confiança, não seria possível concluí-lo com sucesso.

À minha família e amigos, pelo seu carinho, incentivo e entusiasmo.

Bem-haja.

Prefácio

Relatório apresentado à Universidade da Beira Interior para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Química Industrial, ao abrigo do Contrato de Confiança no Ensino Superior para o futuro de Portugal, assinado em 2010 pelas Instituições do Ensino Superior e o Governo. O Conselho de Reitores das Universidades Portuguesas, no seu comunicado emitido a 8 de Janeiro de 2011, recomendou às Universidades Portuguesas que “Os diplomados que tenham terminado as suas licenciaturas ao abrigo do sistema de graus anteriores ao Processo de Bolonha, que tenham mais que 5 anos de experiência profissional relevante, poderão obter o grau de Mestre inscrevendo-se num ciclo de estudos de mestrados de especialidade, solicitando a creditação da formação adquirida na respectiva licenciatura e apresentando em alternativa à dissertação, um relatório detalhado sobre a sua actividade profissional, objecto de prova pública que incluirá a descrição das experiências e competências adquiridas” (Comunicação do CRUP, 2011).

Neste sentido e com o objectivo de alcançar o grau de Mestre, a signatária irá apresentar à Universidade da Beira Interior e à Comissão de Curso do 2º ciclo de Química Industrial, para apreciação, a sua formação académica e experiência profissional em detalhe. Além disso, descreve-se com algum pormenor o processo da implementação de um programa de controlo de qualidade interno e externo, na utilização em rotina de métodos de ensaios físico-químicos de águas.

Pretende-se demonstrar que a obtenção da licenciatura em Engenharia do Ambiente, pela Universidade de Aveiro, a formação profissional adquirida em áreas diversas e a experiência profissional de cerca de 19 anos na área laboratorial, se enquadram nos objectivos gerais e competências necessárias definidas pela Direcção do curso de Mestrado de Química Industrial, para a creditação do grau de mestre.

Resumo

O presente relatório tem como objectivo apresentar o percurso académico e profissional da candidata, iniciado em 1988 com o ingresso na Universidade de Aveiro, com especial relevo para o percurso profissional e à actividade desenvolvida na área laboratorial, mais especificamente na implementação de um programa de controlo de qualidade interno e externo, por forma a garantir, a qualidade dos resultados de ensaios físico-químicos, obtidos na rotina diária de um laboratório de águas.

É apresentada de forma detalhada, a formação adquirida ao longo percurso académico e profissional e o trabalho realizado nas diferentes funções desempenhadas, nas várias entidades, de forma particular, no Laboratório de Águas e Segurança Alimentar do CITEVE - Centro Tecnológico das Industrias Têxtil e do Vestuário de Portugal.

Ao expor a experiência profissional da candidata, no Laboratório de Águas e Segurança Alimentar do Centro Tecnológico da Indústria Têxtil e do Vestuário de Portugal, pretende-se não só dar a conhecer as metodologias de controlo de qualidade interno e externo utilizadas num laboratório acreditado, mas principalmente, fomentar a divulgação deste tipo de ferramentas no contexto dos laboratórios não acreditados, facilitando a sua implementação na rotina laboratorial e constituindo um desafio para todos os técnicos de laboratório.

Palavras-chave

Relatório profissional, controlo de qualidade, métodos físico-químicos, laboratório de análise de águas.

Abstract

This report aims to present the educational and professional background of the candidate, started in 1988 with the entry into the University of Aveiro, with special emphasis on the career development and to the activity undertaken in the laboratory area, more specifically in the implementation of an internal and external quality control program and, to ensure the quality of the results of physico-chemical tests, collected from the daily routine of a waters laboratory.

It is presented in detail, the training acquired in academic and professional long course and the work done in the different functions performed, the various entities in a particular way, at the Water and Food Laboratory of CITEVE - Technological Center for Textile and Clothing Industry.

By exposing the professional experience of the candidate, is intended not only to inform the control methodologies for internal and external quality control used in an accredited lab, but mainly to promote the dissemination of such tools in the context of non-accredited laboratories, facilitating its implementation in routine and it is a challenge for all laboratory technicians.

Keywords

Professional report, quality control, physical and chemical methods, water analysis laboratories.

Índice

Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 Objectivos e Âmbito	1
1.2 Estrutura do Trabalho	1
Capítulo 2 - Percurso Académico e Profissional	3
2.1 Percurso Académico	3
2.2 Percurso Profissional	3
2.3 Outras Actividades	10
2.3.1 Formadora	10
2.3.2 Auditora	12
2.3.3 Consultora	13
2.3.4 Participação em Comissões/Grupos de Trabalho	13
2.3.5 Examinadora	14
2.3.6 Orientação/Tutoria de Estágios	14
2.3.7 Co-orientação de Dissertações	15
2.3.8 Comunicações Orais	16
2.4 Formação Profissional	16
Capítulo 3 - Controlo de Qualidade na Utilização em Rotina de Métodos de Ensaio	23
3.1 Revisão Bibliográfica	23
3.1.1 Qualidade Analítica e Controlo de Qualidade	23
3.1.2 Controlo de Qualidade Interno e Externo	25
3.1.3 Causas e Tipos de Erros em Análise Química	29
3.2 Parâmetros do Desempenho do Método	30
3.2.1 Precisão	30
3.2.2 Exactidão	32
3.2.3 Limiares Analíticos	32
3.2.4 Especificidade/Selectividade	35
3.2.5 Incerteza	36
3.3 Controlo de Qualidade Interno	37
3.3.1 Curvas de Calibração	38
3.3.2 Limites de Detecção e/ou Quantificação	42
3.3.3 Brancos	43
3.3.4 Replicados	45
3.3.5 Amostras Fortificadas	46
3.3.6 Materiais de Referência Internos	49

3.3.7 Cartas de Controlo e Aceitação	51
3.4 Controlo de Qualidade Externo	54
3.4.1 Materiais de Referência Certificados	54
3.4.2 Participação em Ensaios de Aptidão	55
Capítulo 4 - Caso Prático	59
4.1 Introdução	59
4.2 Determinação do Parâmetro Nitrito em Águas	59
Capítulo 5 - Conclusões	75
Referências Bibliográficas	77
ANEXO I - Declarações	79
ANEXO II - Certificados	81

Lista de Figuras

Figura 3.1 - Forma genérica de uma carta de controlo	52
Figura 4.1 - Exemplo da ficha de registo de resultados para o ensaio de NO ₂	67
Figura 4.2 - Folha de <i>excel</i> utilizada para a construção da curva de calibração e cálculo da concentração das amostras, padrão controlo, teste de recuperação e padrão do limite de quantificação	68
Figura 4.3 - Carta de controlo de declives	69
Figura 4.4 - Carta de controlo de indivíduos e de amplitudes móveis do padrão controlo	70
Figura 4.5 - Carta de controlo dos testes de recuperação	71
Figura 4.6 - Representação gráfica de z-scores obtidos para os ensaios de aptidão	73

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Workshops, seminários e congressos	16
Tabela 2.2 - Acções de formação	19
Tabela 3.1 - Validade das calibrações periódicas dos ensaios realizados num laboratório de águas	42
Tabela 3.2 - Procedimento a seguir no caso dos valores dos brancos excederem os critérios de aceitação	44
Tabela 3.3 - Procedimento a seguir no caso dos valores dos duplicados excederem os critérios de aceitação	46
Tabela 3.4 - Procedimento a seguir no caso dos valores dos testes de recuperação excederem os critérios de aceitação	48
Tabela 3.5 - Procedimento a seguir no caso dos valores dos P.C. excederem os critérios de aceitação	50
Tabela 4.1 - Soluções padrão de NO ₂	62
Tabela 4.2 - Absorvâncias das soluções padrão de NO ₂	66
Tabela 4.3 - Valores de % de recuperação da amostra	71
Tabela 4.4 - Critério de aceitação para a análise do padrão do limite de quantificação	72

Lista de Acrónimos

% R_c - % de Recuperação (concentração)

% R_m - % de Recuperação (massa)

Abs - Absorvância

AFTEBI - Associação Portuguesa para a Formação Tecnológica e Profissional da Beira Interior

AIP - Associação Industrial Portuense

AMBIFORUM - Centro de Estudos Ambientais

AMBITEVE - Departamento de Ambiente do Citeve

APEA - Associação Portuguesa de Engenharia do Ambiente

APEA - Associação Portuguesa dos Engenheiros do Ambiente

APEMETA - Associação Portuguesa de Empresas de Tecnologias Ambientais

APRH - Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos

APRH - Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos

ARS - Administração Regional de Saúde

ASTM - American Society for Testing and Materials

C_A - Concentração de Amostra

C_{A+P} - Concentração de Amostra + Analito Adicionado

CBO - Carência Bioquímica de Oxigénio

CC - Cartas de Controlo

CEQUAL - Centro de Formação Profissional para a Qualidade

CILAN - Centro de Formação Profissional p/a Industria de Lanifícios

CITEVE - Centro Tecnológico das Industrias Têxtil e do Vestuário de Portugal

C_p - Concentração de Padrão

CQ - Controlo de Qualidade

CQ - Controlo de Qualidade

CQ - Controlo de Qualidade

CQE - Controlo de Qualidade Externo

CQE - Controlo de Qualidade Externo

CQI - Controlo de Qualidade Interno

CQI - Controlo de Qualidade Interno

CRUP - Conselho de Reitores das Universidades Portuguesas

C_v - Coeficiente de Variação

CV_r - Coeficiente de Variação de repetibilidade

d - Unidade de desvio

DAO - Departamento de Ambiente e Ordenamento

EIL - Ensaios Interlaboratoriais

E_n - Erro Normalizado

EN - Norma Europeia

ENU - Empresa Nacional de Urânio

EPTIS - The European Proficiency Testing Information System

ER - Erro Relativo

ERSAR - Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos

ETAPRONI - Escola Profissional e Artística de Nisa

GT - Grupo de Trabalho

IAPMEI - Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas e à Inovação

IAREN - Instituto da Água da Região Norte

ICP-MS - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

IDICT - Instituto de Desenvolvimento e das Condições de Trabalho

IEC - International Electrotechnical Commission

INETI - Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial

INSA - Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge

IRAR - Instituto da Água e dos Resíduos (actual ERSAR)

ISO - International Organization of Standardization

LC - Linha Central

LD - Limite de Detecção

LIA - Limite Inferior de Alerta

LIC - Limite Inferior de Controlo

LQ - Limite de Quantificação

LSA - Limite Superior de Alerta

LSC - Limite Superior de Controlo

m_A - Massa de Amostra

m_{A+P} - Massa de Amostra + Analito Adicionado

m_P - Massa de Padrão

MR - Material de Referência

MRC - Material de Referência Certificado

MRC - Material de Referência Certificado

MRI - Material de Referência Interno

MRI - Material de Referência Interno

NP - Norma Portuguesa

OGC - Guia para Acreditação de Laboratórios Químicos

P - Padrão

P.C. - Padrão Controlo

P:C - Padrão Controlo

PRODEP - Preparação e Desenvolvimento Profissional

QREN - Quadro de Referência Estratégica Nacional

R - Limite de Reprodutibilidade

RELACRE - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

RELACRE - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

s - Desvio padrão

S_0 - Desvio Padrão Residual da Curva de Calibração

SAIECT - Sistemas de Apoio a Infra-estruturas Científicas e Tecnológicas

SMAS - Serviços Municipalizados de Águas e Saneamento

SMEWW - Standard Methods for Examination of Water and Wastewater

SOTAVE - Sociedade Têxtil dos Amieiros Verdes

TERNISA - Termas da Fadagosa de Nisa

U - Incerteza Expandida

UBI - Universidade da Beira Interior

UFCT - Unidades de Formação de Curta Duração

ULS - Unidade Local de Saúde

UV-VIS - Ultra Violeta - Visível

V_{Exp} - Valor Experimental

VIM - Vocabulário Internacional de Metrologia

V_L - Valor do Laboratório

V_p - Valor Convencionado como Verdadeiro

V_R - Valor de Referência

Z - Z_{Scores}

Capítulo 1

Introdução

1.1 Objectivos e Âmbito

Neste relatório apresenta-se o percurso académico e a actividade profissional desenvolvida pela candidata. Para além da apresentação da actividade profissional, a presente dissertação descreve um exemplo de um dos trabalhos desenvolvidos pela candidata na área laboratorial.

No contexto da validação de resultados em laboratórios, tendo em conta a garantia da qualidade dos resultados obtidos, e como tema de desenvolvimento será descrito um procedimento de controlo de qualidade interno e externo, implementado num laboratório de ensaios de águas, na parte dos parâmetros físico-químicos.

Para além disso, é também objectivo deste trabalho, contribuir para a divulgação das ferramentas de controlo de qualidade exigidas aos laboratórios acreditados, facilitando a sua implementação na rotina laboratorial dos laboratórios não acreditados, constituindo ainda um desafio para todos os técnicos de laboratório.

1.2 Estrutura do Trabalho

O Relatório aqui apresentado encontra-se dividido em 5 capítulos.

No capítulo um apresenta-se a estrutura do presente trabalho, encontrando-se definidos os objectivos e o âmbito.

O segundo capítulo é composto pela apresentação detalhada do percurso académico e profissional da candidata, de acordo com os requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Química Industrial. Ainda neste capítulo será dado ênfase à formação profissional adquirida que contribuiu para o desenvolvimento das actividades profissionais da candidata.

Um dos trabalhos desenvolvidos na sua actividade profissional, como directora de um laboratório de águas e segurança alimentar, versando a implementação de um procedimento de controlo de qualidade interno e externo em métodos de ensaio utilizados em rotina, é apresentado no capítulo três. Este capítulo incidirá sobre a avaliação da qualidade de um resultado e as noções que estão envolvidas. Depois introduz-se o conceito de controlo de qualidade e explicam-se as acções que lhe estão associadas.

Sendo imprescindível para um laboratório de análises de águas, demonstrar evidências objectivas sobre a qualidade dos resultados obtidos, vem este trabalho exemplificar no capítulo quatro, com o caso prático apresentado.

Na última deste relatório, capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões.

Nos Anexos I e II encontram-se, respectivamente, os documentos comprovativos das Declarações e Certificados de Formação.

Capítulo 2

Percurso Académico e Profissional

2.1 Percurso Académico

A candidata concluiu o 12º Ano na área de Saúde, na Escola Secundária Frei Heitor Pinto, na Covilhã e posteriormente ingressou na Universidade de Aveiro onde obteve a Licenciatura em Engenharia do Ambiente, em 1994, com a média final de 13 valores.

O projecto de final de curso, na área dos Resíduos Sólidos, teve como tema “Manual de Landfarming - Compostagem no solo”, e foi realizado sob orientação do Professor Doutor Antunes Pereira, classificado com 16 valores.

2.2 Percurso Profissional

■ Iniciou a sua actividade profissional como professora da disciplina de Ciências Físico-Químicas na Escola EB23 do Paúl, do 3º ciclo de estudos, no ano lectivo de 1994/1995.

Assumiu ainda o cargo de Directora de Turma e Representante da disciplina no Conselho Pedagógico da Escola.

■ Entre Julho de 1995 e Outubro de 1996, a candidata desenvolveu a sua actividade profissional na ENU, SA - Empresa Nacional de Urânio, na Urgeiriça, distrito de Viseu, conselho de Nelas, freguesia de Canas de Senhorim. Nesta empresa de extracção e tratamento de urânio assumiu o cargo de Técnica de Preservação Ambiental com as seguintes funções:

- Aplicação de processos relativos à análise de águas superficiais e subterrâneas e optimização dos meios analíticos instalados na Empresa.
- Implementação do método de análise de metais pela técnica de Espectrofotometria de Absorção Atómica em águas superficiais, subterrâneas e efluentes.
- Responsável pelo planeamento das actividades de amostragem nos pontos de monitorização existentes na empresa.

■ De Novembro de 1996 a Maio de 2012 a sua evolução profissional, decorreu no Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e Vestuário de Portugal (CITEVE), no Polo da Covilhã, mais concretamente no Laboratório de Águas e Efluentes, Departamento de Ambiente do CITEVE (AMBITEVE) e Laboratório de Águas e Segurança Alimentar.

O CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, resultou da associação de empresas e associações industriais do sector com organismos públicos. Fundaram o CITEVE, o Instituto Nacional da Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI), o Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas e à Inovação (IAPMEI), 255 empresas privadas e 10 Associações Sectoriais. Integrando várias valências, cujo os elementos comuns e integradores são a orientação de serviço às empresas e o cariz tecnológico.

O CITEVE tem sede em Vila Nova de Famalicão, onde funciona o Sector do Têxtil e do Vestuário, e teve até Maio de 2011, o Polo da Covilhã, onde estavam baseadas as operações do CITEVE Alimentar, unidade vocacionada para as actividades na área da Segurança Alimentar.

Sendo a área laboratorial uma das grandes apostas do CITEVE, sempre se pautou pela utilização de avançadas tecnologias e recursos humanos altamente qualificados, permitindo tornar-se uma referência laboratorial a nível nacional e internacional. Foi pioneiro na implementação de técnicas analíticas expeditas tais como ICP-MS na determinação de metais pesados, analisadores de fluxo segmentado para parâmetros físico-químicos, sendo o primeiro laboratório nacional acreditado para amostragem de águas e efluentes.

O Laboratório de Águas e Efluentes do Polo da Covilhã encontrava-se dividido em várias áreas de actuação: Microbiologia, Química Clássica, Metais (Absorção Atómica e ICP-MS), Cromatografia, Autoanalisadores e Recolha de Amostras. Acreditado desde 1998, de acordo com a Norma NP EN ISO/IEC 17025:2005 para praticamente a totalidade dos parâmetros microbiológicos e físico-químicos a monitorizar em águas naturais, de consumo, de piscina, termais, residuais, de processo e lixiviados. Os clientes alvo do laboratório foram entidades gestoras de sistemas de águas e saneamento, aterros sanitários e o tecido empresarial industrial (com especial relevância para a indústria têxtil e alimentar).

Em Outubro de 2010, o Laboratório de Águas e Efluentes do CITEVE apostou numa estratégia que assentou na reestruturação do laboratório, complementando o existente com novos equipamentos que permitiram alargar o “mix” de serviços no âmbito da segurança alimentar, passando a realizar ensaios físico-químicos e microbiológicos em produtos alimentares.

Neste seguimento, o laboratório alterou a sua nomenclatura para Laboratório de Águas e Segurança Alimentar. Em paralelo, e tendo em conta a linha de orientação do Polo da Covilhã do CITEVE para a área agro-industrial, este passa a designar-se de CITEVE Alimentar.

Tendo em conta o enquadramento efectuado, apresentam-se por ordem cronológica, as principais funções desempenhadas pela candidata nesta instituição:

A) Novembro de 1996 a Dezembro de 2000 - Técnica Superior do Laboratório de Águas e Efluentes

- Implementação e validação do método de determinação de Pesticidas Organoclorados e Organofosforados, pela técnica de Cromatografia Gasosa, detector ECD e FID, em amostras de lanolina, integrado num projecto internacional.

- Responsável pelo desenvolvimento da Área de Cromatografia do Laboratório, implementou e validou os métodos de análise de Pesticidas Organoclorados e Organofosforados, pela técnica de Cromatografia Gasosa, detector ECD e FID em águas. Em paralelo implementou a metodologia utilizada na análise de Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares, por Cromatografia Líquida de Alta Resolução, Micro Extracção em Fase Sólida, em águas e efluentes. Nesta área implementou ainda o método de determinação de cloretos, nitritos, nitratos, fosfatos e sulfatos por Cromatografia Líquida.

- Execução de ensaios de maior complexidade em amostras de águas e efluentes de acordo com os métodos e normas em vigor nas diferentes secções do Laboratório (Microbiologia, Físico-Química, Absorção Atómica).

- Validação dos resultados dos ensaios efectuados pelos técnicos analistas.

- Execução da manutenção e calibração de equipamentos.

- Apoio ao Coordenador do Laboratório, na organização e gestão do laboratório nomeadamente na consulta e aquisição de produtos consumíveis e equipamento, coordenação da realização dos ensaios e apoio aos técnicos que os executam.

- Apoio ao Coordenador do Laboratório na preparação da documentação relativa ao Sistema de Gestão de Qualidade do Laboratório, com vista à acreditação dos ensaios realizados no laboratório, no âmbito da Norma NP EN ISO/IEC 17025.

- Acompanhamento e interlocutora na auditoria de extensão dos ensaios efectuados em águas e efluentes, realizada em 1998 e nas auditorias de acompanhamento de 1999 e 2000.

B) Janeiro a Outubro de 2001 - Técnica Superior do Departamento de Ambiente, Higiene e Segurança no Trabalho (AMBITEVE)

- Consultoria e Assistência Técnica na área de Ambiente, Higiene e Segurança no trabalho.

- Realização de ensaios de ruído ambiente, ocupacional, acústica de edifícios, conforto térmico e iluminação, de acordo com os procedimentos em vigor.

- Participação em projectos de investigação e desenvolvimento, nomeadamente participou na Campanha Têxtil, promovida pelo IDCT.

C) Novembro de 2001 a Dezembro de 2010 - Coordenadora do Laboratório de Águas e Efluentes

- Coordenação da actividade do Laboratório de Águas e Efluentes conforme descrição do Manual de Funções garantindo o cumprimento do Manual da Qualidade do Laboratório.

- Responsável Técnica da Área de Ensaios Microbiológicos e Físico-Químicos.

- Responsável pelo planeamento e aquisição do equipamento do laboratório na área de Análise de Autoanalizadores.

- Responsável pelo planeamento e acompanhamento da instalação do novo Laboratório de Microbiologia, criando-se um laboratório de referência, composto por um conjunto de 6 salas brancas (recepção, preparação de meios de cultura, sementeiras, incubação, leituras e repicagens) classificadas como ISO Classe 8 (100 000) de acordo com a Norma de ISO 14644-1,2. O laboratório foi concebido por forma a verificar-se o circuito de “marcha em frente”, imprescindível à boa execução dos ensaios microbiológicos e a acreditação do laboratório.

- Responsável pelo planeamento e aquisição do equipamento do laboratório, na área de Quimiluminescência.

- Responsável pelo planeamento e aquisição do sistema robotizado para a realização de pH, condutividade, CBO e CQO em águas.

- Responsável pelo planeamento e aquisição do equipamento do laboratório na área de Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo - ICP-MS.
- Responsável pelo planeamento e aquisição do equipamento na área de Análise de Parâmetros Radiológicos - Cintilação Química.
- Responsável pela área de amostragem/recolha de amostras do laboratório- Responsável pela implementação de métodos de ensaio de maior complexidade ou responsabilidade, principalmente no relacionado com novas técnicas de análise, em diversas matrizes de águas, resíduos, lamas e solos.
- Responsável pela implementação do controlo de qualidade interno de todos os ensaios realizados no laboratório. Introduziu como ferramentas de controlo de qualidade as cartas de controlo estatísticas (cartas de médias, indivíduos, amplitudes e amplitudes relativas) e cartas guia para a microbiologia.
- Responsável pela implementação de procedimentos de validação de métodos de análise.
- Responsável pela implementação da participação em programas de Ensaio Interlaboratoriais e de Aptidão, nacionais e internacionais.
- Realização da validação dos resultados das análises e relatórios de ensaio.
- Elaboração de pareceres e relatórios técnicos.
- Responsável pela elaboração do plano de manutenção e calibração de equipamentos.
- Responsável pela elaboração do plano de formação dos colaboradores do laboratório.
- Responsável por efectuar as requisições de consumíveis e respectiva validação.
- Responsável pela elaboração e validação de propostas de orçamento de ensaios.
- Responsável pelo serviço de apoio ao cliente do laboratório: esclarecimentos relativos a resultados, métodos de análise, enquadramento e conformidade com a legislação em vigor ou especificações de cliente, gestão da aplicação da ERSAR para o controlo de qualidade da água de consumo humano, etc.)

- Elaboração e aprovação de documentos dos Sistema de Qualidade do laboratório, tendo em conta a Norma NP EN ISO/IEC 17025, nomeadamente: procedimentos de gestão de qualidade, procedimentos de controlo de qualidade, métodos internos, instruções de trabalho, procedimentos de manutenção, procedimentos de calibração, instruções de funcionamento e impressos associados aos documentos citados.

- Avaliação do desempenho dos colaboradores do laboratório

- Membro do Grupo de Melhoria da Qualidade do laboratório.

- Responsável pela extensão da acreditação de um vasto número de parâmetros das seguintes áreas de análise: amostragem, fluxo segmentado, quimioluminescência, cromatografia gasosa (detecção massas), cromatografia líquida de alta resolução (detecção fluorescência), espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS), química clássica e microbiologia.

- Acompanhamento, sendo a principal interlocutora, em auditorias internas e externas, realizadas anualmente ao laboratório, de acordo com a Norma NP EN ISO/IEC 17025.

- Responsável pelo processo de subcontratação de ensaios a outras entidades.

- Participou em vários projectos internacionais, nomeadamente: Projecto WOOLTAR - New eco-efficient process to remove the tar pitch from wool na parte de Caracterização Química de Águas Residuais e Marcadores/tinta utilizados na marcação das ovelhas - Determinação de Alumínio, Cádmio, Crómio, Chumbo, Manganês e Cobre, pelas técnicas de Espectrofotometria de Absorção Atómica, Chama e Forno de Grafite.

D) Janeiro de 2011 a Maio de 2012 - Directora do laboratório de Águas e Segurança Alimentar

- Orientou e dirigiu as actividades técnicas nas quais se inseriam as actividades laboratoriais, de acordo com as orientações definidas pela Direcção Geral.

- Responsável técnica da área de Microbiologia e Físico-Químicos

em águas e produtos alimentares

- Responsável pela execução do Plano de Actividades do Laboratório proposto ao Director Geral.
- Responsável pela elaboração do Relatório de Actividades anual para o Director Geral.
- Responsável pela avaliação mensal dos resultados e comparação com os objectivos.
- Responsável pela organização interna dos laboratórios de forma a serem cumpridos os respectivos regulamentos de funcionamento.
- Responsável pelo planeamento e coordenação das funções do laboratório, no que diz respeito à escolha de novos métodos de ensaio e posteriormente na orientação na sua validação.- Em conjunto com o Director da Qualidade do laboratório elaborou e aprovou documentos do Sistema de Gestão.
- Responsável por analisar e aprovar a proposta de plano de formação para todos os colaboradores do laboratório, bem como por efectuar a avaliação da eficácia das acções de formação dos colaboradores.
- Dinamização da área comercial do laboratório. Neste sentido colaborou com o Departamento Comercial do CITEVE na estratégia comercial do Polo da Covilhã, nomeadamente na realização de visitas a potenciais clientes e elaboração de mailings e cartas de divulgação de serviços.
- Gestora do Projecto QREN de Investimento de Aquisição de Equipamento do Laboratório, denominado CITEVE@ Qualidade e Rastreabilidade Alimentar, SAIECT-Cov2009, 2009/2011.

2.3 Outras Actividades

2.3.1 Formadora

Portadora do Certificado de Aptidão Profissional nº EDF13933/2003, emitido pelo IEFP a 18 de Novembro de 2003, ministrou as seguintes acções de formação:

- 2014 - UFCD 5163 - Dispositivos de Medição e Calibração do Curso de Especialização Tecnológica de Auditorias a Sistemas de Gestão, Ano lectivo 2014/2015, 16 horas.

- 2014 - UFCD 5150 - Sistemas de Acreditação de Laboratórios - NP EN ISO/IEC 17025:2005, do Curso de Especialização Tecnológica de Auditorias a Sistemas de Gestão, Ano lectivo 2014/2015, 25 horas.

- 2014 - UFCD Projecto - Projecto em auditorias a um sistema integrado de gestão, do Curso de Especialização Tecnológica de Auditorias a Sistemas de Gestão, Ano lectivo 2012/2014, 25 horas.

- 2014 - UFCD 5155 - Técnicas e instrumentos em auditorias - ISO 19011, do Curso de Especialização Tecnológica de Auditorias a Sistemas de Gestão, Ano lectivo 2012/2014, 25 horas.

- 2014 - Técnicas de Colheita de Águas - Consumo Humano, Piscinas e Estabelecimentos Termais, promovido pela Administração Regional de Saúde (ARS), IP Algarve, destinado aos Técnicos de Saúde Ambiental da ARS Algarve, 14 horas.

- 2013 - UFCD 0719 - Gestão Ambiental, promovido pelo IEFP, destinado a Activos Empregados/Desempregados com habilitações igual ou superior ao 9º Ano ou Licenciados desempregados, 50 horas.

- 2013 - Técnica de Colheita de Amostras de Água para Consumo Humano, promovido pela RELACRE, destinado aos Técnicos de Saúde Ambiental da Unidade Local de Saúde (ULS) Guarda, 14 horas.

- 2013 - UFCD 5163 - Dispositivos de Medição e Calibração do Curso de Especialização Tecnológica de Auditorias a Sistemas de Gestão, Ano lectivo 2012/2014, 16 horas.

- 2013 - UFCD 5150 - Sistemas de Acreditação de Laboratórios - NP EN ISO/IEC 17025, do Curso de Especialização Tecnológica de Auditorias a Sistemas de Gestão, Ano lectivo 2012/2014, 25 horas.

- 2012 - “Técnicas de Colheita de Amostras de Água”, promovido pela RELACRE, destinado aos Técnicos de Saúde Ambiental da Administração Regional de Saúde Norte, IP, 14 horas

- 2011 - UFCD 1720 - Controlo da Qualidade em Microbiologia, do Curso nível III, Técnico de Controlo de Qualidade Alimentar, 25 horas

- 2011 - UFCD 1702 - Trabalho preparatório no laboratório de Microbiologia, do Curso nível III, Técnico de Controlo de Qualidade Alimentar, 50 horas

- 2010 - UFCD 1701 - Introdução à Microbiologia, do Curso nível III Técnico de Controlo de Qualidade Alimentar, 25 horas

- 2009 - “Colheita de Amostras de Água para Consumo Humano”, nível V, promovido pelo CITEVE, 15 horas.

- 2007-2008 - Projecto “ Pense Indústria e Tecnologia”, nível I, promovido pelo CITEVE, 32 horas.

- 2006-2007 - Projecto “ Pense Indústria e Tecnologia”, nível I, promovido pelo CITEVE, 24 horas.

- 2006 - “Qualidade de Água para Consumo Humano”, nível V, promovido pelo CITEVE, 9 horas.

- 2005 - “Técnicas de Amostragem de Águas e Efluentes”, nível V, promovido pelo CITEVE, 10,5 horas.

- 2001 - “Técnicas de Gestão Ambiental (1ª edição)”, promovido pelo CITEVE, 30 horas.

- 2001 - “Técnicas de Gestão Ambiental (2ª edição)”, promovido pelo CITEVE, 30 horas.

- 2001 - “Auditorias Ambientais”, promovido pelo CITEVE, 36 horas.

- 2000 - “Higiene e Segurança Industrial”, promovido pelo CITEVE, realizado na SOTAVE, 24 horas.

- 1999 - “Técnicas Laboratoriais de Análises de Águas”, promovido pelo CITEVE e SMAS Covilhã, 35 horas.
- 1999 - “Gestão Ambiental”, promovidas pelo CITEVE, realizado na empresa Nova Penteação e Fiação da Covilhã, 40 horas.
- 1999 - “Sensibilização para o Ambiente”, promovido pelo CITEVE, realizado na empresa Nova Penteação e Fiação da Covilhã, 20 horas.
- 1998 - “Técnicas Laboratoriais de Análises de Águas”, promovido pelo CITEVE e SMAS Covilhã, 35 horas.
- 1995 - “Ambiente, Higiene e Segurança no Trabalho”, ao curso de Operadores de Tinturaria, promovido pelo CILAN, 35 horas.

2.3.2 Auditora

- 2014 - Auditoria Interna ao Laboratório Aquimisa - Consultores Agro Industriais, Lda, segundo a Norma NP EN ISO/IEC 17025:2005, ao Sistema de Gestão implementado no laboratório - Requisitos de Gestão e Requisitos Técnicos (Área de ensaios químicos em águas e alimentos, ensaios microbiológicos em águas e alimentos, ensaios químicos em produtos de drogaria e cosméticos).
- 2014 - Auditoria Interna ao Laboratório da CELTEJO, segundo a Norma NP EN ISO/IEC 17025:2005, ao Sistema de Gestão implementado no laboratório - Requisitos de Gestão e Requisitos Técnicos (Área de Ensaios Químicos em efluentes).
- 2008 a 2011 - Auditora interna ao Laboratório de Águas e Segurança Alimentar do CITEVE Covilhã, segundo a Norma NP EN ISO/IEC 17025:2005, Requisitos Técnicos (Área de Microbiologia e Amostragem).
- 2002 a 2011 - Auditora interna ao Laboratório do CITEVE de Vila Nova de Famalicão, segundo a Norma NP EN ISO/IEC 17025:2005, Requisitos Técnicos (Área Instrumental e Química Clássica).

2.3.3 Consultora

- Desde 2012 até à actualidade efectua consultoria nas seguintes entidades:

- AQUIMISA - Consultores Agro-Industriais, Lda:

- Implementação de métodos de ensaio em águas, produtos alimentares e produtos de drogaria e higiene, no departamento laboratorial;

- Optimização dos serviços de apoio ao cliente no departamento de Serviço Cliente, nomeadamente na estruturação e criação de ferramentas de trabalho com vista a uma resposta na vertente técnica mais eficiente;

- Organização do Laboratório de Produtos de Drogaria, Perfumaria e Higiene (DPH) da empresa.

- RELACRE - Associação Portuguesa de Laboratórios Acreditados, nomeadamente, na Administração Regional de Saúde Norte IP, na área de Amostragem, com vista à acreditação do ensaio de colheita de amostras de água de consumo, naturais e de piscina, efectuado pelos Técnicos de Saúde Ambiental.

2.3.4 Participação em Comissões/Grupos de Trabalho

- 2009 até à actualidade - Membro da Comissão Técnica Relacre das Águas (CTR Águas), com participação nos Grupos de Trabalho GT3 - Amostragem e GT4 - Regras de Mercado versus Custos de Ensaio, Análises de custos no laboratório.

- 2007 até à actualidade - Membro de Comissão Técnica de Certificação de Técnicos de Colheita de Amostras de Água para Consumo Humano da RELACRE.

- 2007 até à actualidade - Membro da Comissão Técnica de Certificação de Técnicos de Colheita de Amostras de Água para Consumo Humano na Comissão Consultiva e de Esquema do Organismo de Certificação de Pessoas da RELACRE.

- 2007 a 2011 - Vogal de Comissão Técnica CTR04 - Metrologia , GT- Volume RELACRE

- 2005 a 2011 - Membro da Comissão Consultiva do Ensaio de Aptidão de Águas, promovido pela RELACRE e IPAC. Pertencem a esta comissão 12 laboratórios nacionais que apresentem

um desempenho excelente nos ensaios referidos, de acordo com os critérios estipulados no Programa de Execução.

- 2003 a 2011 - Vogal da Comissão Técnica CT72 - Qualidade da água (SC4 e SC6) do IPAC.

- 2003 a 2011 - Vogal da Comissão Técnica CTR06 - Validação de Métodos (Sub-grupo B-Águas), do IPAC.

2.3.5 Examinadora

Desde 2007 até à actualidade colabora com a RELACRE, exercendo a função de Examinadora do Organismo de Certificação de Pessoas, área de Técnicos de Colheita de Amostras de Água para Consumo Humano.

2.3.6 Orientação/Tutoria de estágios

Como Coordenadora e Directora do Laboratório, no interior de uma Instituição que sempre pautou pelo apoio aos vários Estabelecimentos de Ensino da região, foi responsável pela orientação de vários estágios curriculares e profissionais, destacando os seguintes:

- 2010 - Estágio curricular de Tânia Patrícia Monteiro Marques, do Curso de Especialização Tecnológica de Tratamento de Águas e Efluentes, na área de colheita de amostras de águas e efluentes.

- 2011 - Estágio curricular de Diogo Ferreira, do Curso de Especialização Tecnológica, com o tema “Migração global de compostos das embalagens de plástico para alimentos”. O estágio permitiu o desenvolvimento de uma nova área no laboratório, a da análise de embalagens em contacto com os alimentos.

- 2007 - Estágio no âmbito da Disciplina de Projecto da Licenciatura em Química Industrial, da Universidade da Beira Interior, de Lúcia Pires Almeida, com o tema “Validação de Métodos de Análise de Águas por Fluxo Segmentado - Cianetos e Fósforo Total”.

- 2007 - Estágio no âmbito da Disciplina de Projecto da Licenciatura em Química Industrial, da Universidade da Beira Interior, de Bruno Alexandre Gonçalves Rodrigues, com o tema “Determinação de Metais em Fontes Fixas”.

- 2004 (Maio a Agosto) - Estágio profissional de Regina Maria Cardoso Alexandre, na área de Cromatografia - Ensaio em águas para consumo humano, naturais, piscina e residuais.

- 2002-2003 - Estágio Profissional de Ana Luísa Ranito Nave, na área da Cromatografia - Ensaio em águas para consumo humano, naturais, piscina e residuais.

- 2002 - Estágio profissional de Ana Sílvia Espinho Rocha, na área de Espectrofotometria de Absorção Atómica - Ensaio em águas para consumo humano, naturais, piscina e residuais.

- 2001 (Março a Dezembro) - Estágio profissional de Sónia Cristina Pereira Ferreira, na área de cromatografia - Ensaio em águas para consumo humano, naturais, piscina e residuais.

- 2000 - Estágio pelo programa PRODEP II - medida 3/acção 3.2, de Sónia Cristina Pereira Ferreira, com o tema “Análise de compostos orgânicos por cromatografia gasosa”.

2.3.7 Co-orientação de Dissertações

- 2011- Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Alimentar - Qualidade e Segurança Alimentar, pelo Instituto de Agronomia de Lisboa, a André Candeias Bandejas Trindade Badalo, com o tema “Desenvolvimento de metodologias analíticas de presunto - Presunto da Beira Interior

- 2011 - Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Alimentar - Qualidade e Segurança Alimentar, pelo Instituto de Agronomia de Lisboa, a Cláudia Patrícia Martins Moreira, com o tema “Desenvolvimento de metodologias analíticas para queijos - Queijos da Beira Interior

- 2009 - Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Química Industrial, pela Universidade da Beira Interior, a Ana Sílvia Espinho Rocha, com o tema “Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo - ICP-MS: Implementação e Validação de um método para a determinação de metais em água para consumo humano.

- 2008 - Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Química Industrial/ 2º Ciclo de Estudos, pela Universidade da Beira Interior, a Elisabete Marques Fernandes, com o tema “Monitorização de parâmetros das Águas das Ribeiras Degoldra e Carpinteira”.

2.3.8 Comunicações Orais

- Workshop “Metrologia do Volume nos Laboratórios de Ensaios”, organizado pela RELACRE, em 27/05/2010, sobre “O Futuro da Metrologia do Volume em Portugal”.

- 1º Encontro de Termalismo de Nisa, promovido pela Câmara Municipal de Nisa, em parceria com as Termas de Nisa e a Empresa Municipal TERNISA e a Escola Tecnológica Artística e Profissional de NISA-ETAPRONI, em 25/11/2005, participante no 3º painel dedicado ao tema “Água termal - Controlo de Qualidade, com a comunicação “Avaliação da Qualidade da Água: água mineral natural vs água “para consumo humano”.

- Seminário subordinado ao tema “Ambiente” enquadrado no projecto “Pense Indústria 2000/2001”, realizado no dia 18/05/2001, no CITEVE.

2.4 Formação profissional

Com o objectivo de complementar os conhecimentos adquiridos durante e após a licenciatura, bem como a aquisição de novas competências e ferramentas técnicas que permitissem o desenvolvimento das suas actividades profissionais, a candidata participou em várias conferências/workshop/congressos e acções de formação, num leque bastante variado de áreas, que se descrevem nas **Tabelas 2.1 e 2.2**.

Tabela 2.1 - Workshops, seminários e congressos

Workshops/Seminários/ Congressos	Entidade Organizadora	Data	Local
Manual Eurolab de saúde e segurança nos laboratórios	RELACRE	4/Jun/2013	Lisboa
Microbiologia alimentar - métodos alternativos - a problemática da acreditação de novas tecnologias	RELACRE	27/Set/2011	Lisboa
Metrologia do volume nos laboratórios de ensaios	RELACRE	27/Mai/2010	Lisboa
Os laboratórios de água para consumo humano, que perspectivas em 2010 ?	SPECANALÍTICA	3/Dez/2009	Lisboa
Amostragem de água para consumo humano - panorama 2010	RELACRE	2/Jun/2009	Lisboa

Tabela 2.1 - Workshops, seminários e congressos (Cont.)

Accreditação dos laboratórios de água de consumo humano no âmbito da amostragem	RELACRE	17/Nov/2009	Lisboa
Microbiologia de águas: hoje e num futuro já próximo	TYPE SOLUTION	13/Nov/2009	Covilhã
2nd International conference <i>meteau</i> - Metals and related substances in drinking water	COST ACTION 637	29-31/Out/2008	Lisboa
Amostragem de águas para consumo humano - perspectivas	RELACRE	10/Jul/2008	Lisboa
Águas para consumo humano- gestão, qualidade, e competitividade	RELACRE	14/Nov/2007	Lisboa
Reunião anual do programa Equase	INSA	14/Jun/2007	Lisboa
A qualidade da água para consumo humano em Portugal	IRAR	17/Mai/2007	Lisboa
Perspectivas de evolução do mercado de águas e resíduos	Universidade da Beira Interior	12/Fev/2007	Covilhã
Conferência nacional da água: qualidade pela inovação, satisfação e eficiência	About Blue	17-18-19/Out/2006	, Lisboa
Aplicação em Portugal e na união europeia das directivas incidentes no ciclo urbano da água	APRH	19- 21/Set/2005	Universidade da Beira Interior, Covilhã
Nutrição, higiene e segurança alimentar	RELACRE	29/Out/2003	Lisboa
Qualidade das águas para consumo humano	RELACRE	14/Out/2003	Lisboa
Incertezas em laboratórios	RELACRE	22/Jan/2003	Lisboa
Gestão das águas-perspectivas para os laboratórios	RELACRE	17/Out/2002	Lisboa
Segurança em Laboratórios de Análises Químicas e Microbiológicas	RELACRE	21/Mai/2002	Lisboa
Avaliação intercalar da campanha têxtil	IDICT	21/Jun/2001	Matosinhos
Efluentes e Resíduos Industriais	Laboratório Pró-Qualidade S.A	06/Nov/2001	Porto

Tabela 2.1 - Workshops, seminários e congressos (cont.)

9th Symposium on Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography	IAREN	10-13/Out/1999	Porto
Workshop EU-Programa NME - Identificação de Acções que melhorem a Infra-estrutura Metrológica em Química, em Espanha, Itália, Irlanda e Portugal	Instituto de Ciência Aplicada e Tecnologia da FCUL	15-16/Jun/1998	Sesimbra
Micro ondas e preparação de amostras	UNICAM	15/Abri/1998	Faculdade de Farmácia do Porto
Técnicas de cromatografia e espectrometria de massas”, UNICAM	UNICAM	22/Abr/1997	INETI - Lisboa
Eco gestão e auditorias ambientais	APEMETA	20/Mai/1996	Évora
V conferência nacional sobre a qualidade do ambiente	Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro	10-12/Abr/1996	Aveiro
O que fazer com o nosso lixo? Resíduos sólidos urbanos-que alternativas	APEA	27/Mai/1994	Aveiro
Legislação ambiental	APEA	25/Jun/1993	Aveiro

Tabela 2.2 - Acções de formação

Acções de Formação	Entidade Formadora	Data	Duração	Local
Acção de formação “Comunicação no atendimento”	CMCD - Centro Municipal de Cultura e desenvolvimento de Idanha-a-Nova	Dez/2012	25 horas	Castelo Branco
Segurança na cadeia alimentar: do perigo ao risco microbiológico	INSA - Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge	28/Abr/2011	7 horas	Lisboa
FORMAÇÃO PEDAGÓGICA INICIAL DE FORMADORES (versão B-Learning)	ENA - Escola de Negócios e Administração	09/Set a 26/Out/ 2010	123 horas	Covilhã
Gestão da comunicação interna	LIFE TRAINING	09 a 27/ Fev/2009	24 horas	Vila Nova de Famalicão
Gestão de Pessoas	CITEVE	28/Nov/2008 a 17/Dez/2008	30 horas	Vila Nova de Famalicão
Curso de Citrometria de fluxo em microbiologia	UBI- Faculdade de Ciências da Saúde	19/Jan/2008	7 horas	Covilhã
Nova norma NP ISO 17025:2005	CITEVE	01 a 22/Jun/ 2007	21 horas	Lisboa
Auditorias a laboratórios	RELACRE	14 a 22/Nov/ 2006	49 horas	Lisboa
Acções correctivas e preventivas face aos resultados dos ensaios de comparação interlaboratoriais - química de águas	RELACRE	18/Mar/2005	7 horas	Lisboa
Segurança em laboratórios	RELACRE	27/Nov a 20 Dez/2004	49 horas	Covilhã
Inglês técnico - têxtil	AFTEBI - Associação para a Formação Tecnológica e Profissional da Beira Interior	26/Out a 16/Dez/2004	50 horas	Covilhã
Técnicas de Amostragem de Águas	RELACRE	12-13/ de Out/ 2004	14 horas	Lisboa

Tabela 2.2 - Acções de formação (cont.)

Sensibilização comercial	CITEVE	09/Set/2004	4 horas	Covilhã
Especialização no SANplus	SKALAR	09-13/Dez/2002	35 horas	Breda, Holanda
Acreditação de laboratórios: análises químicas, clínicas e microbiológicas	RELACRE	30/Set a 11/Out/2002	35 horas	Lisboa
Especialização no Autoanalisador de Carbono Orgânico Total e Azoto Total	SKALAR	15-17/Jul/2002	21 horas	Breda, Holanda
Comparação e validação de métodos em microbiologia	RELACRE	03-04/Jul/2002	14 horas	Lisboa
Garantia da qualidade nos laboratórios de acordo a norma NP EN ISO/IEC 17 025	CITEVE	14/Jun a 06 Jul/2002	30 horas	Covilhã
Segurança biológica em laboratórios	RELACRE	25/Fev/2002	7 horas	Lisboa
Curso avançado de gestão de resíduos	AMBIFORUM- Centro de Estudos Ambientais, Lda	03-25/Nov/ 2000	52 horas	Lisboa
Legislação ambiental	RELACRE	11/Jul/ 2000	7 horas	Lisboa
Acreditação de laboratórios de análises de águas - química	RELACRE	17/Abr a 11/ Mai/2000	42 horas	Lisboa
Gestão de equipamento de inspeção, medição e ensaio	RELACRE	19-20 Jan/2000	14 horas	Lisboa
Auditorias ambientais	CEQUAL- Centro de Formação Profissional para a Qualidade	08-23/ Jun/1999	70 horas	Porto
Tratamento e tecnologias ambientais: tratamento de efluentes líquidos industrias	AIP - Associação Industrial Portuense	02-18/Jun/1999	20 horas	Porto

Tabela 2.2 - Acções de formação (cont.)

Técnicas de gestão ambiental na indústria têxtil	CITEVE	08/Set a 06/Out/1998	30 horas	Covilhã
Incertezas em laboratórios de análise química	RELACRE	20-21/Mar/1998	14 horas	Lisboa
Formação pedagógica de formadores	C.G.T.P. IN	12/Dez/1997 a 31/Jan/1998	120 horas	Covilhã
Validação de métodos de análises	Associação Industrial Portuense	17/Dez/1997 a 17/Jan/1998	30 horas	Porto
Metrologia	CEQUAL- Centro de Formação Profissional para a Qualidade	31/Dez/1997	40 horas	Porto
Contaminantes orgânicos prioritários em águas e efluentes industriais	IAREN - Instituto da Água da Região Norte	19-22/Maio/1997	28 horas	Porto
Curso avançado de cromatografia de gases	SOQUÍMICA - Sociedade de Representações de Química, Lda.	28-29-30/Abr/1997	21 horas	Lisboa
Curso avançado de cromatografia de gases (iniciação)	SOQUÍMICA - Sociedade de Representações de Química, Lda.	25-26-27/Fev/1997	21 horas	Lisboa
Validação de métodos e instrumentos em cromatografia	RELACRE	20-21/Nov/1996	14 horas	Lisboa
Espectrometria de absorção atómica	Laboratório de Análises Ambientais e de Controlo da Qualidade do INETI	29/Jan a 2/Fev/1996	40 horas	Lisboa

Capítulo 3

Controlo de Qualidade na Utilização em Rotina de Métodos de Ensaio

3.1 Revisão Bibliográfica

3.1.1 Qualidade Analítica e Controlo de Qualidade

É irrealista pensar que num laboratório de ensaios químicos não se cometem erros, pelo que para se poder ter confiança na qualidade dos resultados produzidos e conseqüentemente na sua validação, torna-se necessário actuar em duas frentes: conhecer e identificar as potenciais causas de erro, tentando eliminá-las e possuir um sistema de detecção de erros baseado no controlo do processo analítico (Guia Relacre nº 3,1996).

De facto, em qualquer operação analítica, por mais simples que esta seja (avaliação de uma massa, determinação de um volume,...) está sempre presente um certo erro veiculado pelas próprias características dos instrumentos de medida, pela maior ou menor destreza dos técnicos de laboratório e pela variabilidade dos múltiplos parâmetros que influenciam um dado processo experimental. A sua presença condiciona e afasta o valor experimental do seu verdadeiro valor e reflecte-se globalmente na performance dos métodos analíticos praticados.

O trabalho num laboratório de Análise Química adquire assim uma nova vertente, dado que, em paralelo com a obtenção e fornecimento de resultados, torna-se imprescindível evidenciar de forma objectiva o modo como estes dados são obtidos e qual a sua qualidade analítica. Presentemente, é manifestamente insuficiente a garantia dada pelo laboratório de que os métodos aí praticados são aceites internacionalmente e são executados por técnicos com longa experiência profissional (M.J.C. Machado *et al.*,1998).

A “qualidade” já foi um diferencial de mercado, sendo hoje uma condição de sobrevivência em todos os sectores da indústria e da prestação de serviços, não sendo excepção o caso dos laboratórios de análise química. Em determinados sectores de actividade, a confiança nos resultados obtidos por outros em organizações externas é, pois, um pré-requisito para

alcançar tal objectivo. Em alguns sectores da química analítica é agora uma exigência formal (legislativa) que os laboratórios introduzam medidas de garantia de qualidade para garantir que são capazes e estão a fornecer informação com a qualidade adequada.

Tais medidas incluem: o uso de métodos de análise validados; procedimentos de controlo interno de qualidade bem definidos; participação em ensaios interlaboratoriais; acreditação baseada na Norma NP EN ISO 17025:2005, e estabelecimento da rastreabilidade dos resultados das medições (Guia Eurochem/CITAC 2001).

Neste enquadramento, é fundamental para o laboratório, a implementação de um programa de controlo de qualidade com a finalidade de evidenciar que o trabalho aí efectuado está inserido num programa, devidamente sistematizado e planificado, onde as causas de erro foram identificadas e minimizadas e é garantia para todos os resultados fornecidos uma qualidade analítica adequada aos fins a que estes se destinam (M.J.C. Machado *et al.*, 1998).

A validação de métodos de ensaio químicos tem sido objecto de muita discussão. Está claro que é fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objectivos, para demonstrarem, através da validação, que os métodos de ensaio que executam, conduzem a resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida (Guia Relacre nº 13, 2000).

No entanto, o laboratório deve estimar permanentemente a qualidade do desempenho analítico, verificando se esta está ou não a satisfazer os requisitos mínimos estabelecidos, trabalhando no sentido de a melhorar. Após a fase de implementação e validação do método, este passa a ser utilizado em rotina, e o laboratório deve exercer um controlo da sua execução, de modo a garantir que as condições de validade do método se mantêm (Guia Relacre nº 3, 1996).

Esta atitude dirigida para a optimização e controlo de qualidade analítica, conduziram também a uma evolução nos conceitos de qualidade a controlar nos processos de análise. Inicialmente só eram controlados os parâmetros respeitantes à exactidão e à precisão dos métodos. Para esta evolução, tiveram um papel significativo, quer a aplicação de técnicas de matemática estatística ao controlo de qualidade dos vários parâmetros e a crescente publicação normativa e legislativa (Regulamentos de Boas Práticas de Laboratório, Normas ISO, ASTM, etc.)

A Norma ISO 8402 define Controlo de Qualidade (CQ) como “conjunto de técnicas e actividades de carácter operacional utilizadas com vista às exigências da qualidade” (Guia Relacre nº 3, 1996).

Deve portanto o laboratório, implementar um conjunto de procedimentos, que visam garantir a qualidade dos resultados dos ensaios à medida que os mesmos são realizados, mantendo a variabilidade do processo de medição sob controlo estatístico, monitorizando as causas aleatórias de variação e identificando as causas especiais para eliminação.

Um programa de controlo de qualidade, de acordo com o definido, contempla aspectos relacionados com a garantia e com o controlo de qualidade.

A vertente da garantia da qualidade está directamente relacionada com o tipo de organização do trabalho e com a política de qualidade existente no laboratório, sendo igualmente sustentada pela competência técnica dos analistas.

3.1.2 Controlo de Qualidade Interno e Externo

Distinguem-se duas frentes de CQ no laboratório: Controlo de Qualidade Interno (CQI) e Controlo de Qualidade Externo (CQE).

Segundo as definições do Guia WELAC/Eurachem (Guia Relacre nº 3,1996), entende-se por:

- Controlo de Qualidade Interno - acções de CQ cuja implementação depende apenas da vontade e meios do laboratório, e não de um factor externo.

- Controlo de Qualidade Externo - acções de CQ efectuadas pelo laboratório, mas cuja realização depende de uma intervenção (ou participação) exterior ao laboratório.

Tendo em conta o objectivo de qualquer Sistema de Qualidade adoptado, que é garantir e controlar a qualidade dos resultados do dia-a-dia, é necessário avaliar periodicamente a exactidão/veracidade/justeza dos resultados, através de acções de CQ externo e a precisão/fidelidade dos resultados, recorrendo ao CQ interno (OGC002, 2011).

• Controlo de Qualidade Interno

Em laboratórios químicos, utilizam-se habitualmente as seguintes ferramentas de Controlo de Qualidade Interno (OGC002, 2011):

- Materiais de Referência Internos (MRI);
- análise de brancos em paralelo com as amostras;
- uso de análises em replicado;

- repetição de análises anteriormente efectuadas (no caso de amostras não-perecíveis);
- ensaios de recuperação e fortificação de amostras;
- uso do método de adição de padrão;
- comparação de resultados obtidos por diferentes técnicas analíticas;
- correlação de resultados de características diferentes da mesma amostra;
- tratamento estatístico de dados (cartas de controlo ou outros).

A selecção das ferramentas a utilizar deve ser feita de acordo com a complexidade e dificuldade dos métodos e com as fontes de erro que se pretendem controlar. e em princípio o CQ interno corresponde a pelo menos 5% da quantidade de amostras analisadas no laboratório e deve abranger todas as séries analíticas (OGC002, 2011).

• Controlo de Qualidade Externo

As acções de CQ externo, apresentam-se, para os laboratórios, como uma das formas de detecção de erros sistemáticos, através da comparação dos seus resultados, e englobam normalmente:

- o uso de Materiais de Referência Certificados (MRC), ou padrões equivalentes;
- a participação em Ensaio Interlaboratoriais (EIL) apropriados, nomeadamente de aptidão (OGC002, 2011).

Convém definir o conceito de Material de Referência (MR), para melhor percebermos a noção de Material de Referência Certificado (MRC). Um MRC é um material ou substância com uma (ou mais) propriedades suficientemente bem estabelecidas, para ser usado na calibração de um equipamento, avaliação de um método de medida, ou atribuição de valores a materiais. Neste seguimento, um MRC é um MR em que o valor de uma (ou mais) propriedade foi certificado por um processo tecnicamente válido, sendo acompanhado ou rastreável a um certificado ou outro documento produzido pela entidade certificadora (Guia Relacre nº 3,1996).

Um MRC distingue-se pelo facto do valor da concentração (ou outra grandeza) de cada parâmetro ter uma incerteza atribuída, não confundindo com o grau de pureza do material e devem ser adquiridos em entidades reconhecidas e com credibilidade, entre as quais, o IRMM, NIST, EPA, etc.

Os MRC desde que disponíveis, devem ser utilizados, quer durante a fase de validação do método analítico, quer depois na sua utilização quotidiana e a sua periodicidade estabelecida em função da complexidade e dificuldade das análises, sua frequência, experiência anterior e nível de confiança exigido aos resultados (OGC002, 2011).

O resultado da análise do MRC é comparado com o valor certificado, e averiguar se se encontra dentro do intervalo de incerteza indicado. Caso exceda o intervalo de incerteza indicado, o laboratório deverá procurar as causas e desencadear as respectivas acções correctivas.

Em conjugação com a utilização de MRC, o laboratório, pode participar em ensaios interlaboratoriais. Os ensaios interlaboratoriais, por definição, requerem a participação activa de mais de um laboratório, embora estatisticamente só sejam conclusivos os resultados obtidos com pelo menos cinco laboratórios (Guia Relacre nº 3, 1996).

Existem cinco tipos de ensaios interlaboratoriais (EIL), cada um deles requerendo o seu próprio modelo de análise estatística, que são:

- Ensaio de aptidão ou de competência - determina o desempenho do analista ou laboratório;
- Ensaio colaborativo - determina as características para a realização de um método de análise;
- Ensaio comparativo - compara os resultados obtidos por vários métodos de análise;
- Ensaio de consenso ou conformidade - determina o valor a utilizar como “valor verdadeiro”;
- Ensaio de certificação - fixa o “valor verdadeiro” de um material com uma determinada incerteza (Guia RELACRE nº7, 1996).

A participação em EIL permite ao laboratório evoluir tecnicamente, dado que implica trabalhar em amostras que vão sendo diferentes e cujo valor correcto é desconhecido, proporcionando assim novos desafios a serem ultrapassados (OGC002, 2011).

Os ensaios de aptidão, também conhecidos como Programas de Avaliação Externa da Qualidade, são os mais comuns, e talvez os mais importantes, consistindo em realizar um ou mais ensaios por um grupo de laboratórios, em um ou mais materiais idênticos, muitas vezes

permitindo a liberdade de escolher o método de análise. A finalidade deste ensaio é avaliar o desempenho dos participantes, com base na exactidão e precisão dos respectivos resultados.

Identificam-se um conjunto de vantagens da participação em ensaios de aptidão (ISO/IEC 17043:2010):

- Avaliação do desempenho dos laboratórios através da comparabilidade de resultados dos diferentes laboratórios participantes;

- Determinação da imprecisão e do erro total;

- Identificação de laboratórios com desempenhos insatisfatórios e início de acções de melhoria que podem estar relacionadas, por exemplo, com procedimentos ou medições inadequadas, ineficácia na formação e supervisão dos funcionários, ou calibração inadequada de equipamentos;

- Avaliação das características de desempenho de um método, equipamento, reagente ou calibrador;

- Estímulo para o aperfeiçoamento do trabalho técnico;

- Estabelecimento de confiança recíproca entre laboratórios congéneres;

- Panorama da qualidade de um tipo específico de análises, num dado sector, região ou país.

- Fomentam a discussão aprofundada das limitações sempre presentes em qualquer método analítico, propiciando a melhoria contínua dos procedimentos de ensaio.

Por outro lado, os laboratórios deparam-se com algumas limitações aquando da sua participação, nomeadamente no que se refere à natureza da amostra a processar. Idealmente as amostras dos ensaios de aptidão, são de natureza análoga às amostras de rotina e suficientemente homogéneas e estáveis de modo a não influenciarem a avaliação do desempenho dos participantes. No entanto e por razões práticas, as amostras são algumas vezes sintéticas, por exemplo, liofilizadas.

O grande número de parâmetros e a grande variedade de métodos analíticos utilizados, dificulta a participação num programa que vá exactamente ao encontro dos requisitos do laboratório. Desta forma, é imperativo que os laboratórios se certifiquem de quais os materiais a analisar, e se suas concentrações se adequam às determinações em rotina.

Actualmente a informação das entidades fornecedoras de ensaios de aptidão pode ser feita consultando a base de dados internacional EPTIS (OGC001, 2010).

3.1.3 Causas e Tipos de Erros em Análise Química

Em qualquer tipo de técnica analítica, que tenha como objectivo, quantificar os diversos constituintes de uma determinada amostra (por exemplo, as análises relacionadas com o controlo de qualidade da água), está sujeita a erros que podem influenciar, em maior ou menor escala, os resultados analíticos obtidos.

Os erros presentes nos resultados analíticos subdividem-se em duas grandes categorias: os erros aleatórios, que ocorrem de acordo com as leis do acaso e são responsáveis pela dispersão dos valores isolados em torno do respectivo valor médio; e os erros sistemáticos, que obedecem a causas determinadas e conduzem ao aparecimento de resultados significativamente afastados dos seu valor verdadeiro. Os erros aleatórios, que provocam o aparecimento de desvios entre os resultados e o seu valor médio, estabelecido através da realização de ensaios múltiplos, nunca podem ser conhecidos exactamente, devendo ser encarado apenas como uma estimativa, com uma incerteza bem definida (M.J.C. Machado *et al.*, 1998).

As causas mais frequentes dos erros aleatórios, consistem em variações não controladas nas condições de performance do sistema analítico (operador, equipamento, método, reagentes), durante a realização do ensaio: diferenças no volume da amostra ou reagentes utilizados condições ambientais não controladas (flutuações na temperatura e humidade), condições instrumentais não estabilizadas (picos de tensão eléctrica, velocidade de aquecimento ou arrefecimento, etc), entre outras.

Para o cálculo da variabilidade aleatória dos resultados é necessária a utilização de uma aproximação estatística que forneça o desvio máximo que um resultado apresenta relativamente ao seu valor médio. Dos vários parâmetros propostos para este fim, o desvio padrão é o mais aplicado, dado que pode fornecer, quando os resultados exibem uma distribuição normal, um intervalo de confiança, ou seja, uma probabilidade bem definida para a dispersão dos resultados. Admite-se que para um grande número de determinações na mesma amostra, em condições de análise idênticas, os erros seguem uma distribuição normal, ou seja que se dispõem segundo a curva de Gauss (M.J.C. Machado *et al.*, 1998).

A presença de erros sistemáticos, normalmente contabilizados no parâmetro exactidão, pode manifestar-se de dois modos distintos, quer provocando desvios nos valores experimentais num mesmo sentido e independentes da concentração apresentada do analito (por exemplo, contaminação introduzida por um reagente), conduzindo a erros sistemáticos constantes; quer originado o aparecimento de situações, onde os desvios variam consoante a concentração do analito (por exemplo, alteração da concentração padrão de calibração),

tratando-se então de erros sistemáticos proporcionais. A despistagem para este tipo de erros nem sempre é fácil na medida em que, para tal se torna necessário o conhecimento do valor verdadeiro, ou considerado verdadeiro para o analito em estudo. A avaliação da exactidão de um método analítico e consequentemente dos resultados com ele obtidos é normalmente um processo rebuscado e não imediato, tanto mais que, em situações reais de laboratório, é impossível separar completamente os erros sistemáticos dos erros aleatórios (M.J.C. Machado *et al.*, 1998).

3.2 Parâmetros de Desempenho do Método

É fundamental que os Laboratórios disponham de meios e definam critérios objectivos, por forma a realizarem a validação dos seus resultados. A avaliação dos mesmos é uma das etapas para a validação dos resultados (Guia Relacre nº 3, 1996).

De facto, não faz sentido falar em controlo de qualidade, se não forem entendidos os conceitos fundamentais que permitem a avaliação da qualidade de um resultado analítico.

Abordam-se de seguida os principais conceitos utilizados.

3.2.1 Precisão

A precisão de um método é definida como o grau de concordância entre os vários resultados de ensaios independentes obtidos sob determinadas condições, previamente estipuladas, que dependem de diferentes factores, tais como: laboratório, operador, equipamento, calibração, dia em que o resultado foi obtido. De modo contrário à exactidão, a precisão não se encontra relacionada com um valor de referência, é dependente dos erros aleatórios. Em termos quantitativos, e de acordo com as mudanças nos factores referidos, pode-se obter três tipos de precisão: repetibilidade, precisão intermédia e reprodutibilidade (C. Grande *et al*, 2010).

A repetibilidade é obtida quando uma amostra é analisada várias vezes no laboratório pelo mesmo operador, num equipamento único, durante um período de tempo curto. Se por outro lado, a amostra é analisada em diferentes laboratórios, com operadores diferentes e utilizando diferentes equipamentos obtém-se a reprodutibilidade, que transmite maior precisão uma vez que há variação de todos os factores que afectam os resultados.

A precisão intermédia, diz respeito à variação de um ou mais factores que podem afectar os resultados. Esta precisão é útil por indiciar do tipo de variabilidade que um laboratório pode esperar nos resultados, para um determinado método (C. Grande *et al*, 2010).

O limite de repetibilidade (r) é o valor abaixo do qual se deve situar, com uma probabilidade específica (95%), a diferença absoluta entre dois resultados de ensaio obtidos nas condições acima referidas. Na prática aceitam-se os resultados de duas determinações efectuadas em condições de repetibilidade. A repetibilidade pode ser determinada através de um ensaio interlaboratorial ou a partir de ensaios efectuados no próprio laboratório.

Efectuam-se uma série de medições ($n \geq 10$), em cada nível de concentrações sobre uma amostra ou padrões, em condições de repetibilidade.

Caso se justifique, este procedimento é repetido sobre uma série de amostras, em vários níveis de concentração, cobrindo todo o domínio de aplicação do método. O cálculo deve ser efectuado separadamente para cada nível de concentração i , a partir dos resultados obtidos eliminando os valores aberrantes (ISO 5725-2:1994, ASTM E 178-08).

Também deve ser calculada a variância associada à repetibilidade do método de ensaio, para cada nível i de concentração, o limite de repetibilidade (r) para um nível de confiança de 95% e o coeficiente de variação de repetibilidade (CV_r).

Por outro lado, o limite de reprodutibilidade (R) é o valor abaixo do qual se deve situar com uma probabilidade específica (95%), a diferença absoluta entre dois ensaios, obtidos nas condições referidas.

A reprodutibilidade de um método de análise é obtida a partir de ensaios interlaboratoriais (Guia Relacre nº 3, 1996; Guia Relacre nº 7, 1996, Guia Relacre nº 13, 2000).

A Precisão intermédia é a mais representativa da variabilidade dos resultados dos resultados num laboratório e como tal mais aconselhável. Representa a rotina do laboratório, ou seja, análise de amostras ou padrões, utilizando o mesmo método, mas sendo realizadas em diferentes épocas, definindo exactamente quais as condições a variar (uma ou mais).

A precisão intermédia é determinada, realizando n medições em replicado, duplicado ou em ensaio único, sobre a amostra, nas condições predefinidas. Quando aplicável, este procedimento é repetido sobre outras amostras, abrangendo outras gamas de concentração. Na maioria dos casos, o valor da precisão é função da gama de concentração do ensaio e o seu cálculo é efectuado preferencialmente a partir dos resultados obtidos, após eliminação dos aberrantes (ISO 5725-2:1994).

Dependendo do ensaio e do tipo de aplicação do estudo da precisão intermédia existem vários métodos para determinação e controlo desse parâmetro de qualidade, nomeadamente, cartas de controlo de amplitudes e através da expressão do cálculo do desvio padrão da precisão

intermédia. A precisão intermédia é baseada na dispersão entre ensaios (Guia Relacre nº 3, 1996, Guia Relacre nº 13, 2000, ISO 5725-3:1994).

3.2.2 Exactidão

A exactidão é definida como o grau de concordância entre um valor aceite como referência, para uma dada determinação, e o valor médio obtido a partir de um conjunto de resultados. O termo exactidão, quando aplicado a uma série de resultados de ensaio, implica uma combinação de componentes de erros aleatórios e componentes de erros sistemáticos. Os processos normalmente utilizados para avaliar a exactidão de uma metodologia são, entre outros, os seguintes: Materiais de Referência Certificados; Ensaio Interlaboratoriais, Testes comparativos.

Os Testes comparativos não são uma ferramenta de Controlo de Qualidade (CQ) utilizados na rotina do laboratório, mas sim na fase de validação do método.

Tendo em conta as ferramentas de controlo de qualidade que irão ser desenvolvidas no sub-capítulo 3.3, interessa clarificar para a avaliação da exactidão a utilização de MRC e participação em EIL.

3.2.3 Limiares Analíticos

O conhecimento dos limiares analíticos de um método é deveras importante, pois para além do conhecimento da capacidade de detecção e quantificação do método analítico, permitem a definição de critérios de aceitação de algumas das ferramentas de controlo de qualidade a implementar nos laboratórios.

Importa esclarecer os conceitos de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) de um método.

O limite de detecção corresponde ao teor mínimo medido, diferente de zero, a partir do qual é possível detectar, com uma dada confiança estatística (normalmente 95%), a presença do analito. Este valor detectado numa amostra não pode ser quantificado como um valor exato. O limite de detecção pode ser determinado a partir dos dados de uma calibração linear. Uma leitura inferior ao limite de detecção não significa, obviamente, a ausência do analito a medir. Apenas se pode afirmar que, com uma probabilidade definida, a concentração do componente em causa será inferior a um certo valor. (Guia Relacre nº 3, 1996, Miller, J.C. and Miller, J.N., 2000).

Nos métodos analíticos em que o objectivo essencial é fornecer resultados acima do limite de quantificação e apenas é necessário ter uma estimativa do limite de detecção, este parâmetro é estimado como três vezes o desvio padrão de um branco ou de uma amostra contendo um nível de concentração de analito baixa. Apesar de parecer simples obter este parâmetro, há problemas que dificultam esse processo, tais como factores operacionais que fazem com que as estimativas do LD sejam tendenciosas, uma vez que os valores são muito baixos e na prática não correspondem à realidade (C. Grande, 2010).

O Limite de Quantificação (LQ) corresponde à menor quantidade ou concentração de um analito que pode ser quantificado com um nível aceitável de precisão, normalmente em termos de coeficiente de variação igual a 10 %. Este limite é apenas um valor indicativo que não deve ser usado para tomar decisões, pois não representa o ponto abaixo do qual a quantificação é impossível e as medições abaixo desse ponto podem ser adequadas à finalidade (C. Grande, 2010).

O intervalo entre o LD e LQ deve ser entendido como uma zona de detecção semi- e não quantitativa. Desta forma, o laboratório deve apresentar os resultados abaixo deste limite de quantificação como inferiores ao valor numérico desse limite (OGC002, 1010).

Existem várias formas de calcular os limiares analíticos encontrando-se recomendadas na bibliografia internacional (Guia Relacre nº 13, 2000).

Abordamos de seguida algumas das metodologias utilizadas:

a) Determinação Experimental a Partir de Brancos

Os limiares analíticos (LD e LQ) são obtidos através das equações (3.1) e (3.2), respectivamente.

$$L_d = \bar{x} + 3\delta \quad (3.1)$$

$$L_q = \bar{x} + 10\delta \quad (3.2)$$

onde

\bar{x} - média do valor dos brancos, preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias.

δ - desvio padrão das leituras dos brancos

b) Determinação Experimental a Partir de Padrões de Concentração Vestigial do Analito a Determinar.

O LD e LQ são obtidos através das equações (3.3) e (3.4), respectivamente, tendo em conta o desvio padrão das leituras correspondentes aos brancos.

$$L_d = +3\delta \quad (3.3)$$

$$L_q = +10\delta \quad (3.4)$$

onde

\bar{x} - média do valor dos padrões vestigiais, preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias.

δ - desvio padrão das leituras dos padrões vestigiais

c) Teoricamente Através da Estatística dos Mínimos Quadráticos

Através do método dos mínimos quadrados, determina-se o valor de LD e LQ, equações (3.5) e (3.6), respectivamente.

$$L_d = \frac{3,3 S_o}{\text{declive}} \quad (3.5)$$

$$L_q = \frac{10 S_o}{\text{declive}} \quad (3.6)$$

onde

S_o - Desvio padrão residual da curva de calibração

$$S_o = S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(d \text{ teórico} - d \text{ experimental})^2}{n - 2}} \quad (3.7)$$

onde

d - declive da recta de calibração

No caso das alíneas a) e b) e na fase de validação do método, é importante definir critérios de aceitação dos valores utilizados nos cálculos dos limiares analíticos.

Na prática, o Coeficiente de Variação (C_v) e o Erro relativo (ER) dos resultados obtidos não deverão inferiores a 10%, sendo obtidos através das equações (3.7) e (3.8), respectivamente.

$$C_v = \frac{\delta}{\bar{x}} \times 100 \quad (3.8)$$

\bar{x} - média do valor dos brancos ou padrões vestigiais

δ - desvio padrão das leituras dos brancos ou padrões vestigiais

$$ER = \frac{V_p - V_{exp}}{V_p} \times 100 \quad (3.9)$$

V_p - valor convencionado como verdadeiro

V_{exp} - valor experimental

Em determinados métodos analíticos, como por exemplo, a determinação de compostos orgânicos por Cromatografia (Gasosa ou Líquida), e por especificidade da própria técnica, aceitam-se valores de Coeficiente de Variação (equação 3.8) e Erro Relativo (equação 3.9) superiores a 10 %, podendo chegar até aos 25 %.

Casos há, em que o cálculo do LQ se encontra especificado na respectiva Norma de ensaio, como por exemplo, no ensaio de Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO), cujo limite de quantificação é calculado de acordo com o indicado na Norma ISO 5815-1:2003.

3.2.4 Especificidade/Selectividade

A especificidade é definida como a aptidão do método em medir apenas o analito de interesse, na presença de outros analitos interferentes que possam estar presentes na matriz da amostra. Habitualmente este termo está intercalado com o termo selectividade e, por conseguinte, é necessário estabelecer a diferença entre os dois: a especificidade refere-se a um método que produz uma resposta para um único analito, ao passo que a selectividade se refere a um método que produz respostas para um grande número de analitos que podem ou não ser distinguidos uns dos outros. De um modo geral, tanto um termo como o outro avaliam a fiabilidade das medições na presença de analitos interferentes e geralmente a especificidade é considerada 100 % de selectividade (C. Grande, 2010).

Na fase de validação do método, é essencial avaliar as respectivas interferências e poder-se-á realizar um teste de recuperação (fortificar as amostras) 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. Convém que as amostras sejam analisadas em duplicado e em condições de repetibilidade.

Um método analítico pode ser considerado aplicável (específico e selectivo) quando na prática, e após a realização de testes de recuperação, se verificar que as taxas de recuperação são próximas de 100 % (Guia Relacre nº 13, 2000).

As amostras fortificadas integram o programa de CQ interno do laboratório (item 3.3.5), e o seu êxito depende obviamente do tipo de metodologia praticada, isto é, se para alguns métodos se admite intervalos de recuperação mais alargados devido às próprias características do método, para outros não poderão ser tolerados grandes intervalos.

Neste sentido, caberá ao Laboratório, definir critérios de aceitação relativos às taxas de recuperação, baseados em dados e factos credíveis.

3.2.5 Incerteza

A noção de incerteza de um resultado é antiga no domínio da Metrologia, mais recente na área da Química. A incerteza tem por vezes sido confundida como erro de um resultado, o que não é correcto, pois a incerteza exprime a possibilidade de erro do resultado, enquanto o erro é a medida da exactidão do resultado (Guia Relacre nº 3, 1996).

A definição do termo incerteza e extraída do Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), 2012, é o “Parâmetro não negativo que caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a uma mensuranda, com base nas informações utilizadas”^{1,2}.

A definição de incerteza acima apresentada foca a gama de valores que o analista acredita poderem ser, com razoabilidade, atribuídos à mensuranda. O conhecimento da incerteza implica confiança na validade do resultado de uma medição. De facto, quando a incerteza for correctamente estimada, pode ser considerada como uma medida da qualidade do resultado, isto é, quanto menor a incerteza, maior a qualidade.

A política do Instituto Português da Qualidade (IPQ) relativamente ao cálculo das incertezas associadas aos resultados obriga a que, numa calibração, o seu cálculo seja efectuado, conforme indicado no documento (LAB/G06, 1995).

¹ O parâmetro pode ser, por exemplo, um desvio padrão (ou um dado múltiplo dele), ou metade de um intervalo para um dado nível de confiança.

² As mensurandas são as grandezas submetidas à medição.

Relativamente aos ensaios propriamente ditos, não é necessário apresentar o valor da incerteza nos relatórios de ensaio. No entanto os laboratórios devem conhecer as incertezas dos ensaios que efectuam, sendo este um requisito da acreditação dos laboratórios.

O conhecimento da incerteza dos métodos analíticos é um passo muito importante para a melhoria da qualidade dos resultados obtidos. Analisando a contribuição relativa de cada fonte de incerteza poder-se-á intervir directamente no procedimento de ensaio no sentido de minimizar a incerteza associada à medição.

Existem várias metodologias utilizadas para a estimativa da incerteza dos resultados em análise química, descrita em diferentes documentos, nomeadamente no OGC007, 2007.

3.3 Controlo de Qualidade Interno

Nos pontos seguintes pretende-se definir um conjunto de técnicas operacionais para a aplicação de um programa de controlo da qualidade interno a fim de validar os resultados fornecidos pelo laboratório em análises de rotina.

Em ensaios químicos, utilizam-se procedimentos como o controlo da sensibilidade (curvas de calibração), controlo da qualidade dos limiares analíticos dos métodos utilizados, análise de brancos, replicados, amostras fortificadas (ensaio de recuperação) e materiais de referência internos.

O sucesso deste programa aplicado na rotina diária do laboratório, depende da definição objectiva dos critérios de aceitação/rejeição dos vários parâmetros a controlar, da avaliação rigorosa dos desvios verificados e do desencadeamento das acções correctivas a implementar.

Deverão então existir critérios de aceitação/rejeição da qualidade dos resultados finais, expressos de forma numérica, de modo a que se conheça e garanta o cumprimento de requisitos de qualidade. Para além destes, deverão ainda ser estabelecidos sub-critérios de aceitação nas diferentes fases do processo de obtenção desses resultados, de modo a permitir controlar e gerir a qualidade do resultado que está a ser produzido. Estes critérios deverão ainda conter as medidas a tomar no caso de rejeição (Guia Relacre nº 3, 1996).

Pelos conceitos expostos no ponto 3.1, e atendendo à enorme variedade de técnicas analíticas utilizadas em rotina no laboratório é fácil compreender, que as ferramentas de controlo de qualidade não são igualmente aplicáveis em todos os ensaios. De facto alguns

métodos exigem um controlo de qualidade adicional que deverá ser visto caso a caso. O mesmo se passa para a definição dos critérios de aceitação para os parâmetros a controlar.

Importa pois, adequar as ferramentas de controlo a cada técnica, nunca perdendo de vista o objectivo do resultado da análise.

O CQ interno a seguir apresentado aplica-se aos diferentes métodos, clássicos e instrumentais de Análise Química.

3.3.1 Curvas de Calibração

Assume-se que previamente (na fase de validação ou implementação do método) foi estudado o sistema analítico, nomeadamente quanto à linearidade, nas gamas de interesse e aplicabilidade às amostras em causa ou esperadas.

Assume-se ainda que cada utilização de equipamento de análise instrumental foi antecedida de um protocolo de verificação do bom funcionamento do equipamento, podendo contemplar, por exemplo, a estabilidade, alinhamento óptico, linearidade, sensibilidade e estabilidade da linha de base.

A sensibilidade de um método instrumental é avaliada através da avaliação da linearidade e da estabilidade (Controlo dos declives) das curvas de calibração.

Uma vez definido qual o tipo de calibração analítica mais adequado para cada tipo de análises e amostras ensaiadas, na fase de validação do método, vamos identificar as acções de controlo de sensibilidade do método a realizar cada vez que o mesmo é utilizado em rotina para métodos que envolvem o traçado de curvas de calibração. A calibração analítica deve ser efectuada com a periodicidade indicada na norma respectiva (em regra, conjuntamente com a realização da análise das amostras). Contudo, atendendo a que alguns sistemas analíticos (quando aplicados adequadamente e controladamente) são bastante estáveis, poderá ser feita apenas periodicamente. Assume-se ainda que a utilização do equipamento é antecedida de um protocolo de verificação do bom funcionamento do aparelho, por exemplo, a estabilidade, alinhamento óptico, linearidade, sensibilidade e estabilidade da linha de base (OGC002, 2011).

Distinguem-se dois tipos de calibração analítica: diária e periódica.

No primeiro caso, a calibração é realizada sempre que se analisem as amostras (em cada sessão de trabalho), no segundo, é efectuada com a periodicidade definida pelo laboratório.

O estabelecimento de intervalos de calibração deverá ter em conta, não só a estabilidade das matrizes das amostras, mas conseguir evidenciar um historial de calibração que demonstre a estabilidade do sistema analítico.

Os critérios de aceitação das curvas de calibração, são habitualmente, o coeficiente de correlação (r^2) e o declive (s).

Para além dos critérios de aceitação da curva de calibração, é necessário a validação da curva com um padrão de controlo independente discutido no ponto 3.3.5.

Apresenta-se de seguida o procedimento utilizado em cada um dos tipos de calibração analítica, bem como as acções correctivas a desencadear:

• Calibrações Diárias

- as curvas de calibração são determinadas com pelo menos três padrões (e o branco se relevante).

- a linearidade é avaliada através de um modelo estatístico, de acordo com a Norma ISO 8466-1:1990 para curvas com mais de 3 pontos de calibração.

Há que diferenciar as curvas de calibração, conforme se tratem de polinómios de 1º ou 2º grau:

a) Polinómios de 1º grau

- efectuar a representação gráfica;

- registar o valor do coeficiente de correlação da curva obtido, em impresso próprio;

- avaliação do coeficiente de correlação de curva comparando-o com o critério de aceitação definido. Para a generalidade dos métodos aceita-se um valor de $r^2 \geq 0,995$ (Guia Relacre nº 13, 2000);

- caso o valor se encontra dentro do critério estipulado, aceitar a calibração;

- no caso do valor de r obtido ultrapassar este critério, deve proceder-se à repetição da calibração.

b) Polinómios de 2º grau

- efectuar a representação gráfica;

- registar o valor do coeficiente de correlação da curva obtido, em impresso próprio;
- avaliação do coeficiente de correlação de curva comparando-o com o critério de aceitação definido. Para a generalidade dos métodos aceita-se um valor de $r^2 \geq 0,995$;
- a função de calibração não pode ter o seu máximo ou o seu mínimo contido na gama de trabalho;
- no caso dos valores obtidos ultrapassarem estes critérios, deve proceder-se à repetição da calibração.

c) Estabilidade da Curva de Calibração

A avaliação da estabilidade da curva de calibração efectua-se registando o valor do declive e comparando-o com o critério de aceitação estabelecido. Um critério de aceitação de 10 % é normalmente utilizado. Sugere-se, inicialmente o registo em folha de cálculo, com indicação do critério de aceitação e a respectiva Quando o número de pontos for suficiente deverão ser utilizadas cartas de controlo, que serão abordadas no ponto 3.3.7.

- Se o valor exceder o critério estabelecido, repetir a calibração e as amostras (caso estas já tenham sido analisadas);
- Se a repetição originar um valor novamente fora do critério, interromper as análises e corrigir o problema;
- A correcção da situação anómala pode ter várias resoluções não sendo possível prever antecipadamente a sua resolução. O problema em causa deve ser cuidadosamente estudado.

Há determinadas metodologias, como por exemplo as técnicas de Cromatografia Líquida e Gasosa, e por especificidade da própria técnica, na prática os valores de declive apresentam grande variabilidade, não sendo controlados. Nestas metodologias serão reforçados outros procedimentos de controlo.

● Calibrações Periódicas

As curvas de calibração para os métodos instrumentais de análise só poderão passar a periódicas depois de haver um estudo de pelo menos 5 curvas de calibração consecutivas com declives estáveis ao longo do tempo. O desvio padrão da variabilidade do declive deverá ser cerca de 5 %.

Recomenda-se que os critérios de aceitação das curvas de calibração, nomeadamente coeficiente de correlação e declive sejam definidos com base no histórico que deu origem à sua periodicidade.

As curvas de calibração periódicas devem ser validadas em cada sessão de trabalho, da seguinte forma:

- Verificar a validade da última curva que foi construída analisando dois padrões situados nos extremos dessa curva, sempre que possível, o Padrão (P) mínimo e máximo. É recomendável que a concentração do primeiro padrão de validação (P mínimo) seja igual à concentração do LQ.

- O Erro Relativo (ER) calcula-se através da equação (3.10)

$$ER = \frac{100(\text{valor experimental} - \text{valor verdadeiro})}{(\text{valor verdadeiro})} \quad (3.10)$$

- Verificar se o valor obtido se encontra dentro dos limites de aceitação previamente definidos

Podemos considerar como critério de aceitação na generalidade dos casos um Erro Relativo \leq 10% para os dois Padrões analisados. Em sistemas muito estáveis, o Erro Relativo para o padrão máximo poderá baixar para 5%.

- No caso do valor obtido ultrapassar este critério, repetir a calibração.

Por forma a termos uma visão global dos métodos de ensaio que utilizam calibrações periódicas e a sua validade, pode construir-se a **Tabela 3.1**, como a que a seguir se apresenta:

Tabela 3.1 - Validade das calibrações periódicas dos ensaios realizados num laboratório de águas.

Parâmetro	Método	Norma	Validade
Nitritos	Espectrofotometria Absorção Molecular	SMEWW 4500 NO2 B	1 mês
Fósforo total	Espectrofotometria Absorção Molecular	SMEWW 4500 P B	6 meses
Cor	Espectrofotometria Absorção Molecular	NP 627 (Norma Portuguesa)	3 meses
Sílica	Espectrofotometria Absorção Molecular	SMEWW 4500 SiO2 C	3 meses
Agentes tenso activos aniónicos	Espectrofotometria Absorção Molecular	NP 903	15 dias
Crómio VI	Espectrofotometria Absorção Molecular	SMEWW 3500 B	3 meses
Aniões	Cromatografia Iónica	SMEWW 4110 C	1 semana

Em laboratórios com historial relevante, a frequência da periodicidade da calibração pode diminuir, devendo, no entanto, ser preparadas pelo menos uma vez por ano, com todo o controlo de qualidade associado.

3.3.2 Limites de Detecção e/ou Quantificação

Após estimativa dos limites de detecção e quantificação do método, na sua fase de implementação, deve proceder-se à verificação experimental do LQ.

Normalmente, o coeficiente de variação e o erro relativo médio neste ponto são na ordem dos 10%, podendo, no entanto, estes valores variar (e ser superiores a 10 % conforme as metodologias analíticas e os parâmetros a determinar, nomeadamente na análise de microelementos e de vestígios). A verificação experimental do valor teórico do LQ é realizada utilizando o padrão de baixa concentração empregue para o cálculo LQ e é analisado cada vez que se realiza o ensaio. O resultado obtido é registado numa folha de cálculo e verifica-se se encontra dentro dos limites de aceitação. Aceitam-se valores inferiores ou iguais a 10% , sendo que este valor pode ser alterado, tendo em conta o histórico de resultados. Como precaução, o laboratório pode adoptar o uso de um valor “típico” de LQ majorado por excesso (OGC002, 2010).

Nos métodos em que o valor teórico do LQ é obtido, a partir da estatística dos mínimos quadráticos da curva de calibração, como é o caso dos ensaios de metais, determinados por Espectrofotometria de Absorção Atómica (chama e forno de grafite) e aniões por Cromatografia Iónica, o LQ pode ser majorado ao 1º padrão da curva de calibração, sendo este o valor verificado.

Os padrões utilizados para a verificação experimental, em todos os casos apresentados, devem ser semelhantes, mas independentes dos padrões utilizados na calibração analítica.

No caso de amostras conhecidas, ou seja, aquelas que tenham um historial documentado de ensaios pelo laboratório que permita assumir, de forma representativa e suficiente, a sua estabilidade no tempo, a frequência da verificação experimental do LQ, pode ser inferior à indicada (OGC002, 2010).

O laboratório deve definir um critério a partir do qual proceda à reavaliação dos limites, como norma, anualmente. Os resultados obtidos ao longo do tempo, provenientes da verificação experimental, e sobre os quais foram efectuados estudos de exactidão e precisão (erro relativo em relação ao padrão vestígio ou majorado e coeficiente de variação, respectivamente) são utilizados para a reavaliação dos limites.

3.3.3 Brancos

O controlo de brancos é importante no caso de metodologias propícias a contaminações e fundamental na gama baixa de concentrações. Um ensaio em branco, ou seja, uma amostra feita com água destilada ou desionizada de grau correspondente ao utilizado na técnica analítica em causa, que será tratada exactamente como as amostras em estudo, incluindo eventuais diluições, filtrações, digestões, destilações, extracções, etc. O ensaio do branco do método deve ser determinado de forma a garantir que o seu valor é suficientemente baixo para o fim a que se destina. Como já se referiu, pode ser utilizado para o cálculo dos limiares analíticos do método e quando tal não aconteça o seu valor deve ser comparado com o valor do limite de detecção, no sentido de garantir que o branco é inferior (OGC002, 2010).

Desta forma, deve o laboratório, em cada série de 20 amostras analisar pelo menos um ensaio em branco. Nos casos das metodologias de análise de elementos vestigiais, a série de amostras deverá ser reduzida, por exemplo para 10 amostras.

Os brancos digeridos e extraídos devem ser realizados em cada bateria de digestão/extracção.

A avaliação dos brancos é efectuada de acordo com os critérios de aceitação definidos pelo laboratório, aceitando-se os seguintes:

- inferiores ou iguais ao LD;
- definidos pelas respectivas Normas de Ensaio utilizadas no laboratório.

No caso de os valores excederem os critérios estabelecidos, e dadas as várias possibilidades de acordo com as técnicas analíticas utilizadas, pode adoptar-se procedimento da **Tabela 3.2**:

Tabela 3.2 - Procedimento a seguir no caso dos valores dos brancos excederem os critérios de aceitação.

TÉCNICAS ANALÍTICAS	PROCEDIMENTO
Técnicas não automatizadas em que o técnico do laboratório vai conhecendo os resultados à medida que efectua a análise - Condutimetria, Turbidimetria, Volumetria , Potenciometria, Gravimetria, Espectrometria de Absorção Molecular, Espectrofotometria de Absorção Atómica (chama)	<ul style="list-style-type: none"> - repetir o ensaio em branco; - se a repetição originar um ponto dentro dos limites estabelecidos, prosseguir a análise; - se a repetição originar um ponto fora de controlo, interromper a análise e corrigir o problema; - a correcção da situação anómala pode ter várias resoluções não sendo possível prever antecipadamente a sua resolução.
Técnicas automatizadas em que o técnico só conhece os resultados no final da bateria de ensaios que realiza - Análise Fluxo Segmentado, Cromatografia Líquida de Alta Resolução, Cromatografia Iónica, Cromatografia Gasosa, Espectrofotometria de Absorção Atómica (forno de grafite), Potenciometria, Condutimetria	<ul style="list-style-type: none"> - verificar a curva de calibração, repetir o branco e 10% das amostras já analisadas (desta repetição devem constar amostras representativas da sequência utilizada na análise anterior) - se a repetição originar um ponto dentro dos limites estabelecidos e os resultados das amostras repetidas e os primeiros resultados cumprirem o critério de aceitação de duplicados, prosseguir a análise e/ou aceitar os resultados; - se a repetição originar um ponto fora de controlo, interromper a análise e corrigir o problema; - a correcção da situação anómala pode ter várias resoluções não sendo possível prever antecipadamente a sua resolução.

3.3.4 Replicados

A realização de análises em duplicado, deve ser encarada como uma ferramenta de detecção de erros acidentais e de controlo da repetibilidade.

São habitualmente utilizadas como ferramenta para a qualificação e manutenção da qualificação dos técnicos de análise para os ensaios que realizam.

Consideram-se como replicados a realização de ensaios sobre duas (ou mais) tomas da amostra submetidas em separado a todo o processo analítico e não deve ser confundido com a realização de várias medições ou leituras sobre a mesma toma. No caso de amostras desconhecidas, devem ser realizados com uma frequência não inferior a 5 %.(OGC002, 2010).

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 (Guia Relacre nº 3, 1996).

Neste sentido, deve o laboratório analisar pelo menos um duplicado, em cada série de 20 amostras. No caso de métodos de ensaio onde é necessário realizar a digestão/extracção da amostra, efectuar pelo menos um duplicado em cada bateria de digestão.

No caso de amostras conhecidas, convém serem efectuadas com regularidade, embora se admita uma frequência inferior à das amostras desconhecidas. Se os resultados das amostras se encontrarem sistematicamente abaixo do LQ, a frequência pode ainda ser menor, mas deve fazer-se pelo menos um controlo anual representativo das diferentes matrizes que analisa ou se propõe analisar.

A avaliação dos ensaios em duplicado é efectuada de acordo com os critérios de aceitação definidos pelo laboratório ou definidos pelas respectivas Normas de Ensaio utilizadas no laboratório.

No caso de os valores excederem os critérios estabelecidos, e dadas as várias possibilidades de acordo com as técnicas analíticas utilizadas, pode proceder-se do modo descrito na **Tabela 3.3.**

Tabela 3.3 - Procedimento a seguir no caso dos valores dos duplicados excederem os critérios de aceitação.

TÉCNICAS ANALÍTICAS	PROCEDIMENTO
<p>Técnicas não automatizadas em que o técnico do laboratório vai conhecendo os resultados à medida que efectua a análise - Condutimetria, Turbidimetria, Volumetria Potenciometria, Gravimetria, Espectrometria de Absorção Molecular, Espectrofotometria de Absorção Atômica (chama)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - repetir mais duas análises sobre a mesma amostra e 10% das amostras já analisadas; - se a repetição originar um ponto dentro dos limites estabelecidos e os resultados das amostras repetidas e os primeiros resultados cumprirem o critério de aceitação de duplicados, aceitar os resultados, prosseguir a análise; - se a repetição originar um ponto fora de controlo, interromper a análise e corrigir o problema; - a correcção da situação anómala pode ter várias resoluções não sendo possível prever antecipadamente a sua resolução.
<p>Técnicas automatizadas em que o técnico só conhece os resultados no final da bateria de ensaios que realiza - Análise Fluxo Segmentado, Cromatografia Líquida de Alta Resolução, Cromatografia Iónica, Cromatografia Gasosa, Espectrofotometria de Absorção Atômica (forno de grafite), Potenciometria, Condutimetria</p>	<ul style="list-style-type: none"> - repetir mais duas análises sobre a mesma amostra e 10% das amostras já analisadas (desta repetição devem constar amostras representativas da sequência utilizada na análise anterior); - se a repetição originar um ponto dentro dos limites estabelecidos e os resultados das amostras repetidas e os primeiros resultados cumprirem o critério de aceitação de duplicados, aceitar os resultados; - se a repetição originar um ponto fora de controlo, interromper a análise e corrigir o problema; - a correcção da situação anómala pode ter várias resoluções não sendo possível prever antecipadamente a sua resolução.

3.3.5 Amostras Fortificadas

A fortificação de amostras e a realização de ensaios de recuperação constituem importância fundamental, no caso de amostras desconhecidas e devem ser realizadas considerando os diferentes tipos de matriz e /ou proveniência/complexidade (OGC002, 2010).

Na prática, consiste na adição de uma quantidade conhecida de analito, e estima-se a percentagem de recuperação, que é calculada em relação ao valor adicionado, e a exactidão

é calculada em relação ao valor final. A quantidade de analito a adicionar deve ter em conta o efeito de diluição da amostra.

Calcula-se a percentagem da recuperação, em concentração (% R_C) ou massas (% R_m) de acordo com as equações (3.11) e 3.12):

$$\% R_C = \frac{C_{A+P} - C_A}{C_P} \times 100 \quad (3.11)$$

$$\% R_m = \frac{m_{A+P} - m_A}{m_P} \times 100 \quad (3.12)$$

onde:

C_{A+P} - Concentração de amostra com adição de analito

C_A - Concentração de amostra

C_P - Concentração do padrão adicionado

m_{a+p} - massa da amostra com adição de analito

m_A - massa amostra

m_P - massa do padrão

O valor obtido deve ser avaliado em função dos critérios de aceitação estipulados.

O laboratório deve, para amostras desconhecidas, analisar pelo menos uma amostra com adição de analito em cada série de 20 amostras.

Em ensaios onde é necessário realizar a digestão da amostra, efectuar pelo menos uma recuperação em cada bateria de digestão (recuperação da amostra digerida).

Critérios aceitáveis para as amostras fortificadas situam-se entre 80 a 120%.

Se o valor obtido se encontrar fora dos critérios de aceitação estabelecidos, o procedimento a seguir encontra-se descrito na **Tabela 3.4**

Tabela 3.4 - Procedimento a seguir no caso dos valores dos testes de recuperação excederem os critérios de aceitação.

TÉCNICAS ANALÍTICAS	PROCEDIMENTO
<p>Técnicas não automatizadas em que o técnico do laboratório vai conhecendo os resultados à medida que efectua a análise - Condutimetria, Volumetria, Turbidimetria, Potenciometria, Gravimetria e Espectrometria de Absorção Molecular, Espectrofotometria de Absorção Atómica (chama)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - repetir a amostra e novo teste com adição do analito; - se a repetição originar um ponto dentro dos limites estabelecidos, prosseguir a análise; - se a repetição originar um ponto fora de controlo, interromper a análise e corrigir o problema; - a correcção da situação anómala pode ter várias resoluções não sendo possível prever antecipadamente a sua resolução.
<p>Técnicas automatizadas em que o técnico só conhece os resultados no final da bateria de ensaios que realiza - Análise Fluxo Segmentado, Cromatografia Líquida de Alta Resolução, Cromatografia Iónica, Cromatografia Gasosa, Espectrofotometria de Absorção Atómica (forno de grafite), Potenciometria, Condutimetria</p>	<ul style="list-style-type: none"> - registar o valor da recuperação na folha de cálculo do critério de aceitação e verificar se este não excede os limites de controlo estabelecidos; - caso este valor exceda o limite de controlo, repetir a amostra e novo teste com adição de analito e 10% das amostras já analisadas (desta repetição, devem constar amostras representativas da série analisada); - se a repetição originar um ponto dentro dos limites estabelecidos e os primeiros resultados cumprirem o critério de aceitação de duplicados, prosseguir a análise e/ou aceitar os resultados; - se a repetição originar um ponto fora de controlo, interromper a análise e corrigir o problema; - a correcção da situação anómala pode ter várias resoluções não sendo possível prever antecipadamente a sua resolução.

No caso dos ensaios em que os critérios de aceitação dos testes de recuperação são indicados na respectiva norma de ensaio, serão esses que deverão ser seguidos.

Há também que ter em atenção os métodos em que não é possível, pela especificidade do próprio parâmetro e da técnica analítica utilizada, efectuar um teste de recuperação. É o caso da determinação de Sulfuretos por volumetria.

No caso de métodos instrumentais com processos que possam induzir perdas ou contaminações (por exemplo, na cromatografia com extracção) a realização de ensaios de

recuperação na matriz a analisar, junto ao LQ deve ser feita regularmente para controlar esse maior risco de perdas ou contaminações (OGC002, 2010).

3.3.6 Materiais de Referência Internos

Os materiais de referência internos (MRI) são um auxiliar precioso e fundamental do CQ interno (Guia Relacre nº 3).

A escolha dos MRI deve ter em conta algumas características, como seja (OGC002, 2010):

- estáveis a médio/longo prazo, de modo a permitir a comparação de lotes de MRI novos com antigos e assim avaliar continuamente a variabilidade de resultados no tempo;
- a homogeneidade de cada lote de MRI deve ser igual ou superior à precisão/fidelidade exigida aos resultados;
- o valor de referência do MRI deve ser atribuído tomando as precauções necessárias para garantir a sua exactidão (por exemplo, por aferição com um MRC ou por confrontação de técnicas).

Idealmente devem ter uma composição semelhante à das amostras a analisar, ou seja, terem matrizes análogas. (Guia Relacre nº 3, 1996) No caso do MRI se destinar a validar a preparação da curva de calibração, deverá ser de origem ou preparação independente ao padrão utilizado na calibração e a sua concentração deve situar-se a meio da gama de trabalho.

Podem ainda ser utilizados como MRI, amostras de controlo (de um lote reservado para esse fim), padrões de matriz ajustada com a das amostras, e/ou remanescentes de amostras de ensaios interlaboratoriais. Os MRI permitem controlar a exactidão (quando rastreados com MRC ou EIL) e a precisão/fidelidade ao longo do tempo (OGC002, 2010).

No contexto do trabalho apresentado, o MRI apresenta também a designação de Padrão Controlo (P.C.), habitualmente utilizada no laboratório.

Como regra geral, deve acompanhar-se cada série de 20 amostras com um P.C.

No entanto esta frequência pode aumentar em determinadas metodologias, quer pela indicação da mesma na respectiva norma de ensaio ou então pela especificidade da própria técnica, como é o caso da análise de metais, por Espectrofotometria de Absorção Atómica (chama ou forno de grafite). Neste caso, são utilizados 2 P.C.:

- analisar um Padrão Controlo a seguir à calibração analítica,

- analisar um Padrão Controlo após 10 amostras,

Para além disso a frequência do uso dos MRI deve aumentar quando, se não houver MRC ou ensaios interlaboratoriais disponíveis e adequados e se não forem utilizados outros meios de controlo da precisão/fidelidade a médio/longo prazo (OGC002, 2010).

Após o registo do valor obtido, deverá verificar-se que o mesmo não excede os limites estabelecidos. No caso da análise de metais, registar o valor da média dos dois P.C.

Caso os valores não se encontrem dentro dos limites, proceder de acordo com a **Tabela 3.5**

Tabela 3.5 - Procedimento a seguir no caso dos valores dos P.C. excederem os critérios de aceitação.

TÉCNICAS ANALÍTICAS	PROCEDIMENTO
Técnicas não automatizadas em que o técnico do laboratório vai conhecendo os resultados à medida que efectua a análise - Condutimetria, Volumetria Turbidimetria, Potenciometria, Gravimetria e Espectrometria de Absorção Molecular, Espectrofotometria de Absorção Atómica (chama)	<ul style="list-style-type: none">- repetir o padrão controlo;- se a repetição originar um ponto dentro dos limites estabelecidos, prosseguir a análise;- se a repetição originar um ponto fora de controlo, interromper a análise e corrigir o problema;- a correcção da situação anómala pode ter várias resoluções não sendo possível prever antecipadamente a sua resolução.
Técnicas automatizadas em que o técnico só conhece os resultados no final da bateria de ensaios que realiza - Análise Fluxo Segmentado, Cromatografia Líquida de Alta Resolução, Cromatografia Iónica, Cromatografia Gasosa, Espectrofotometria de Absorção Atómica (forno de grafite), Potenciometria, Condutimetria	<ul style="list-style-type: none">- repetir o padrão controlo e 10% das amostras já analisadas (desta repetição, devem constar amostras representativas da série analisada);- se a repetição originar um ponto dentro dos limites estabelecidos e os primeiros resultados cumprirem o critério de aceitação de duplicados, prosseguir a análise e/ou aceitar os resultados;- se a repetição originar um ponto fora de controlo, interromper a análise e corrigir o problema;- a correcção da situação anómala pode ter várias resoluções não sendo possível prever antecipadamente a sua resolução.

3.3.7 Cartas de Controlo e Aceitação

As Cartas de Controlo (CC) estatístico de qualidade são utilizadas para apresentar de uma forma fácil, clara e eficiente os resultados das acções de CQ interno descritas nos itens 3.3.1 a 3.3.6. De facto, o emprego das CC é internacionalmente aceite como um dos meios mais eficientes de exercer e visualizar um controlo contínuo sobre os resultados produzidos e detectar erros.

As cartas de controlo são, assim, um meio gráfico de:

- demonstrar que um processo de análise se encontra em controlo estatístico, ou seja quando a variabilidade dos resultados resulta unicamente de causas aleatórias;
- monitorizar um processo de media;
- diagnosticar problemas nas medições.

Por outro lado, as CC permitem:

- a detecção de variações não naturais nos dados resultantes de processos repetitivos;
- uma melhor identificação, para posterior eliminação ou minimização, das causas de falhas no controlo estatístico.

Existem 3 tipos básicos de CC: Shewart, Aceitação e Previsão (ISO 7870-2:2013), das quais se salientam as cartas de Shewart (ISO 8258:1991), de médias ou de indivíduos, as cartas de amplitudes e as cartas de somas cumulativas (Guia Relacre nº 3, 1996).

Sempre que possível, devem ser registados em cartas de controlo os resultados obtidos na análise de MRI, brancos, testes de recuperação e/ou dados referentes a parâmetros instrumentais ou de calibração.

No âmbito do presente trabalho, apenas se apresentam as mais comuns: as cartas de médias ou de indivíduos e as cartas de amplitude ou amplitudes móveis.

As Cartas de Médias ou de Indivíduos são cartas que representam ao longo do tempo um determinado parâmetro ou uma média em função do teor; enquanto que as Cartas de Amplitude ou de Amplitude Móveis, são cartas que 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 (Guia Relacre nº 9, 1998).

As cartas de controlo apresentam um conjunto de linhas que irão permitir ao técnico de laboratório saber se tem ou não o processo sob controlo.

Na **Figura 3.1** encontra-se representada de uma forma genérica uma carta de controlo:

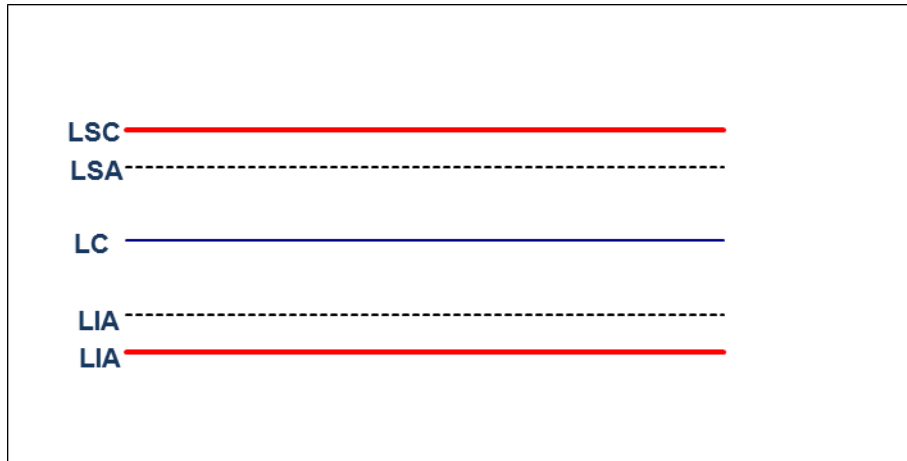


Figura 3.1 - Forma genérica de uma carta de controlo

Da análise da **Figura 3.1**, verificamos a existência de um conjunto de linhas, que correspondem:

- Linha Central (LC): corresponde à média das leituras efectuadas ou à média dos desvios verificados.
- Limite Superior de Controlo (LSC): é o valor da linha central acrescida de $3s$ (situação mais comum), onde s representa o desvio padrão da grandeza a ser controlada. Este acréscimo depende fundamentalmente do rigor com que se pretende trabalhar, podendo por vezes tomar outro valor.
- Limite Inferior de Controlo (LIC): é uma linha que poderá corresponder ao valor da linha central subtraída de uma grandeza definida por $3s$ (situação mais comum), onde s representa o desvio padrão das leituras. O valor desta grandeza depende fundamentalmente do rigor com que se pretende trabalhar.
- Limite Superior de Alerta (LSA): muitas vezes é necessário definir uma linha que alerte o operador que poderá estar a entrar numa zona de perigo. É usual definir esta linha a partir da linha central acrescida de $2s$ se o limite superior de controlo tiver sido definido por $3s$ (situação mais comum), onde s representa o desvio padrão das leituras ou desvios.
- Limite Inferior de Alerta (LIA): muitas vezes é necessário definir uma linha que alerte o operador que poderá estar a entrar numa zona de perigo. É usual definir esta linha a partir da

linha central subtraída de $2s$ se o limite inferior de controlo tiver sido definido por $3s$ (situação mais comum), onde s representa o desvio padrão das leituras.

A utilização na rotina do laboratório, de cartas de controlo, permite detectar diariamente a ocorrência de situações fora de controlo, permitindo rapidamente proceder à implementação de acções correctivas.

Uma avaliação criteriosa das cartas de controlo, torna perceptíveis as tendências dos resultados obtidos por um determinado método analítico, situação igualmente relevante para a garantia da qualidade dos resultados no laboratório.

As regras utilizadas na utilização das CC, tendo em conta o exposto, são indicadas de seguida, para cada tipo de CC:

a) Cartas de Médias, Indivíduos

- 1 ponto fora dos limites de controlo: Proceder como indicado nas tabelas 3.2 a 3.5.
- 5 pontos consecutivos fora dos limites de aviso: Proceder como indicado no caso de 1 ponto exceder os limites de controlo
- 7 pontos consecutivos com tendência crescente/decrescente: Ter em atenção a localização do ponto seguinte.e se a situação continuar a persistir proceder-se-á respectiva acção correctiva.
- 10 pontos consecutivos se localizarem todos acima ou abaixo da linha central: Ter em atenção a localização do ponto seguinte.e se a situação continuar a persistir proceder-se-á respectiva acção correctiva.

b) Cartas de Amplitudes Móveis e Relativas

- 1 ponto fora dos limites de controlo: Proceder como indicado nas tabelas 3.2 a 3.5.
- 7 pontos consecutivos com tendência crescente/decrescente: Ter em atenção a localização do ponto seguinte.e se a situação continuar a persistir proceder-se-á respectiva acção correctiva.
- 7 pontos consecutivos se localizarem todos acima ou abaixo da linha central: Ter em atenção a localização do ponto seguinte.e se a situação continuar a persistir proceder-se-á respectiva acção correctiva.

Periodicamente as Cartas de Controlo, que são baseadas inicialmente em parâmetros desconhecidos (“sem valores típicos conhecidos”), são actualizadas utilizando para o efeito, todos os pontos, excluindo os fora de controlo que são obtidos e representados na última carta de controlo. Este ciclo elaboração/utilização/actualização é repetido até chegar a altura em que se considere que a amostragem de valores recolhidos é significativamente grande. A partir de então, passam-se a utilizar os parâmetros conhecidos (“valores típicos conhecidos”) e fixam-se deste modo os limites de controlo de rejeição e de aviso, assim como os valores médios (Guia Relacre nº 7, 1996).

3.4 Controlo de Qualidade Externo

Um programa de CQ externo constitui uma ferramenta fundamental para avaliar a competência técnica do laboratório, orientando-o na implementação de acções correctivas e preventivas, contribuindo para mudanças nas práticas utilizadas no laboratório, onde a melhoria contínua, a produtividade e a sua capacidade são factores determinantes do sucesso.

A necessidade contínua de confiança no desempenho do laboratório é essencial não só para os laboratórios e os seus clientes, mas também para as outras partes interessadas, tais como organismos de acreditação de laboratórios e outras organizações que especificam os requisitos para os laboratórios.

O CQ externo pode ser efectuado através da utilização de materiais de referência certificados (MRC) e/ou padrões equivalentes, bem como a participação em ensaios interlaboratoriais, mais propriamente de aptidão.

3.4.1 Materiais de Referência Certificados

Tal como descrito no item 3.1.2, o resultado obtido da análise do MRC é avaliado de acordo com a incerteza fornecida pela Entidade Certificadora. Assim, pode calcula-se, através da equação (3.13) o valor do Z-score e verifica-se se se encontra dentro dos limites de aceitação estabelecidos pelo laboratório.

$$Z\text{-score} = (\text{Valor Exp} - \text{Valor MRC}) / \text{Inc MRC} \quad (3.13)$$

sendo

Valor Exp - Valor obtido pelo laboratório

Valor MRC - Valor fornecido pela Entidade Certificadora

Inc MRC - Incerteza fornecida pela Entidade Certificadora

- caso o resultado apresente um z-score fora dos limites estabelecidos, averiguar a causa e corrigir o problema;
- a correcção da situação anómala pode ter várias resoluções não sendo possível prever antecipadamente a sua resolução.

3.4.2 Participação em Ensaios de Aptidão

Considerada como uma ferramenta voluntária, mas valiosa, para os laboratórios não acreditados, a participação em ensaios de aptidão (desde que existentes) é obrigatória, para os laboratórios acreditados, sendo um dos elementos que permitem demonstrar a competência em cada técnica ou tipo de ensaios acreditado ou a acreditar (DRC005, 2012).

Uma vez identificadas as necessidades de participação nos ensaios de aptidão e respectivos objectivos, deverá traçar-se um plano que permita interligar a sequência temporal das várias acções e fases do processo (Guia Relacre nº 7, 1996).

Neste sentido, o laboratório deverá efectuar o levantamento do conjunto de ensaios para os quais pretende participar num ensaio de aptidão, procurar no mercado os vários fornecedores, proceder à sua escolha e efectuar a respectiva inscrição.

As entidades fornecedoras de ensaios de aptidão promovem os seus serviços através da divulgação das linhas orientadoras da execução técnica e administrativa, nos seus Programas de Ensaios de Aptidão, que habitualmente são anuais e por tipo de produtos (matrizes a analisar). Neste sentido, e no caso das águas, podemos encontrar programas de ensaios para águas de consumo humano, naturais, residuais, amostragem para ensaios físico-químicos, entre outros. Encontram-se ainda definidos nos Programas, as várias entidades envolvidas e suas funções, o calendário anual das distribuições, algumas regras de realização, a distribuição e o transporte das amostras, os parâmetros a analisar, a forma de envio dos resultados, abordagem à metodologia utilizada para o cálculo dos valores de referência e valores alvo, a avaliação de desempenho efectuada aos resultados, os custos associados e ainda outra informação complementar.

Após a inscrição do laboratório no programa escolhido, a entidade organizadora deste serviço prepara e envia a (s) amostra (s), para o laboratório, de modo a analisar os parâmetros estabelecidos. Embora os programas definam normalmente um conjunto de parâmetros a analisar, o laboratório não é obrigado a realizar todos os ensaios. Se o laboratório decidir a

participação num único parâmetro, o seu desempenho será avaliado da mesma maneira pela entidade organizadora.

Tendo o laboratório, como objectivo, avaliar o desempenho dos métodos utilizados na rotina do laboratório, irá analisar a amostra de acordo com a metodologia estabelecida para cada parâmetro, como se de uma amostra normal se tratasse.

Posteriormente, os resultados das amostras são devolvidos à entidade organizadora do programa, dentro do prazo estabelecido pela mesma e de acordo com as respectivas regras de envio.

Existem entidades em que os resultados são enviados nas folhas de *excel* fornecidas pela própria entidade aquando do envio das amostras, e outras que disponibilizam uma plataforma *on-line* para inserção dos resultados. Resultados enviados ou inseridos fora de prazo não serão considerados.

A análise e interpretação dos resultados, assim como o tratamento estatístico são da responsabilidade da entidade organizadora, que posteriormente envia um relatório de avaliação a cada laboratório participante no programa.

A avaliação do desempenho é efectuada pelo critério de avaliação convencional baseado nos 'Z-scores' (Z), equação (3.14):

$$Z = \frac{VL - VR}{d} \quad (3.14)$$

em que,

VL - Valor dado pelo laboratório

VR - Valor de Referência. Valor usado como valor convencionalmente aceite como verdadeiro, e a partir do qual serão calculados os erros dos resultados dos participantes.

d - unidade de desvio admissível, que pode ser, o desvio padrão dos ensaios de homogeneidade, o desvio padrão robusto, ou outro definido com base em critérios de exigência pela entidade organizadora.

Na maioria dos programas, o critério de classificação utilizado para o desempenho dos laboratórios é o seguinte:

$ Z \leq 2$	Satisfatório
$2 < Z \leq 3$	Questionável
$ Z > 3$	Insatisfatório

A entidade organizadora pode utilizar outro critério, como por exemplo o caso do Programa de Execução do EAp “Ensaio de Aptidão de Águas 2014”, da RELACRE, o critério de classificação não considera a escala do “Questionável”, sendo:

$-3 < Z < +3$	Satisfatório
$-3 > Z$ ou $Z > +3$	Insatisfatório

Adicionalmente e de forma opcional, aplicável apenas para quem envie as estimativas de incerteza dos seus resultados, os ensaios de aptidão podem ser usados para verificar se as estimativas de incertezas apresentadas são realistas ou necessitam de melhoria.

Desta forma algumas entidades organizadoras, usam o conceito de “erro normalizado” (E_n), que permite verificar se existe sobreposição entre os intervalos de confiança do VR e do VL, sendo calculado de acordo com a equação seguinte, equação (3.15):

$$E_n = \frac{VL - VR}{\sqrt{U^2(VR) + U^2(VL)}} \quad (3.15)$$

VL - Valor do Laboratório

VR - Valor de Referência

U(VL) - Incerteza Expandida de VL

U(VR) - Incerteza Expandida de VR

A avaliação é feita, da forma descrita:

Satisfatório: $-1 < En < +1$

Insatisfatório: $En < -1$ ou $En > +1$

Após a entrega do relatório produzido pela entidade organizadora do programa, cada laboratório tem o dever de verificar a avaliação de desempenho recebida (satisfatório, questionável, insatisfatórios, entre outros critérios de avaliação) e também verificar o histórico de desempenho ao longo do tempo.

Uma visualização gráfica dos resultados de desempenho obtidos nas várias participações, torna-se muito útil, quer para a elaboração das acções correctivas a desenvolver pelo laboratório no caso da obtenção de um resultado insatisfatório, quer para a avaliação das tendências dos próprios resultados.

Capítulo 4

Caso Prático

4.1 Introdução

Neste capítulo apresenta-se um exemplo prático da implementação de um programa de CQ interno e externo, na utilização em rotina do método de análise de nitritos em águas limpas.

Atendendo à grande variedade de laboratórios existentes e métodos utilizados, a utilização das ferramentas de CQ interno e externo existentes, deve ser decidida por cada um, até porque se encontra relacionado com as suas necessidades.

O caso prático apresentado, pode vir a ser útil a laboratórios que trabalham na mesma área e que pretendam implementar um procedimento de CQ interno e externo.

4.2 Determinação do Parâmetro Nitrito em Águas (SMEWW 4500 NO₂ B)

• INSTRUÇÃO DE TRABALHO

1. OBJECTIVO

A presente instrução de trabalho tem por objectivo a determinação de Nitritos em amostras de águas naturais, de consumo e de processo, por espectrofotometria de absorção molecular.

2. AMBITO

A presente instrução de trabalho tem por âmbito a determinação de Nitritos em amostras de águas naturais,

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, WEF, “ Standard methods for Examination of Water and Wastewater - Norma SM4500 NO₂⁻B”, 21st edition, USA 2005.

4. APARELHOS E REAGENTES

4.1 Equipamento

4.1.1 Material corrente de laboratório

4.1.2 Espectrofotômetro UV-VIS de marca SHIMADZU e modelo UV2100

4.1.3 Células de vidro com 1 cm de percurso óptico

4.1.4 Termômetro

4.1.5 Placa de aquecimento

4.2 Reagentes

4.2.1 Solução Stock de Nitritos, 250 mg/L N: Dissolver 1,232g de Nitrito de Sódio anidro, em água de grau 3 e diluir a 1000 mL. Adicionar 1 mL de clorofórmio. Guardar num frasco escuro, bem rolhado, a 4°C. Estável durante 1 mês. O Nitrito de sódio deve ser seco no excicador durante 2 horas antes de ser pesado. Sempre que preparada esta solução deve ser padronizada da seguinte forma:

4.2.1.1 Pipetar para um erlenmeyer de 250 mL pela ordem que se segue os seguintes reagentes: 50 mL da solução Permanganato de Potássio 0,05 N (solução 4.2.3); 5 mL de Ácido Sulfúrico Concentrado e 50 mL de padrão Nitrito a padronizar (a solução de Nitrito deve ser inserida com o fundo da pipeta submerso na solução de Permanganato de Potássio acidificada).

4.2.1.2 Agitar levemente e aquecer o erlenmeyer numa placa de aquecimento a uma temperatura entre 70 e 80 °C.

4.2.1.3 Adicionar em incrementos de 10 mL a solução de Oxalato de Sódio (solução 4.2.2) até ao desaparecimento da cor rosa característica do Permanganato de Potássio.

4.2.1.4 Titular o excesso de Oxalato de Sódio com a solução de Permanganato de Potássio 0,05 N (solução 4.2.3) até ao aparecimento de uma ligeira tonalidade rosa.

4.2.1.5 Deve sempre realizar-se um branco que contemple todos os passos anteriores. Para tal, no ponto 4.2.1.1 substituir a solução de Nitrito a padronizar por 50 mL de água de grau 3.

A concentração de Nitritos em mg N/L é obtida através da seguinte equação (equação 4.1):

$$\text{mg N/L} = \frac{[(B \times C) - (D \times E)] \times 7000}{50\text{mL}} \quad (4.1)$$

Onde:

B - Volume total de Permanganato de Potássio 0,05 N utilizado (mL),

C - Normalidade da solução de Permanganato de Potássio (0,05 N),

D - Volume total de Oxalato de Sódio 0,05 N utilizado (mL),

E - Normalidade da solução de Oxalato de Sódio (0,05 N),

4.2.2 Solução Oxalato de Sódio (0,025 M = 0,05 N): Dissolver 3,35 g de Oxalato de Sódio (padrão primário) em água de grau 3 e diluir a 1000 mL.

4.2.3 Solução Titulante de Permanganato de Potássio (0,01 M = 0,05 N): Dissolver 1,6 g de Permanganato de potássio em água de grau 3 e diluir a 1000 mL. Esta solução tem a validade de uma semana e deve ser guardada em frasco de vidro escuro. Apenas deve ser utilizado o sobrenadante desta solução, ela deve ser decantada ou pipetada sem agitação do frasco.

4.2.4 Solução intermédia de Nitritos (50 mg/L N): Diluir 10 mL da solução Stock (solução 4.2.1) para 50 mL de água de grau 3. Preparar diariamente.

4.2.5 Solução padrão de Nitritos, 0,5 mg/L N (= 1,65 mg/L NO₂): Diluir 2 mL da solução intermédia (solução 4.2.4) para 200 mL de água de grau 3. Preparar diariamente.

4.2.6 Reagente Cor: Adicionar 100 mL de Ácido Fosfórico a (85%) a 800 mL de água de grau 3. Agitar. Adicionar 10g de Sulfanilamida. Depois de dissolver completamente, adicionar 1g de N-(1-naphthil) - etilenodiamina dihidroclorica. Dissolver e diluir com água de grau 3 a 1000 mL. Guardar num frasco escuro, no frigorífico, durante o prazo máximo de 1 mês.

4.2.7 Solução Padrão Controlo (P.C.) 100 mg/L N: Dissolver 0,4928g de Nitrito de Sódio anidro em 1000mL de água de grau 3. Adicionar 1 mL de clorofórmio. Guardar em frasco escuro bem rolhado a 4 °C. Estável durante 1 mês. O Nitrito de sódio deve ser seco no excicador durante 2 horas antes de ser pesado. Esta solução deve ser preparada com reagente diferente do utilizado na preparação da solução 4.2.1. Sempre que preparada esta solução deve ser padronizada de forma idêntica à solução 4.2.1.

4.2.8 Solução Intermédia P.C. (1 mg N/L): Diluir 1 ml da solução 4.2.7 para 100 mL de água de grau 3. Preparar diariamente.

4.2.9 Solução P.C. de trabalho (0,1 mg N/L = 0,33 mg/L NO₂⁻): Diluir 5 ml da solução 4.2.8 para 50 mL de água de grau 3. Preparar diariamente.

4.2.10 Solução verificação LQ (0,066 mg NO₂⁻/L): Diluir 2 ml da solução 4.2.3 para 50 mL de água de grau 3. Preparar diariamente.

5. PROCEDIMENTO

5.1 Calibração analítica

A partir dos volumes/ mL registados na **Tabela 4.1** preparam-se as soluções padrão de NO₂, necessárias para a curva de calibração analítica

Tabela 4.1- Soluções padrão de NO₂

Vol. Sol. Padrão(4.2.8) (mL)	Vol Total (mL)	mg N /L	mg NO ₂ /L
0	50	0	0
2,0	50	0,020	0,066
4,0	50	0,040	0,132
5,0	50	0,050	0,165
10	50	0,1	0,330
20	50	0,2	0,660
30	50	0,3	0,990

- A 50 mL da solução padrão adicionar 2 mL de reagente cor (solução 4.2.6) e agitar.

- Ler a absorvância (Abs) ao comprimento de onda da absorvância máxima ($\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$), utilizando uma célula de vidro com 1 cm de percurso óptico. A leitura deve ser realizada, após 10 minutos a 2 horas da adição do reagente cor.

5.2 Leitura das amostras

- Se as amostras forem turvas, ou apresentarem sólidos em suspensão, devem filtrar-se através de um filtro 0,45 μm .
- Verificar o pH da amostra. Caso o valor de pH não se encontre entre 5 e 9, ajustar com HCl 1N ou NH₄OH.
- Adicionar a 50 mL de amostra 2 mL de reagente cor (solução 4.2.6) e agitar.

- Ler a absorvância (Abs) ao comprimento de onda da absorvância máxima ($\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$), utilizando uma célula de vidro com 1 cm de percurso óptico. A leitura deve ser realizada, após 10 minutos a 2 horas da adição do reagente cor.

5.3 Controlo de qualidade interno

a) **Curvas de Calibração**

- Verificar se a curva de calibração se encontra dentro da validade estipulada - 1 mês
- Em caso afirmativo, realizar a verificação da calibração com o Padrão Máximo (0,990 mg NO_2/L) e o Padrão do Limite de Quantificação (0,0660 mg NO_2/L);
- Verificar que os valores obtidos se encontram dentro dos critérios de aceitação: Erro relativo (ER) $\leq 10\%$;
- Caso os dois valores cumpram os critérios definidos, aceitar a calibração e prosseguir com as análises;
- No caso de um dos valores ou os dois, não cumprirem os critérios, proceder à realização de uma nova curva de calibração;
- Efectuar a representação gráfica da nova curva;
- Verificar se o coeficiente de correlação $r^2 \geq 0,995$;
- Verificar se cumpre o teste de linearidade de acordo com a Norma ISO 8466-1 para rectas com mais de 3 pontos de calibração;
- Verificar se o declive da recta se encontra dentro dos limites da respectiva carta de controlo;
- Se algum destes critérios não for cumprido, interromper a análises e corrigir o problema. A correcção da situação anómala pode ter várias resoluções não sendo possível prever antecipadamente a sua resolução.

b) **Padrão Controlo**

- Analisar pelo menos um padrão controlo, preparado como descrito em 4.2.9, em cada série de 20 amostras;

- Verificar que cumpre os limites estabelecidos nas cartas de controlo de indivíduos e de amplitudes móveis;
- Caso o ponto se encontre fora de controlo estatístico; repetir o padrão controlo.
- Se a repetição originar um ponto dentro dos limites estabelecidos, prosseguir a análise;
- Se a repetição originar um ponto fora de controlo estatístico, interromper a análise e corrigir o problema, a correcção da situação anómala pode ter várias resoluções não sendo possível prever antecipadamente a sua resolução.

c) Duplicados

- Analisar pelo menos um duplicado em cada série de 20 amostras;
- Verificar se cumpre os limites da carta de controlo de amplitudes relativas;
- Caso o resultado se encontre fora de controlo estatístico, repetir mais duas análises sobre a mesma amostra e 10% das amostras já analisadas;
- Se a repetição originar um ponto dentro dos limites estabelecidos e os resultados das amostras repetidas e os primeiros resultados cumprirem o critério de aceitação de duplicados, aceitar os resultados, prosseguir a análise;
- Se a repetição originar um ponto fora de controlo, interromper a análise e corrigir o problema;
- A correcção da situação anómala pode ter várias resoluções não sendo possível prever antecipadamente a sua resolução.

d) Testes de Recuperação

- Analisar pelo menos uma amostra com adição de analito em cada série de 20 amostras;
- Verificar se cumpre os critérios de aceitação estabelecidos (80% a 120%);
- Caso o resultado se encontre fora dos critérios, repetir a amostra e novo teste com adição do analito;
- Se a repetição originar um ponto dentro dos limites estabelecidos, prosseguir a análise;

- Se a repetição originar um ponto fora de controlo, interromper a análise e corrigir o problema;

- A correcção da situação anómala pode ter várias resoluções não sendo possível prever antecipadamente a sua resolução.

e) Limite de Quantificação

- Em cada sessão de trabalho, proceder à análise do padrão do LQ, preparado como descrito em 4.2.10

- Verificar se resultado obtido cumpre o critério de aceitação: Erro relativo (ER) $\leq 10\%$

- Quando 3 pontos consecutivos não cumprirem o critério de aceitação estabelecido, e se se cumprir todo o restante CQ interno, aceitar as amostras, mas proceder ao estudo da situação anómala. A correcção da situação anómala pode ter várias resoluções não sendo possível prever antecipadamente a sua resolução.

5.4 Controlo de qualidade externo

Sempre que possível o laboratório deve participar num Ensaio de Aptidão para este tipo de águas.

6. CÁLCULOS

Traçar uma curva de calibração da absorvância lida para cada padrão versus a concentração. Por interpolação linear obter a concentração das amostras.

• RESULTADOS DO CQ INTERNO

Apresenta-se o exemplo da avaliação do CQ interno obtido numa das sessões de trabalho realizadas no laboratório, correspondente ao dia 17-06-2014.

a) Curvas de Calibração

Na **Tabela 4.2** são apresentados os valores das absorvâncias das soluções padrão de nitritos, preparadas de acordo com a Instrução de Trabalho, utilizados para a construção das curvas de calibração ou para a sua verificação no caso das calibrações periódicas. Os dados originais

apresentados, resultam do preenchimento da ficha de registo de resultados indicada na **Figura 4.1**, durante a execução do ensaio.

Tabela 4.2 - Absorvâncias das soluções padrão de NO₂

Data Ensaio	Soluções Padrão (mg NO ₂ /L)							Coef. de correlação r	Declive
	0	0,066	0,132	0,165	0,33	0,66	0,99		
16-01-2012	0	0,066	0,118	0,149	0,295	0,588	0,890	1,0000	0,8945
09-03-2012	0	0,066	0,119	0,148	0,290	0,588	0,890	1,0000	0,8945
12-03-2012	0	0,062					0,891		
16-03-2012	0,003	0,063	0,120	0,150	0,308	0,598	0,896	1,0000	0,9026
23-04-2012	0,002	0,064	0,124	0,153	0,296	0,588	0,895	1,0000	0,8960
14-05-2012	0	0,058	0,116	0,146	0,287	0,591	0,884	1,0000	0,8947
04-09-2012	0,002	0,067	0,122	0,156	0,301	0,591	0,897	0,9999	0,8979
23-11-2012	0,002	0,061	0,120	0,148	0,299	0,590	0,888	1,0000	0,8943
02-04-2013	0,001	0,058	0,119	0,148	0,293	0,586	0,867	1,0000	0,8769
30-04-2013	0,001	0,058					0,868		
14-05-2013	0,001	0,06	0,120	0,150	0,300	0,596	0,886	1,0000	0,8950
23-09-2013	0,001	0,057	0,116	0,148	0,287	0,573	0,850	1,0000	0,8580
11-11-2013	0,002	0,063	0,128	0,161	0,304	0,606	0,916	0,9999	0,9185
06-12-2013	0,002	0,063	0,129	0,160	0,305	0,604	0,902	1,0000	0,9060
06-01-2014	0,002	0,061	0,122	0,155	0,304	0,596	0,888	1,0000	0,8947
10-02-2014	0	0,058	0,117	0,146	0,293	0,591	0,883	1,0000	0,8936
06-03-2014	0	0,058					0,886		
07-05-2014	0,002	0,066	0,120	0,152	0,303	0,598	0,890	1,0000	0,8966
17-06-2014	0,001	0,065	0,122	0,151	0,303	0,599	0,892	1,0000	0,8991

Na **Figura 4.2** encontra-se a folha de *excel* utilizada para a construção da curva de calibração e cálculo da concentração das amostras, padrão controlo, teste de recuperação e padrão do limite de quantificação da sessão de trabalho realizada no laboratório no dia 17-06-2014.

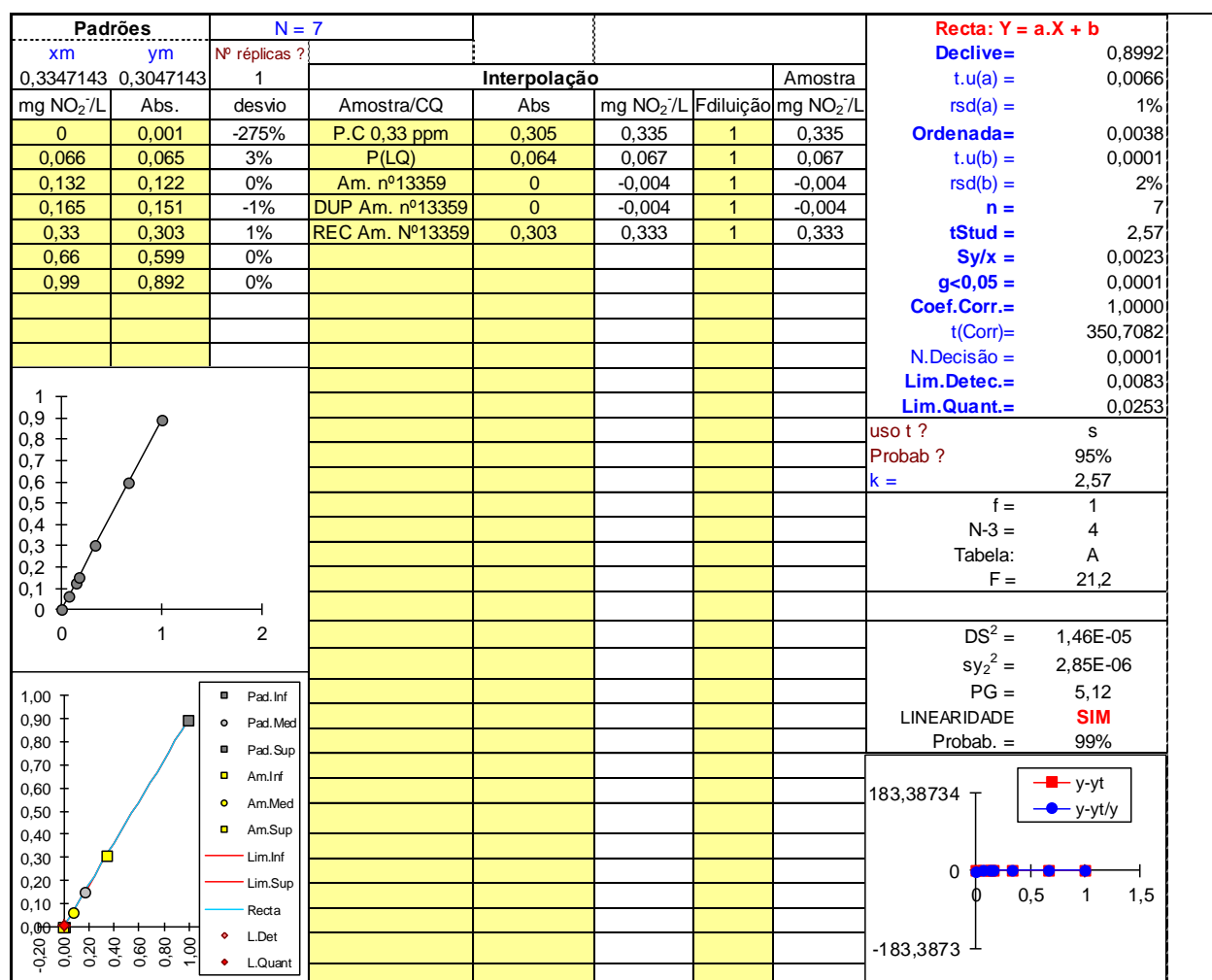


Figura 4.2 - Folha de *excel* utilizada para a construção da curva de calibração e cálculo da concentração das amostras, padrão controlo, teste de recuperação e padrão do limite de quantificação.

Como podemos constatar da análise dos resultados o valor do coeficiente de correlação é superior a 0,995 e é cumprido o teste de linearidade.

A **Figura 4.3** representa a carta de controlo de declives das curvas de calibração.

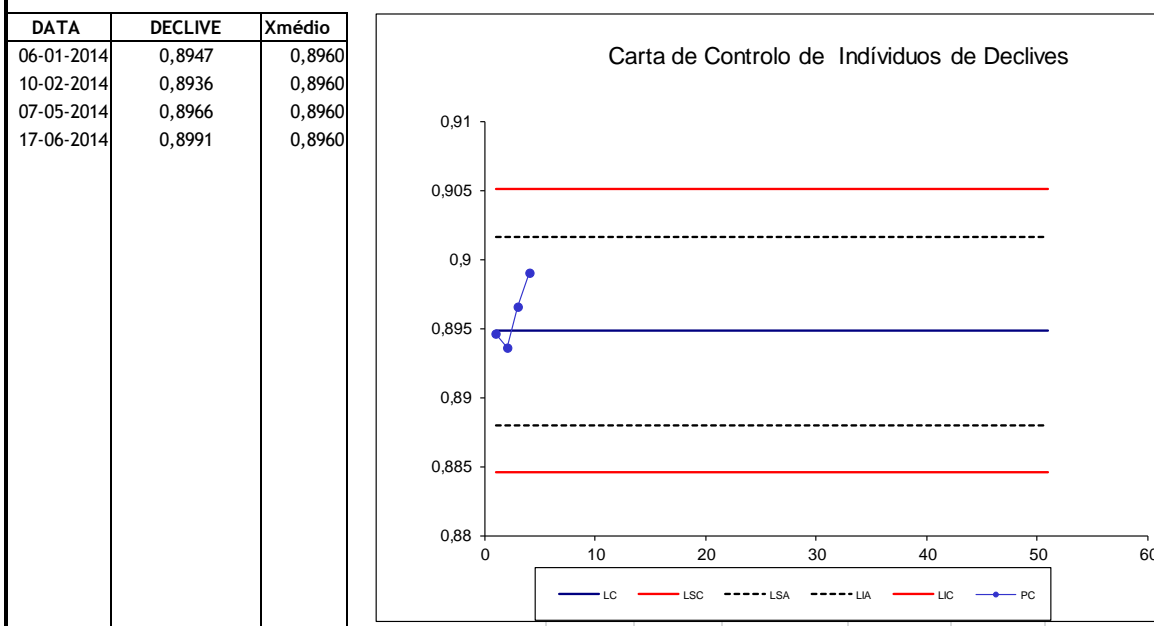


Figura 4.3 - Carta de controle de declives

Como se pode constatar o valor do declive da curva de calibração realizada no dia 17-06-2014, a qual se encontra representada na **Figura 4.3**, encontra-se dentro dos limites estabelecidos pela carta de controle.

b) Padrão Controle

De acordo com a Instrução de Trabalho, foi analisado na sessão do dia 17-06-2014, um padrão controle (P.C. 0,33 mg NO₂/L), como se pode verificar na **Figura 4.2**. A avaliação da conformidade deste resultado foi feita através da carta de controle de indivíduos e da carta de controle de amplitudes móveis representadas na **Figura 4.4**.

Da análise da mesma figura, constata-se que o resultado obtido para o padrão controle encontra-se dentro dos limites estabelecidos, uma vez que o resultado, mg NO₂/L, pertence ao seguinte intervalo 0,328 < 0,335 < 0,340, LIC e LSC, respectivamente.

Verifica-se também a não existência de tendências, ou seja, uma distribuição mais ou menos simétrica em relação à linha central, que corresponde a Xmédio = 0,333 mg NO₂/L.

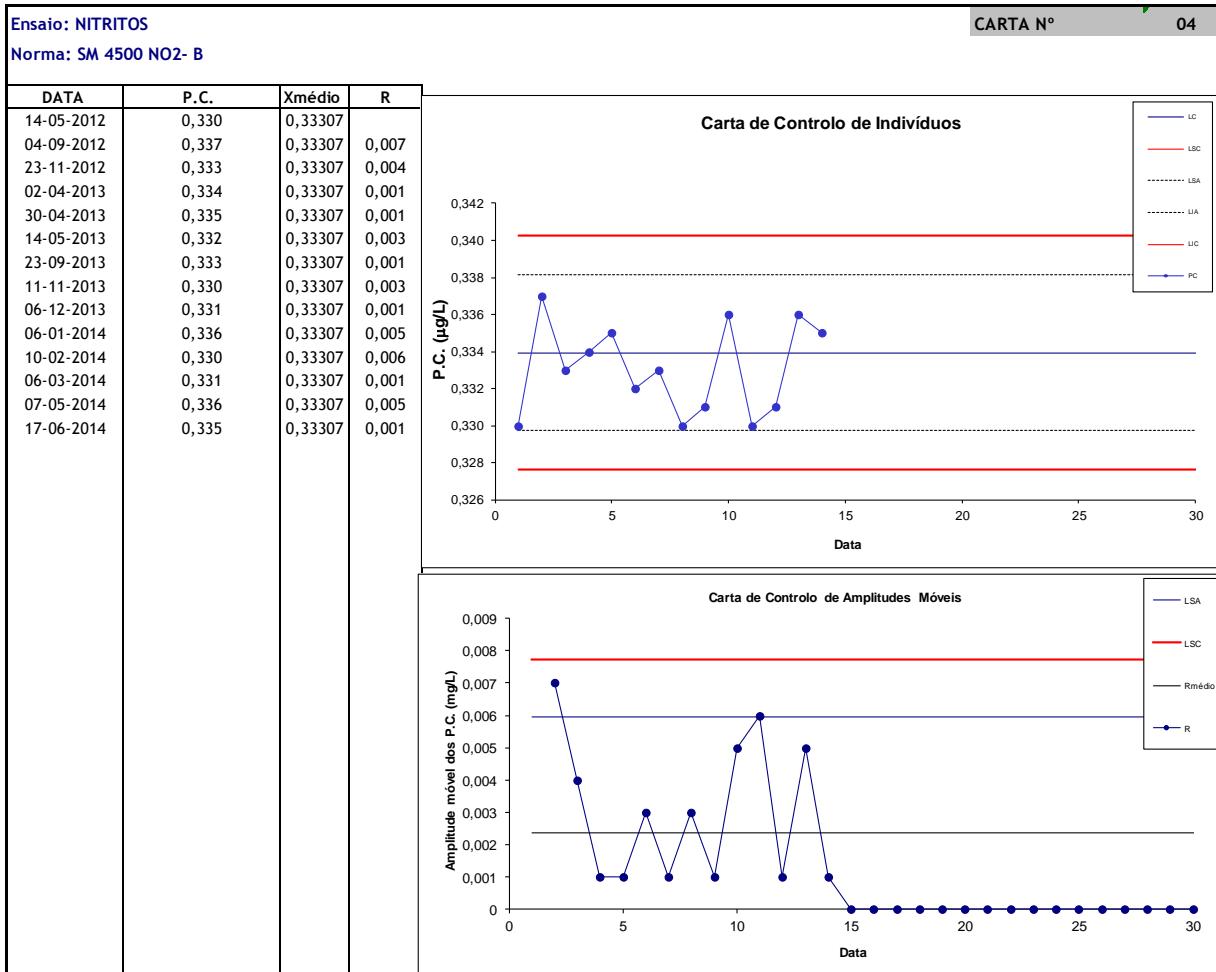


Figura 4.4 - Carta de controlo de indivíduos e de amplitudes móveis do padrão controlo.

c) Duplicados

Na sessão de trabalho em estudo, o valor obtido para a amostra e para o seu duplicado não são quantificáveis, como indicado na **Figura 4.2**, onde Am. nº13359 e DUP Am. nº13359, têm valores de Abs = 0.

d) Testes de Recuperação

O resultado do teste de recuperação do caso em estudo, apresenta-se identificado na **Figura 4.2** como REC Am. nº13359. O cálculo da % de recuperação é realizado de acordo com a **Tabela 4.3**.

Tabela 4.3 - Valores de % de recuperação da amostra

Data	Amostra	Concentração (mg/L)	Amostra Vol. (mL)	massa (mg)	Concentração (mg/L)	Padrão Vol. (mL)	massa (mg)	Amostra+Padrão			Recuperação (%)
								Concentração(m)	Vol. (mL)	massa (mg)	
14-05-2012	5855	0	30	0,0000	1,65	20	0,033	0,666	50	0,0333	101
04-09-2012	11340	0	30	0,0000	1,65	20	0,033	0,680	50	0,034	103
23-11-2012	14636	0,070	40	0,0028	1,65	10	0,017	0,407	50	0,02035	106
02-04-2013	5431	0	40	0,0000	1,65	5	0,008	0,150	50	0,0075	91
30-04-2013	5935	0,056	40	0,0022	1,65	10	0,017	0,394	50	0,0197	106
14-05-2013	5602	0	40	0,0000	1,65	10	0,017	0,300	50	0,015	91
23-09-2013	11926	0,085	25	0,0021	1,65	4	0,007	0,176	50	0,0088	101
11-11-2013	14386	0	30	0,0000	1,65	10	0,017	0,372	50	0,0186	113
06-12-2013	16028	0	40	0,0000	1,65	10	0,017	0,339	50	0,01695	103
06-01-2014	2374	0	40	0,0000	1,65	10	0,017	0,270	50	0,0135	82
10-02-2014	6483	0	44	0,0000	1,65	6	0,010	0,203	50	0,01015	103
06-03-2014	7804	0	40	0,0000	1,65	10	0,017	0,331	50	0,01655	100
07-05-2014	9509	0	40	0,0000	1,65	10	0,017	0,338	50	0,0169	102
17-06-2014	13359	0	40	0,0000	1,65	10	0,017	0,333	50	0,01665	101

O valor obtido na Tabela 4.3 e para melhor percepção dos resultados é inserido numa carta de controlo com os limites inferior (Rmin) e superior (Rmax) de controlo fixos (80 e 120, respectivamente), e linha central (LC) igual a 100, como se pode visualizar na Figura 4.5.

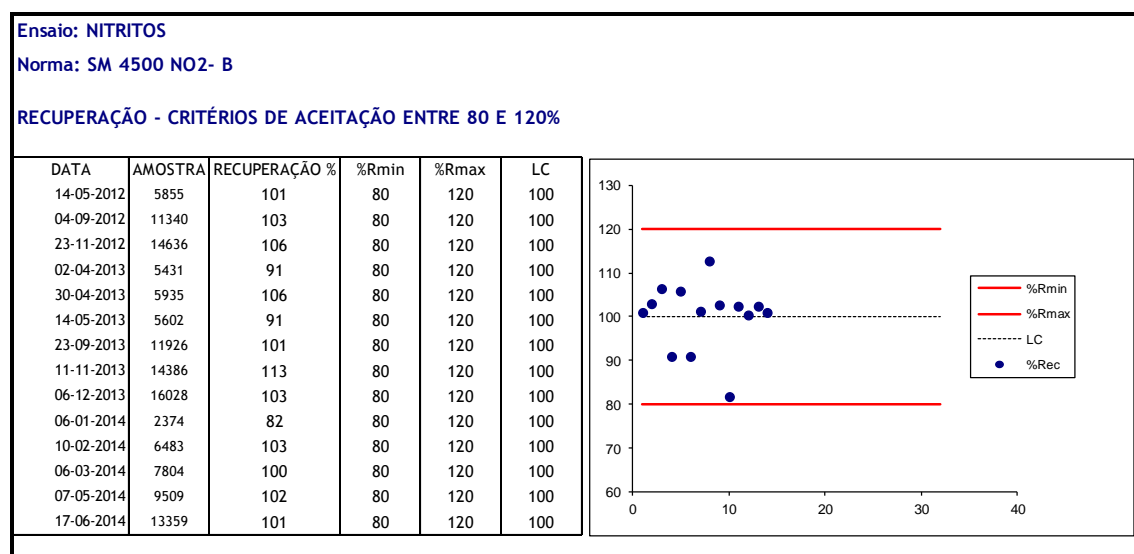


Figura 4.5 - Carta de controlo dos testes de recuperação

e) Limite de Quantificação

O resultado obtido para o padrão do limite de quantificação P(LQ), é avaliado de acordo com o indicado na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Critério de aceitação para a análise do padrão do limite de quantificação.

DATA	PADRÃO LQ 0,066 mg/L	Erro relativo (ER) (%)	PARECER
14-05-2012	0,064	3,0	ACEITAR
04-09-2012	0,068	3,0	ACEITAR
23-11-2012	0,064	3,0	ACEITAR
02-04-2013	0,068	3,0	ACEITAR
30-04-2013	0,065	1,5	ACEITAR
14-05-2013	0,063	4,5	ACEITAR
23-09-2013	0,064	3,0	ACEITAR
11-11-2013	0,063	4,5	ACEITAR
06-12-2013	0,064	3,0	ACEITAR
06-01-2014	0,065	1,5	ACEITAR
10-02-2014	0,066	0,0	ACEITAR
06-03-2014	0,065	1,5	ACEITAR
07-05-2014	0,068	3,0	ACEITAR
17-06-2014	0,067	1,5	ACEITAR

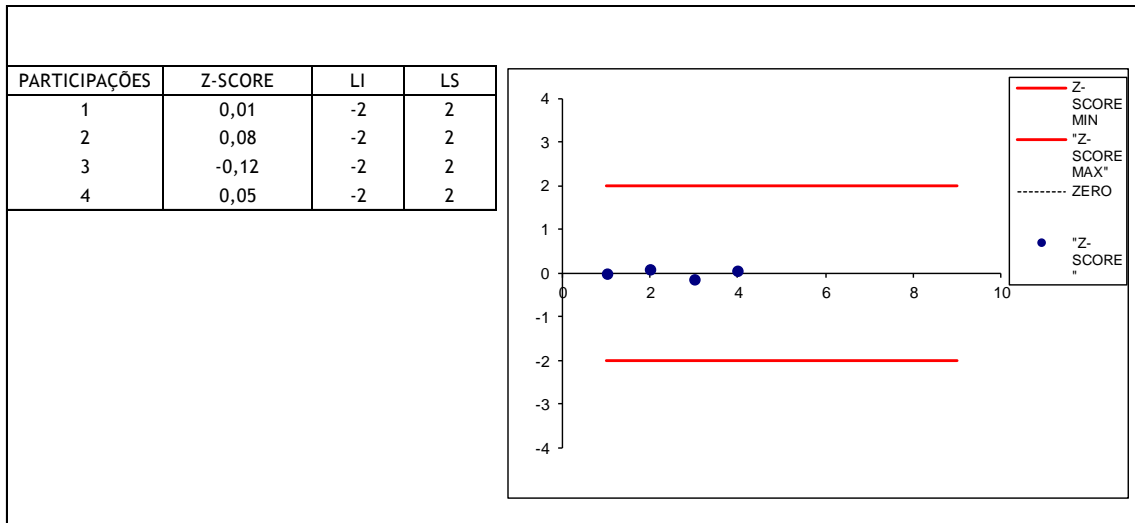
Pela análise da **Tabela 4.4**, o erro relativo obtido é inferior a 5%, logo cumpre o estipulado no programa de CQ interno para ensaio de nitritos.

● RESULTADOS DO CQ EXTERNO

Na **Figura 4.6** são apresentados os valores de z-score obtidos nas várias participações ao longo do tempo, num Ensaio de Aptidão.

Verifica-se que todos os resultados obtidos se encontram dentro do intervalo de aceitação para este factor ($|z| \leq 2$:Satisfatório).

Figura 4.6 - Representação gráfica de z-scores obtidos para os ensaios de aptidão.



Capítulo 5

Conclusões

No desenvolvimento do presente trabalho, foi possível efectuar uma retrospectiva do percurso académico e profissional da candidata, começando na obtenção do grau de licenciatura em Engenharia do Ambiente e evoluindo pela formação ao longo da sua actividade profissional.

Cada actividade exercida apresentou as suas particularidades, sendo certo que todas contribuíram, em conjunto com as formações assistidas, para a aquisição de competências da candidata que lhe permitem exercer as funções actuais de formadora e consultora na área laboratorial.

O caso prático apresentado pretende ilustrar o procedimento de controlo de qualidade interno e externo que um laboratório de análises de águas, pode realizar, no sentido de avaliar diariamente a qualidade do seu desempenho analítico.

Referências Bibliográficas

ASTM E 178-08 “Standard Practice for Dealing with Outlying Observations”

C. Grande, R. Farinha, I. Figueiredo, A. Moreira, F. Neves & M. Sousa; “Validação de Metodologia Analítica para Determinação de Oxalato na Urina”, Proc. 1st ICH Gaia-Porto, Portugal, 2010

M.J. Canto Machado, M.E. Moreira, M.R. Afonso; ”Ensaio Interlaboratoriais - Uma Forma Privilegiada para Avaliar a Exactidão de uma Metodologia”, S. Mamede de Infesta, 1998

Comunicado CRUP - Recomendação de 8 de Janeiro de 2011

Eurachem/CITAC “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”, 2001

Guia RELACRE nº3:”Validação de Resultados em Laboratórios Químicos”, RELACRE, Lisboa, 1996 (ISBN 972-96727-2-5).

Guia RELACRE nº7, “Ensaio Interlaboratoriais em Química”, RELACRE, Lisboa, 1996 (ISBN 972-96727-6-8).

Guia RELACRE nº9, “Alguns Exemplos de Cartas de Controlo em Laboratórios de Análise Química”, RELACRE, Lisboa, 1998 (ISBN 972-96727-8-4).

Guia RELACRE nº13, “Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química”, Lisboa, 2000 (ISBN 972-8574-02-9).

ISO 5725-2:1994 “Accuracy (trueness and precision) of Measurement Methods and Results - Part 2: Basic Method for the Determination of Repeatability and Reproducibility of a Standard Measurement Method”

ISO 5725-3:1994 “Accuracy (trueness and precision) of Measurement Methods and Results - Part 3: Intermediate Measures of the Precision of a Standard Measurement Method”

ISO 7870-2:2013 “Control Charts - Part 2: Shewhart Control Charts”

ISO 8258:1991 “Shewhart Control Charts”

ISO 8466-1: 1990, “Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function”, 1st edition, 1990

ISO 8466-2: 1990, “Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 2: Calibration Strategy for non-linear second order calibration functions”, 1st edition, 1990

ISO/IEC 17043: 2010, “Conformity assessment – General requirements for proficiency testing”, International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission, Genève, Switzerland.

LAB/G06 “Guia para a aceitação de incertezas em laboratórios de calibração”. IPQ-LAB/G06, 1995

Miller, J.C. and Miller, J.N., “Statistics and chemometrics for analytical chemistry”, 4th ed., Pearson Education, Ltd., 2000

NP 17025:2005 “Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração”, 2^a ed., Instituto Português da Qualidade, Caparica, Portugal.

OGC001 “Guia para aplicação da NP EN ISO/IEC 17025”, IPAC, 2010-03-30

OGC002 “Guia para acreditação de laboratórios químicos, IPAC, 2011-05-18

OGC007 “Guia para a quantificação de incerteza em ensaios químicos”, IPAC, 2007-01-31

DRC005 “Procedimento para acreditação de laboratórios”, IPAC, 2012

VIM: Vocabulário Internacional de Metrologia, VIM 2012: Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados, 1^a Ed Luso-Brasileira, 2012

Anexo I - Declarações

Anexo II - Certificados

