



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR  
Ciências

**Relatório de Atividade Profissional  
Implementação e Validação de um Método para  
Determinação de Cianetos Totais em Águas de  
Consumo Humano por Análise de Fluxo Segmentado**

**Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga**

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Doutora Ana Maria Carreira Lopes

---

**Covilhã, junho de 2013**

*Aos meus pais, à Sónia e ao Henrique.*

---



# Agradecimentos

É meu desejo expressar os meus mais sinceros agradecimentos a todos os que me ajudaram e apoiaram para o alcançar desta nova etapa da minha vida.

Um agradecimento muito especial à Prof<sup>a</sup>. Doutora Ana Maria Carreira Lopes por toda a sua orientação, disponibilidade e conselhos prestados para a elaboração deste trabalho.

Aos meus pais, à minha esposa Sónia e ao meu filho Henrique pelo apoio incondicional e pela alegria constante da vida.

A todos um muito obrigado.



## Prefácio

No seguimento do Contrato de Confiança no Ensino Superior para o Futuro de Portugal, assinado em 2010 pelas Instituições de Ensino Superior e o Governo, o Conselho de Reitores das Universidades Portuguesas, no seu comunicado de 8 de Janeiro de 2011 recomendou às Universidades Portuguesas que “Os diplomados que tenham terminado as suas licenciaturas ao abrigo do sistema de graus anterior ao Processo de Bolonha, que tenham mais de 5 anos de experiência profissional relevante, poderão obter o grau de Mestre inscrevendo-se num ciclo de estudos de mestrado da especialidade, solicitando a creditação da formação adquirida na respetiva licenciatura e apresentando, em alternativa à dissertação, um relatório detalhado sobre a sua atividade profissional, objeto de prova pública que incluirá a descrição das experiências e competências adquiridas”[1].

Tendo em conta estes requisitos e com o objetivo de alcançar o grau de Mestre, o signatário irá apresentar um exemplo dos diversos trabalhos desenvolvidos na sua atividade profissional, assim como o seu currículo detalhado, à Universidade da Beira Interior e à Comissão de Curso do 2º ciclo de Química Industrial, para apreciação. Este trabalho consistiu na implementação e validação de um método interno para determinação de cianetos totais em águas para consumo humano por analisador de fluxo segmentado com vista à sua acreditação pelo Instituto Português de Acreditação (IPAC).

A apresentação do percurso profissional à Universidade da Beira Interior e à Comissão de Curso do 2º Ciclo de Química Industrial, leva o signatário a considerar que com a formação académica proveniente da licenciatura em Química Industrial, com toda a formação profissional adquirida e com os 12 anos de experiência profissional relevante na área, se enquadra nos objetivos gerais e competências que a Direção do curso de Mestrado em Química Industrial estipulou para os alunos que o concluem.

Academicamente o seu percurso inicia-se no ano de 1994 com o ingresso no curso de Química Industrial, na Universidade da Beira Interior, o qual conclui no ano de 2000, com uma média final de 13 valores. O percurso profissional inicia-se em julho de 2000 com o ingresso no Centro Tecnológico das Industrias Têxteis e do Vestuário de Portugal (CITEVE) - Covilhã, como estagiário do laboratório de águas e efluentes, no âmbito do programa PRODEP III - medida 3/ação 3.2. Durante 12 anos trabalhou no CITEVE Covilhã onde desempenhou funções de coordenador adjunto do laboratório de águas e efluentes com responsabilidades diretas nas secções de amostragem, de ensaios físico-químicos (química clássica e autoanalisadores), como também no apoio à gestão do laboratório. O controlo de qualidade e a quimiometria sempre estiveram estritamente ligados às suas valências profissionais, pois era da sua responsabilidade o cálculo de incertezas dos ensaios físico-químicos e a criação e implementação das ferramentas do controlo de qualidade (cartas de controlo, critérios de

aceitação, esquema de validação de métodos, ...). No que respeita à acreditação e ao sistema de gestão da qualidade implementado nos laboratórios do CITEVE, salienta-se um papel ativo, que passou pelo desempenho de funções no grupo de melhoria da qualidade, apoio na gestão do anexo técnico, realização de auditorias internas (requisitos técnicos da NP EN ISO/IEC 17025) nos laboratórios de Famalicão e da Covilhã e acompanhamento exaustivo dos auditores IPAC aquando da realização das auditorias de concessão e acompanhamento. O seu papel no laboratório, além das tarefas atrás mencionadas, passou pelo enquadramento de algumas entidades gestoras clientes do laboratório com as constantes atualizações legislativas e regulamentares, nomeadamente na elaboração de programas de controlo de qualidade da água e ajuda na utilização do portal da Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR).

No que respeita à representação institucional do CITEVE, foi membro da comissão técnica de análise de águas RELACRE - CTR07, nomeadamente nos grupos de trabalho GT3 (amostragem e controlo de qualidade) e GT5 (relação dos laboratórios com o IPAC). Neste âmbito participou também ativamente no grupo de trabalho que elaborou a nota técnica nº.1/2011 - "Determinação de Cheiro e Sabor na Água para Consumo Humano". Representou o laboratório por diversas vezes, em reuniões de avaliação de desempenho dos ensaios de comparação interlaboratorial da Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal (RELACRE).

Como exemplo da atividade profissional desenvolvida, o signatário explanará a metodologia para a implementação e validação de um método analítico, com vista à sua acreditação pelo IPAC e consequente utilização em rotina num laboratório de ensaio acreditado pela norma NP EN ISO/IEC 17025:2005. Esta metodologia será exemplificada tendo por base a determinação de cianetos em águas para consumo humano pela técnica de análise de fluxo segmentado, de acordo com um método interno desenvolvido no laboratório de águas e segurança alimentar do CITEVE Alimentar. A informação pormenorizada referente a condições experimentais e instrumentais chaves, como também a descrição exaustiva dos procedimentos analíticos, não será divulgada, pois é confidencial.

O percurso académico e profissional encontra-se descrito com pormenor no *Curriculum Vitae* anexo. Todos os comprovativos das atividades relatadas no *Curriculum Vitae* estão também devidamente evidenciados nos anexos apresentados.

## Resumo

A presença de cianetos em águas para consumo humano não é usual, sendo a sua existência principalmente causada por atividades industriais ou práticas agrícolas intensivas. Devido à sua toxicidade e impacto nefasto para o meio ambiente a diretiva europeia 98/83/CE e a legislação vigente em Portugal contemplam os cianetos como um parâmetro analítico a controlar no âmbito da qualidade da água para consumo humano. A obrigatoriedade legal de determinar cianetos em águas para consumo humano aliada ao elevado número de amostras a processar pelo Laboratório levou à necessidade de implementação de um método de análise fiável, robusto e muito expedito, como a técnica de análise de fluxo segmentado.

O presente trabalho exprime a metodologia para validação e implementação de um método interno para determinação de cianetos por análise de fluxo segmentado. Esta metodologia é exata e precisa e o facto de ser uma técnica automatizada permite realizar um elevado número de análises num curto espaço de tempo.

## Palavras-chave

Validação de métodos internos de ensaio, água para consumo humano, cianetos, análise por fluxo segmentado.



## Abstract

The presence of cyanides in water is unusual, being their presence due to industrial activities or intensive agriculture activities. Cyanide toxicity and strong environmental impact lead the European Directive 98/83/EC and the Portuguese legislation to define them as an analytical compound to control in the water used to human consumption. The fact of being a legal obligation allied to the Laboratory necessity to process a large number of samples implies the implementation of an expedite, reliable, precise and accurate analytical method like the segmented flow analysis.

The present work exposes the methodology for the validation and implementation of an internal method for the determination of cyanide in drinking water by segmented flow analysis. This automated analytical technique lead to accurate and precise results and allows the analysis of a large number of samples in a short period of time.

## Keywords

Internal methods validation, quality control, drinking water, bromate, segmented flow analysis (SFA).



# Índice

<b>CAPÍTULO 1 - Introdução</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 - Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1 Água para consumo humano	7
2.1.1 Qualidade e legislação	7
2.2 Métodos automáticos de análise	9
2.2.1 Métodos de análise de fluxo contínuo	10
2.2.1.1 Análise por injeção de fluxo (FIA)	11
2.2.1.2 Análise por fluxo contínuo segmentado (SFA)	12
2.3 Cianetos	14
2.3.1 Determinação de cianetos por SFA	15
2.4 Validação de métodos internos de ensaio	15
2.4.1 Avaliação indireta	17
2.4.1.1 Especificidade/Seletividade	17
2.4.1.2 Quantificação	17
2.4.1.3 Calibração analítica	18
2.4.1.4 Precisão	22
2.4.1.5 Exatidão	23
2.4.2 Avaliação direta	23
2.4.2.1 Materiais de referência certificados	23
2.4.2.2 Ensaio de comparação interlaboratorial	24
2.4.2.3 Comparação de métodos de ensaio	24
<b>CAPÍTULO 3 - Parte Experimental</b>	<b>27</b>
3.1 Equipamento	29
3.2 Material de laboratório	29
3.3 Reagentes	30
3.4 Análise quantitativa por fluxo segmentado	33
3.4.1 Amostragem	33
3.4.2 Interferências	33
3.4.3 Configuração instrumental da química dos cianetos totais	33
3.4.4 Gama de trabalho	34
3.4.5 Padrão Controlo	35
3.4.6 Limiares analíticos	35

3.4.7 Amostras fortificadas	36
3.4.8 Início do funcionamento do analisador de fluxo segmentado	36
3.4.9 Término do funcionamento do analisador de fluxo segmentado	36
<b>CAPÍTULO 4 - Resultados Experimentais e Discussão</b>	<b>39</b>
4.1 Avaliação indireta	41
4.1.1 Curvas de calibração	41
4.1.2 Sensibilidade	43
4.1.3 Limiares analíticos	44
4.1.4 Precisão e exatidão	46
4.1.5 Especificidade/Seletividade	47
4.1.5.1 Percentagem de recuperação	47
4.1.5.2 Eficiência da destilação e da digestão ultravioleta	48
4.2 Avaliação direta	49
4.2.1 Comparação de métodos	50
4.2.2 Ensaios interlaboratoriais	51
<b>CAPÍTULO 5 - Conclusões</b>	<b>55</b>
<b>CAPÍTULO 6 - Referências Bibliográficas</b>	<b>59</b>
<b>ANEXO I - Tabelas</b>	<b>65</b>
<b>ANEXO II - <i>Curriculum Vitae</i></b>	<b>69</b>

# Lista de Figuras

Figura 2.1 - Classificação dos métodos de análise em fluxo	10
Figura 2.2 - Representação esquemática de uma montagem FIA	11
Figura 2.3 - Representação esquemática dos fenómenos de convecção , difusão axial e radial num sistema FIA	11
Figura 2.4 - Representação esquemática de análises em fluxo contínuo segmentado por bolhas de ar	12
Figura 2.5 - Analisador de fluxo segmentado	13
Figura 2.6 - Módulo químico integrante de um analisador de fluxo segmentado	13
Figura 3.1 - Esquema analítico para a determinação de cianetos totais	34
Figura 3.2 - Esquema analítico da etapa de pré diluição antes da entrada da amostra na química dos cianetos totais	34
Figura 4.1 - Curva de calibração analítica para os cianetos totais	41
Figura 4.2 - Resíduos da calibração linear	42
Figura 4.3 - Critério de aceitação das percentagens de recuperação	48
Figura 4.4 - Regressão linear obtida pela comparação de métodos	51
Figura 4.5 - Representação gráfica dos Z-scores obtidos para as diferentes distribuições de comparação interlaboratorial	52



# Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Valor paramétrico e características de desempenho do método analítico para a determinação de cianetos de acordo com o anexo III do D.L. nº 306/2007	8
Tabela 3.1 - Preparação das soluções padrão de trabalho para a calibração analítica	35
Tabela 3.2 - Preparação da solução de padrão controle	35
Tabela 3.3 - Preparação da solução de verificação dos limiares analíticos	35
Tabela 4.1 - Concentração e respetivos sinais de resposta do equipamento	41
Tabela 4.2 - Características da calibração analítica	42
Tabela 4.3 - Sinais instrumentais dos padrões mínimo e máximo para realização do teste de homogeneidade de variâncias	43
Tabela 4.4 - Declives das calibrações analíticas e respetivo erro relativo	44
Tabela 4.5 - Valores experimentais e respetivo erro relativo para o padrão vestigial de 15 µg CN/L	45
Tabela 4.6 - Valores experimentais e respetivo erro relativo para o padrão de 200 µg CN/L	46
Tabela 4.7 - Valores de precisão e exatidão obtidos para o ensaio de cianetos totais	46
Tabela 4.8 - Percentagens de recuperação	47
Tabela 4.9 - Parâmetros de eficiência da destilação e da digestão ultravioleta	49
Tabela 4.10 - Resultados experimentais obtidos pelo método interno a validar e o método analítico de referência	50
Tabela 4.11 - Intervalo de confiança do declive e da ordenada na origem	51
Tabela 4.12 - Valores de referência das diferentes distribuições interlaboratoriais, valores obtidos pelo laboratório e respetivo Z-score	52



## Lista de Acrónimos

AECBP	Associação Empresarial da Covilhã, Belmonte e Penamacor
AFNOR	Associacion Française de Normalisation
APDA	Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem de Águas
APRH	Associação Portuguesa de Recursos Hídricos
ASTM	American Association for Testing and Materials
CAP	Certificado de Aptidão Profissional
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CE	Comunidade Europeia
CFA	Fluxo segmentado
CITEVE	Centro Tecnológico das Industrias Têxteis e do Vestuário de Portugal
CQO	Carência Química de Oxigénio
CRUP	Conselho de Reitores das Universidades Portuguesas
CV	Coefficiente de variação
DU	Digital unit
EN	Norma Europeia
ENA	Escola de Negócios e Administração
ER	Erro relativo
ERSAR	Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos
FIA	Análise por injeção em fluxo
FTIR	Espetroscopia de Infra Vermelho com transformada de Fourier
IEFP	Comissão Eletrotécnica Internacional
IPAC	Instituto Português de Acreditação
IPQ	Instituto Português da Qualidade
IRAR	Instituto Regulador de Águas e Resíduos
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements
ISO	International Standards Organization

IUPAC	International Association of Pure and Applied Chemistry
LD	Limite de deteção
LQ	Limite de quantificação
MRC	Material de referência certificado
MSFA	Fluxo mono-segmentado
NERCAB	Associação Empresarial da Região de Castelo Branco
NIST	National Institute of Standards and Technology
NP	Norma Portuguesa
OD	Oxigénio Dissolvido
PC	Padrão controlo
PRODEP	Programa de Desenvolvimento Educativo para Portugal
RELACRE	Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal
SFA	Análise de Fluxo Segmentado
SIA	Análise por injeção sequencial
SMEWW	Standard Methods for Examination of Water and Wastewater
UBI	Universidade da Beira Interior
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV-VIS	Espetroscopia de visível e ultra-violeta

*Capítulo 1*  
*Introdução*

---



## 1 - Introdução

A água é um bem essencial e a sua qualidade é fundamental de acordo com o fim a que se destina. Na última década, com a transição para legislação nacional da diretiva 98/83/CE e com a entrada no setor, da entidade competente, a qualidade da água para consumo humano sofreu as maiores alterações e evoluções. Presentemente, em Portugal, é o decreto-lei 306/2007, de 27 de agosto, que rege a qualidade da água destinada ao consumo humano e que define todos os parâmetros e características de desempenho que os métodos analíticos devem cumprir. Tendo por base a legislação vigente, as indicações do IPAC para a acreditação de laboratórios de análise química e os pressupostos emitidos pela entidade reguladora ERSAR, os laboratórios devem munir-se de metodologias robustas, céleres, precisas e exatas que lhes permitam dar uma resposta eficaz no controlo analítico a realizar na água para consumo humano.

No presente trabalho será apresentada a metodologia para a implementação e validação de um método interno para a determinação de cianetos por analisador de fluxo segmentado. As bases científica e normativa utilizadas no desenvolvimento do método interno a validar estão descritas na instrução de trabalho Skalar Methods: "Cyanide"; category number 1295 - issue 102202/ER99222234 e na norma ISO 14403: "Water quality - determination of total cyanide and free cyanides by continuous flow analysis"; 1<sup>st</sup> edition; 2002. Apresentar-se-ão todos os requisitos e pressupostos para a validação do método, como também se verificará a sua conformidade legal, conforme indicado na legislação vigente.



*Capítulo 2*  
*Revisão Bibliográfica*

---



## 2.1 - Água para consumo humano

### 2.1.1 - Qualidade e legislação

A água é um bem essencial à vida e o seu abastecimento satisfatório (adequado, seguro e acessível) deverá estar disponível a todos [2]. Para o consumo humano a água deve ser potável, isto é, deve ser bebida sem que daí resulte perigo para a saúde de quem a consome [3]. Em Portugal, há vários anos que existe legislação aplicável para regular a qualidade da água para consumo humano. No entanto, foi na última década com a transição para legislação nacional da diretiva 98/83/CE e com a entrada no setor da entidade competente que a qualidade da água sofreu as maiores alterações e evoluções. Presentemente, em Portugal, é o decreto-lei 306/2007, de 27 de agosto, que rege a qualidade da água destinada ao consumo humano e que a define como:

- Toda a água no seu estado original, ou após tratamento, destinada a ser bebida, a cozinhar, à preparação de alimentos, à higiene pessoal ou a outros fins domésticos, independentemente da sua origem e de ser fornecida a partir de uma rede de distribuição, de um camião ou navio-cisterna, em garrafas ou outros recipientes, com ou sem fins comerciais;
- Toda a água utilizada numa empresa da indústria alimentar para fabrico, transformação, conservação ou comercialização de produtos ou substâncias destinados ao consumo humano, assim como a utilizada na limpeza de superfícies, objetos e materiais que podem estar em contacto com os alimentos, exceto quando a utilização dessa água não afeta a salubridade do género alimentício na sua forma acabada [4].

Este diploma legal contempla os valores paramétricos a que uma água destinada ao consumo humano está sujeita, as características de desempenho que os métodos analíticos devem apresentar, impõe a desinfecção como tratamento obrigatório, impõe o controlo operacional, impõe a realização do plano de controlo da qualidade da água e estabelece ainda os critérios de repartição da responsabilidade pela gestão de um sistema de abastecimento público de água para consumo humano, quando a mesma é partilhada por duas ou mais entidades gestoras [4].

De todos os aspetos abordados no decreto-lei 306/2007, de 27 de agosto, os cruciais para o âmbito do presente relatório são os respeitantes aos laboratórios de ensaio, pois daí advêm os imperativos legais de índole técnica exigíveis para o funcionamento deste setor de atividade. O diploma indica que todos os laboratórios de ensaio devem ser considerados aptos pela entidade competente ERSAR. Esta credenciação implica que os laboratórios apresentem à autoridade competente a seguinte informação:

- Relativamente aos parâmetros acreditados, o certificado de acreditação atualizado para o âmbito do controlo da qualidade da água para consumo humano;
- Relativamente aos parâmetros não acreditados, e para efeitos de aprovação, a lista de métodos utilizados na verificação de conformidade da qualidade da água para dar cumprimento ao presente decreto-lei, as características de desempenho dos métodos, a descrição do controlo da qualidade interno implementado e os resultados da participação em ensaios de intercomparação laboratorial.

Além da constante atualização desta informação, os laboratórios de ensaio devem também manter sempre um sistema de controlo da qualidade analítica devidamente documentado e atualizado, sendo este sistema supervisionado regularmente pela ERSAR em articulação com o IPAC [4].

No anexo III do Decreto-lei nº 306/2007, são indicadas as características de desempenho dos métodos analíticos utilizados na determinação dos parâmetros analíticos. De acordo com o Decreto-lei, os métodos utilizados devem, no mínimo, ser capazes de medir concentrações iguais ao valor paramétrico com a exatidão, a precisão e os limites de deteção especificados. Estas características são definidas na legislação vigente e dela constam as seguintes definições:

- **Exatidão** corresponde ao erro sistemático e é igual à diferença entre o valor médio de um grande número de medições repetidas e o valor real.
- **Precisão** corresponde ao erro aleatório que é obtido geralmente a partir do desvio padrão (no interior de cada lote e entre lotes) da dispersão dos resultados em torno da média. Uma precisão aceitável é igual a duas vezes o desvio padrão relativo.
- **Limite de deteção** é igual a três vezes o desvio padrão relativo no interior de cada lote de uma amostra experimental contendo uma baixa concentração do parâmetro, ou cinco vezes o desvio padrão relativo no interior de cada lote da amostra de controlo [4].

Tabela 2.1: Valor paramétrico e características de desempenho do método analítico para a determinação de cianetos de acordo com o anexo III do D.L. nº 306/2007 [4].

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor Paramétrico</i>	<i>% do Valor Paramétrico</i>		
		<i>Exatidão</i>	<i>Precisão</i>	<i>Limite de Deteção</i>
Cianetos	50 µg CN/L	10	10	10

Todos estes requisitos legais apontam no sentido da fulcral importância da acreditação e consequentemente da primordial importância da qualidade associada ao resultado final, que

deve ser o corolário da realização de ensaios recorrendo a técnicas analíticas robustas, exatas e precisas devidamente validadas e implementadas.

## 2.2 - Métodos automáticos de análise

Ao longo das últimas décadas tem-se registado uma tendência crescente para a diminuição da intervenção do operador nos procedimentos analíticos. Esse ideal de parcial ou total ausência de intervenção do operador foi sendo atingido através da incorporação de máquinas e instrumentação variada, em que os laboratórios de análise química se constituíram como um dos principais utilizadores.

Devido ao grande desenvolvimento da eletrónica e da informática nas últimas décadas, registaram-se alterações significativas nas capacidades da instrumentação analítica, de que tem resultado um aumento da adoção dos métodos automáticos de análise. As vantagens dos métodos automáticos são primordialmente de índole económica (menor envolvimento do operador; operadores menos qualificados; menor consumo de amostras e reagentes), verificando-se também uma maior velocidade nas determinações e um aumento da precisão e da reprodutibilidade [5].

Os sistemas automáticos de análise têm potencial para serem utilizados em laboratórios de análise de rotina, principalmente nos laboratórios de análises ambientais, alimentares, farmacêuticos e de análises clínicas. Esses sistemas podem ser divididos em três grandes grupos: analisadores automáticos discretos, robotizados e em fluxo.

Os analisadores automáticos discretos têm como principal característica a utilização de dispositivos mecânicos para o transporte da amostra até o sistema de deteção. A amostra é armazenada em recipientes individuais e os equilíbrios físicos e químicos são controlados permitindo explorar a máxima sensibilidade dos métodos. Isso é importante, principalmente quando as determinações envolvem reações de cinética lenta, sendo necessário um tempo maior de residência para que os equilíbrios físico e químico sejam alcançados. Todavia, esses analisadores possuem uma baixa frequência analítica, além de um alto custo de aquisição e manutenção, tornando-os pouco atraentes nos laboratórios de rotina ou de pequeno porte.

Analisadores automáticos robotizados apresentam uma complexidade mecânica, um custo de aquisição e uma manutenção maiores que os analisadores discretos. A sua principal característica é realizar manipulações analíticas, utilizando braços mecânicos robotizados, tornando-os importantes durante a realização de procedimentos analíticos que exigem o emprego de substâncias tóxicas, radioativas e/ou explosivas, evitando a exposição do analista nessas situações.

Os analisadores automáticos em fluxo, por apresentarem uma instrumentação simples, menor intervenção do analista, reduzido consumo de reagentes e amostra, obtenção de uma maior frequência analítica, não comprometer a precisão, e às vezes até a sensibilidade dos métodos, vêm sendo utilizados em laboratórios de análises de rotina, substituindo os

analísadores automáticos discretos e robotizados. Nesses analisadores, a introdução e processamento da amostra, bem como o processo de deteção, ocorrem em fluxo [6].

A IUPAC classifica os analisadores em fluxo de acordo com dois aspetos: na forma como a alíquota da amostra é introduzida (contínua ou intermitente) e na característica básica do fluxo (segmentado, não-segmentado ou mono-segmentado). A figura 2.1 mostra a classificação dos métodos de análise em fluxo [7].

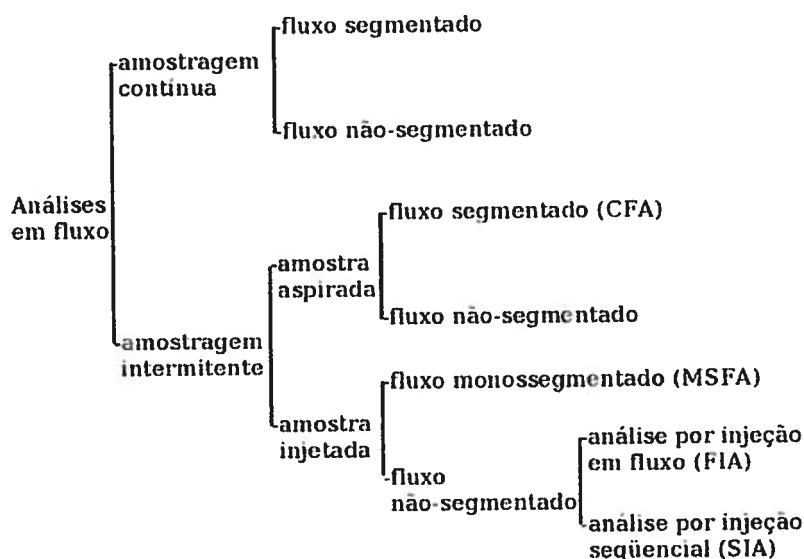


Figura 2.1: Classificação dos métodos de análise em fluxo.

### 2.2.1 - Métodos de análise de fluxo contínuo

As técnicas de fluxo contínuo vieram permitir a automação dos métodos analíticos de química clássica e com isto aumentar a sua eficiência, rendibilidade e impacto ambiental, pois automatizando as técnicas analíticas e diminuindo a sua escala é possível o processamento de um maior número de amostras em menos tempo, um menor gasto de reagentes químicos e a produção de um menor volume de resíduos. A análise por fluxo segmentado pode também ser multiparamétrica, isto é, podem-se determinar vários parâmetros simultaneamente, bastando a amostra ser direccionada para os vários módulos químicos presentes no analisador. Outro fator importante nesta técnica instrumental face aos ensaios de química clássica é uma melhoria na precisão dos resultados analíticos, pois a automação vem eliminar os possíveis erros humanos associados às análises realizadas manualmente.

Ao abordar o tema da análise por fluxo contínuo surgem sempre as suas principais vertentes: a análise por fluxo segmentado (SFA - Segmented Flow Analysis) e a análise por injeção em fluxo (FIA - Flow Injection Analysis). Ambas as vertentes apresentam décadas de utilização e são contempladas como técnicas analíticas de referência em publicações de várias entidades normativas internacionais como o caso da USEPA, ASTM, SMEWW e ISO [8,9].

### 2.2.1.1 - Análise por injeção de fluxo (FIA)

A técnica FIA é baseada na injeção de um segmento de amostra num fluxo transportador não segmentado, em movimento contínuo, que o transporta até um detetor. De salientar que o fluxo transportador para além de apresentar um movimento contínuo, apresenta simultaneamente características de um fluxo laminar.

O volume de amostra é definido em função de uma estratégia de volume fixo, isto é, em função das dimensões da alça (loop) do dispositivo de injeção, que é normalmente uma válvula rotativa ou um injetor-comutador.

Durante o processo de transporte o segmento de amostra pode reagir com o transportador ou simplesmente dispersar-se nele, podendo ainda reagir (ou ser diluído) ao longo do processo se outros fluídos forem adicionados ao canal principal (figura 2.2).

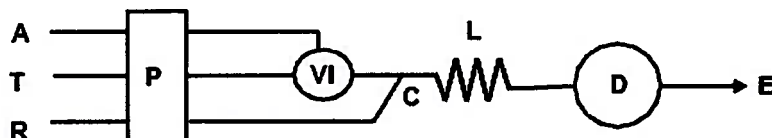


Figura 2.2: Representação esquemática de uma montagem FIA: A- amostra; T - transportador; R - reagente; P - dispositivo de propulsão (bomba peristáltica multi-canal); VI - válvula de injeção; C - ponto de confluência; L - reator; D - detetor; E - esgoto [10].

À medida que o segmento de amostra se movimenta no sistema, gera-se um gradiente de concentrações, obtido por reação química e/ou dispersão física, baseando-se a metodologia fundamentalmente no controlo da dispersão do segmento da amostra intercalado no fluxo transportador. A dispersão do segmento de amostra depende do volume de amostra, do comprimento do reator e do tempo de residência, que é o tempo que a amostra se mantém dentro da tubagem (tempo que decorre entre o momento de injeção e o aparecimento do máximo sinal analítico, correspondente a essa amostra, nas mesmas condições temporais e espaciais.

A dispersão do segmento de amostra é conseguida segundo dois mecanismos: o transporte por convecção e o transporte por difusão (radial e axial) que acontece dada a ocorrência de gradientes de concentração nos diversos instantes do transporte por convecção (figura 2.3).

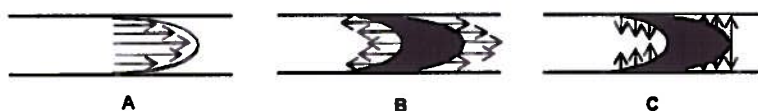


Figura 2.3: Representação esquemática dos fenómenos de convecção (A), difusão axial (B) e radial (C) num sistema FIA [10].

Como consequência dos fenômenos de difusão e convecção, a forma do sinal num sistema FIA depende do percurso entre o local onde se realiza a injeção e o sistema de detecção. Assim, nestes sistemas o sinal analítico apresenta um valor constante enquanto a solução transportadora atravessa o detetor, e transiente na forma de uma curva gaussiana distorcida, aquando da passagem da espécie detetável.

No que diz respeito aos componentes de uma montagem FIA (figura 2.2) estes compreendem um dispositivo de propulsão (geralmente uma bomba peristáltica multi-canal), um dispositivo de injeção de amostras (predominantemente uma válvula rotativa ou um injetor-comutador), um reator onde ocorre a formação do gradiente de concentrações e um dispositivo detetor que monitoriza a espécie a medir. Os sistemas FIA caracterizam-se assim pela implementação de montagens de configuração muito simples, que exibem elevada versatilidade e flexibilidade para a adaptação a objetivos específicos [10].

### 2.2.1.2 - Análise por fluxo contínuo segmentado (SFA)

Os métodos de fluxo contínuo segmentado foram propostos pela primeira vez por Skeggs em 1954 e associam-se normalmente ao modo de funcionamento dos autoanalisadores da firma Technicon que deteve durante muitos anos, em exclusivo, a comercialização destes instrumentos. Nos métodos de fluxo contínuo segmentado, as amostras são aspiradas sequencialmente para um canal, introduzindo-se entre elas bolhas de ar que as separam, ou segmentam ou segmentam o fluxo. Os reagentes são introduzidos no canal por pontos de confluência e a mistura obtida é conduzida a um reator até que a reação esteja completa. As bolhas de ar são eliminadas antes de atingirem o detetor, seguindo-se um ciclo de lavagem do sistema (inserção alternada da amostra com uma solução de lavagem separada por bolhas) para evitar a contaminação das amostras seguintes com resíduos das anteriores [10]. A figura 2.4 representa um esquema geral dos sistemas de análises em fluxo contínuo segmentado.

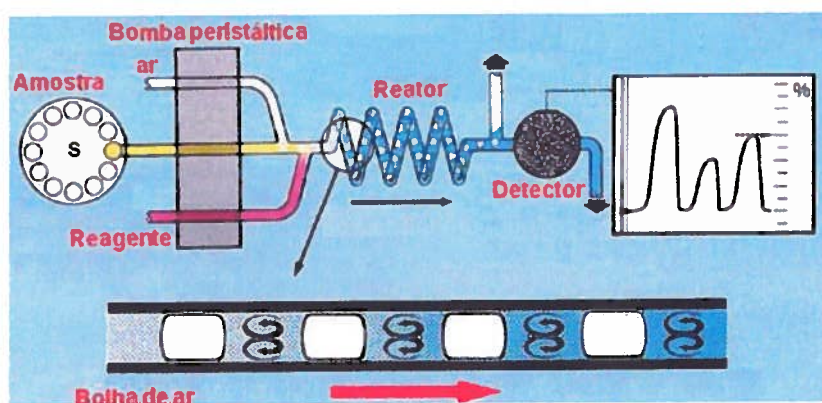


Figura 2.4 : Representação esquemática de análises em fluxo contínuo segmentado por bolhas de ar [11].

Um analisador de fluxo segmentado é normalmente constituído por um amostrador automático, bombas peristálticas, módulos analíticos configurados para cada análise específica,

detetor, sistema de tratamento de dados (interface) e computador com software específico para o tratamento de resultados. A amostra, os reagentes e o ar são inseridos no analisador por intermédio da bomba peristáltica e remetidos para o módulo químico. A introdução de ar implica a formação de um fluxo segmentado que é responsável pela estabilidade do sistema, pois permite a criação de um fluxo turbulento responsável pela homogeneidade na junção dos diversos reagentes à amostra. O fluxo de ar além de minimizar a dispersão permite atingir o equilíbrio físico-químico durante a análise tornando o SFA adequado para reações de cinética lenta. Entretanto, as bolhas de ar são removidas antes de atingirem o detetor. Cada módulo químico está configurado para uma determinada análise que pode incluir as mais variadas técnicas analíticas, como por exemplo: digestão química por temperatura, destilação, digestão ultravioleta, diálise, extração líquido-líquido ou sólido-líquido. No que respeita à deteção, também várias técnicas podem ser aplicadas, destacando-se os fotómetros UV/VIS, absorção atômica por nebulização à chama, FTIR, eletrodo seletivo, quimioluminescência, fluorimetria e densimetria [8]. Na figura 2.5 pode-se observar o sistema completo de um analisador de fluxo segmentado e na figura 2.6 um módulo químico integrante de um analisador de fluxo segmentado [13,14, 15].

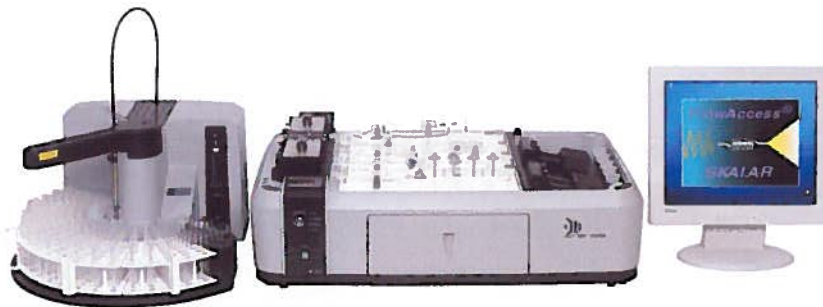


Figura 2.5: Analisador de fluxo segmentado (sistema completo) [8].

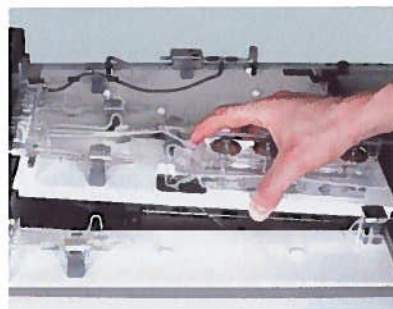


Figura 2.6: Módulo químico integrante de um analisador de fluxo segmentado [8].

## 2.3 - Cianetos

A ocorrência de cianetos, quer sob as formas minerais, quer orgânicas, está associada a processos vitais, devido ao facto de constituírem produtos intermediários do metabolismo. Mas, além disso, estes produtos estão associados à indústria, da qual constituem reagente e emissão frequente. Os compostos mais importantes deste grupo são o ácido cianídrico, os cianetos solúveis em água e os complexos cianometálicos. Os complexos cianometálicos são utilizados (e recuperados) em diversos processos industriais e de mineração, tais como a extração de metais preciosos (ouro e prata), produção de aço, indústria petroquímica, galvanoplastia e na indústria química (fabricação de tintas, plásticos e pesticidas, ...).

Os cianetos presentes nas águas naturais correspondem, em regra, a teores muito baixos (inferiores a 100 µg CN/L). A sua presença resulta de atividades industriais ou agrícolas. O ácido cianídrico dissocia-se na água, dando origem à formação do anião cianeto e do ião hidrogénio. A proporção relativa destas espécies depende do pH, da temperatura e da força iónica, sendo que a toxicidade deste composto deve ser enquadrada no contexto geral da composição química da água e não apenas da substância química específica. Os ferricianetos e os ferrocianetos libertam ácido cianídrico pela ação direta da luz e outros compostos (à base de zinco e cádmio) são completamente dissociados quando em solução diluída. No que respeita aos cianetos de níquel eles apresentam uma estabilidade intermédia.

A toxicidade dos cianetos varia em função do catião associado e da possibilidade de libertação de ácido cianídrico. A toxicidade dos cianetos para o homem atinge o seu máximo no caso do ácido cianídrico, para o qual uma quantidade de 50 a 60 mg pode causar a morte. Os cianetos alcalinos são os mais perigosos porque são os menos estáveis. A maior parte dos alimentos contém apenas quantidades vestigiais de cianetos, sendo a sua perigosidade extremamente reduzida quando estes por efeitos de cozedura ou outro tratamento culinário são submetidos a temperaturas elevadas que levam à sua decomposição. O metabolismo humano normal consegue eliminar os cianetos de forma bastante eficiente, de tal modo que uma ingestão diária de 4,7 mg se pode considerar inofensiva, não dando lugar ao desencadear de processos naturais de desintoxicação. A intoxicação por cianetos traduz-se muito rapidamente pela ocorrência de vertigens, perda de conhecimento, convulsões, cianoses e paragem respiratória.

A eliminação dos cianetos é conseguida por oxidação, recorrendo-se ao dióxido de cloro, ao hipoclorito de sódio, ao cloro gasoso, ao peróxido de hidrogénio, ao ozono ou ao permanganato de potássio. Atendendo à eventual toxicidade dos compostos à base de cianeto a política preventiva na proteção dos mananciais e dos lençóis freáticos, no sentido de evitar a contaminação com este poluente, quando as águas se destinam ao consumo humano [3,16].

### 2.3.1 - Determinação de cianetos por SFA

Os cianetos são um parâmetro de controlo da qualidade da água para consumo humano indicado no decreto-lei 306/2007, de 27 de agosto e a sua análise numa água deve contemplar a soma das espécies livres e complexas (tais como os complexos de ferrocianetos).

A metodologia analítica utiliza a digestão ultravioleta (com  $\lambda > 290$  nm, de modo a evitar a conversão de tiocianato em cianeto) em amostra acidificada a pH inferior a 3,8 para a degradação dos complexos férricos e ferrosos de cianeto por forma a convertê-lo o à sua forma livre (HCN). A amostra digerida é destilada em linha à temperatura de 125 °C e os cianetos (HCN) recolhidos numa corrente de hidróxido de sódio. Os cianetos são determinados por fotometria, baseando-se a reação colorimétrica na reação do HCN com a cloramina T, que origina a formação de CNCl. Este reage com o ácido piridino-4-carbónico e com o ácido 1,3-dimetilbarbitúrico originando um composto amarelo pálido que é lido ao comprimento de onda de 600 nm [13, 14].

## 2.4 - Validação de métodos internos

Define-se método interno como todo o método de ensaio não normalizado, método concebido ou desenvolvido pelo próprio laboratório, método normalizado utilizado fora do âmbito de utilização previsto e extensões ou modificações a métodos normalizados [17, 18].

Sempre que um laboratório recorre à utilização de métodos internos tem que instruir um processo da sua validação, devendo confirmar através de exame e apresentação de evidência objetiva que os requisitos específicos relativos a uma dada utilização pretendida são satisfeitos. Para satisfazer as necessidades de uma dada aplicação ou campo de aplicação a validação deve ser tão exaustiva quanto necessária [18]. Este processo deve ser adaptado caso a caso, sendo progressivamente mais exigente nas seguintes situações [17, 18]:

- 1) Uma modificação menor da técnica, do equipamento ou do tipo de produto a ensaiar relativamente a uma norma (ou documento normativo) existente; pressupõem-se, que neste caso, as alterações não levantam dúvidas sobre a equivalência técnica de resultados;
- 2) Uma modificação maior da técnica e/ou equipamento e/ou tipo de produto a ensaiar relativamente a uma norma (ou documento normativo) existente (neste caso, as alterações originam dúvidas sobre a equivalência técnica de resultados);
- 3) Método baseado em técnicas de ensaio/calibração ou medição conhecidas, cuja aplicação ao ensaio pretendida venha descrita em literatura científica, não existindo norma de ensaio correspondente;
- 4) Método baseado em técnica de ensaio conhecida, mas cuja aplicação ao ensaio pretendido não venha descrita em literatura científica;

- 5) Método baseado em técnicas (ou princípios) de ensaio inovadoras, não descritas na literatura científica.

Em laboratórios de ensaio as situações mais comuns são as três primeiras, sendo as duas últimas mais frequentes em laboratórios de investigação científica. Após a avaliação do grau de exigibilidade necessário terá que se realizar o estudo de validação do método interno, que passa pela especificação dos requisitos e a determinação das características do método. Para efetuar a validação do método pode ser necessário e conveniente realizar alguns (ou todos) dos seguintes estudos [15]:

**1 - Avaliação indireta, por evidência das suas características:**

- Estudo da representatividade do método, ou seja, verificar que as características determinadas correspondem ao objetivo do ensaio;
- Estudo dos princípios (fundamentos) teóricos do método para evidenciar a sua base científica;
- Estudos de interferências e fontes de erro para delinear a sua aplicabilidade e dominar a sua execução;
- Estudos de otimização das condições operatórias e/ou robustez do método para permitir uma otimização e harmonização da sua execução;
- Estudo dos parâmetros característicos do método (por exemplo: campo de aplicação, seletividade/especificidade, sensibilidade, gama de trabalho, exatidão, precisão, limiares analíticos, estimativa da incerteza, etc.), para conhecer a qualidade dos seus resultados.

**2 - Avaliação direta, por comparação com referências aceites:**

- Comparação com métodos normalizados ou de referência;
- Comparação com padrões ou materiais de referência certificados;
- Comparações interlaboratoriais.

No que se refere ao método interno para a determinação de cianetos totais em águas para consumo humano, a avaliação indireta não precisa de ser exaustiva, pois trata-se de um método interno baseado numa norma internacional (a norma ISO 14403:2002 - Water quality: determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis) e num documento elaborado pelo fabricante do equipamento (SKALAR). Desta forma apenas se torna necessário a determinação dos parâmetros característicos do método, confirmar a sua exatidão, a sua reprodutibilidade e a sua confrontação com as indicações legais constantes no decreto-lei 306/2007, de 27 de agosto.

## 2.4.1 - Avaliação indireta

A avaliação indireta consiste na determinação dos parâmetros característicos do método analítico.

### 2.4.1.1 - Especificidade/Seletividade

Embora as opiniões não sejam unânimes, a especificidade é geralmente considerada como 100% da seletividade [19]. A especificidade/seletividade é a capacidade que um método analítico apresenta para medir quantitativamente a grandeza de um determinado analito, com a garantia de que o sinal medido provém somente da sua presença na amostra, independentemente da complexidade da mesma [17,19,20]. Desta forma, é fundamental averiguar a possível interferência de outras substâncias eventualmente presentes na amostra por forma a garantir a confirmação da identidade do analito. A avaliação das interferências poderá ser efetuada através da utilização de testes de recuperação, utilizando uma série de amostras com a mesma matriz, em que apenas varia a concentração do analito em proporções bem conhecidas e ao longo de toda a gama de trabalho. Um método analítico pode ser considerado aplicável (específico e seletivo) quando na prática, e após a realização de testes de recuperação, se verificar que as percentagens de recuperação são próximas de 100 % [17]. A percentagem de recuperação define-se como a fração de analito adicionada a uma amostra antes da sua análise [19] e é determinada a partir da expressão 2.1:

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

O êxito das percentagens de recuperação depende do tipo de metodologia praticada, isto é, se para alguns métodos se podem admitir intervalos de recuperação mais alargados, devido às suas características próprias, para outros não poderão ser tolerados grandes intervalos. Cabe ao laboratório definir critérios de aceitação relativos às percentagens de recuperação conseguidas, baseadas em dados e factos credíveis [17].

### 2.4.1.2 - Quantificação

Em análise química define-se quantificação pela capacidade de determinar a quantidade de um determinado analito. A quantificação é o processo chave da análise química e tem que ser devidamente validado. Para qualquer método de análise quantitativo é necessário determinar a gama de concentração de analito em que ele pode ser aplicado. A quantificação pode ser direta (equipamentos de leitura direta) ou pode ser necessário o recurso a técnicas de calibração analítica. A sua validação passa pela definição e estudo da gama de trabalho, como também pelo cálculo e verificação experimental dos limiares analíticos, nomeadamente os limites de deteção e quantificação.

### 2.4.1.3 - Calibração analítica

A calibração analítica é definida como toda a calibração efetuada recorrendo a padrões químicos (e/ou materiais de referencia) por intermédio de uma reta (ou curva) de calibração [21]. A calibração indica um processo pelo qual a resposta de um sistema de medida se relaciona com uma concentração ou quantidade de uma substância conhecida [17]. No caso de métodos instrumentais de análise os tipos de calibração analítica usualmente aplicados são reta/curva de calibração e a adição de padrão. Cada uma destas opções é a mais adequada para diferentes casos concretos pelo que o laboratório deverá definir os critérios de escolha e aplicabilidade. Uma vez definido o método, deverão estabelecer-se critérios para aceitar as calibrações obtidas (linearidade, tipo de ajuste polinomial e coeficiente de correlação) [21].

No caso da curva de calibração é comum a utilização da família de normas ISO 8466 como referência, designadamente para efetuar regressões lineares (e não lineares) pelo método dos mínimos quadrados. No método dos mínimos quadráticos pressupõe-se que os erros associados aos valores do eixo x são desprezíveis face ao eixo y (o que implica a colocação de unidades de concentração no eixo x e do sinal no eixo y). Outro pressuposto deste modelo é que os erros seguem uma distribuição normal e existe homogeneidade de variâncias ao longo da curva de calibração [17, 22, 23].

### Gama de trabalho

A gama de trabalho corresponde ao intervalo de concentração entre um valor mínimo e máximo onde se podem quantificar as amostras com total segurança, dependendo a sua escolha de vários fatores, tais como a magnitude do analito a determinar e a sensibilidade das técnicas e equipamentos a utilizar.

No caso de métodos que não envolvam o traçado de curva de calibração, a gama de trabalho deverá ser definida previamente e poderá ser função de fatores intrínsecos ao método analítico utilizado, dos quais se destacam a quantidade de amostra e a boa visualização dos pontos de viragem e volumes gastos no caso da volumetria. Quando os métodos envolvem o traçado de curvas de calibração, esta pode ser avaliada pelo teste de homogeneidade de variâncias [17]. Este teste consiste na realização de um teste F, que visa comparar as variâncias de dez medições dos primeiro e último padrões de calibração. Desta forma simples, assume-se, ou não, a homogeneidade de variâncias ao longo de toda a gama de calibração. A gama de trabalho apenas é validada quando há homogeneidade de variâncias [22].

### Linearidade

A forma mais simples de aferir a linearidade de um conjunto de pontos experimentais é pela análise da sua representação gráfica e do coeficiente de correlação. No entanto, em análise química é importante a avaliação e confirmação de que os pontos experimentais se ajustam à função que se pretende utilizar para a interpolação dos dados analíticos. Desta forma, de acordo com o teste estatístico indicado na norma ISO 8466-1, a linearidade não é

mais do que a verificação do enquadramento dos pontos experimentais num polinómio de primeira ordem (linear) quando comparado com um polinómio de segunda ordem (não linear). Este teste estatístico baseia-se num teste F, onde se vão comparar a diferença de variâncias padrão dos polinómios de primeira e segunda ordem com a variância padrão do polinómio de segunda ordem. Desta forma, a partir de um conjunto de pares ordenados, calcula-se a função de calibração linear e os respetivos desvios-padrão residuais das funções de calibração linear e não linear, respetivamente:  $S_{y/x}$  e  $S_{y2}$  [17, 22, 23]:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2}{N-2}} \quad (2.2)$$

$$S_{y2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-3}} \quad (2.3)$$

onde:

$\hat{y}_i = a + bx_i + cx_i^2$ ; é a variável de resposta para o padrão de concentração  $x_i$  calculado a partir da função de calibração;

$x_i$  = concentração do padrão de trabalho  $i$ ;

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

$N$  = é o número de padrões de calibração [22, 23].

A diferença de variâncias padrão dos polinómios de primeira e segunda ordem, denominada por  $DS^2$  é determinada através da expressão 2.4:

$$DS^2 = (N - 2)S_{y/x}^2 - (N - 3)S_{y2}^2 \quad (2.4)$$

O teste F é então calculado da seguinte forma:

$$PG = \frac{DS^2}{S_{y2}^2} \quad (2.5)$$

O valor de teste, PG, é comparado com o tabelado para a distribuição F unicaudal de Snedecor/Fischer para uma probabilidade de 99%:

$PG \leq F$ , a função de calibração é linear;

$PG > F$ , a função de calibração é não linear;

No caso da calibração analítica originar uma função não linear, deve-se avaliar a possibilidade de reduzir a gama de trabalho. Caso se justifique, pode-se optar por o

ajustamento a uma função polinomial de segunda ordem, conforme descrito na norma ISO 8466-2 [22, 23].

## Sensibilidade

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

$$\text{Sensibilidade} = \frac{\Delta L}{\Delta C} \quad (2.6)$$

Matematicamente, a sensibilidade define-se como a derivada de primeira ordem da curva de calibração nessa zona de calibração. Esta característica avalia a capacidade de um método ou equipamento para distinguir pequenas diferenças de concentração de um analito. No caso de uma calibração analítica linear, a sensibilidade corresponde ao declive e é constante ao longo de toda a gama de trabalho. A sensibilidade é um parâmetro que nos pode dar informação respeitante a:

- Comportamento de um método de análise ao longo do tempo;
- Comparação de sensibilidades por vários métodos (baseados em modelos lineares) para o mesmo analito;
- Comparação da sensibilidade para vários analitos [17, 19].

## Limiars analíticos

Os limiars analíticos correspondem aos limites de deteção e quantificação de um método analítico e de acordo com o IPAC devem ser entendidos conforme recomendado pelo “Orange Book” da IUPAC:

**Limite de deteção (LD):** corresponde ao início do intervalo em que é possível distinguir com uma determinada confiança estatística (normalmente 95%), o sinal do branco do sinal da amostra e como tal indicar se o analito em questão está ausente ou presente [21].

**Limite de quantificação (LQ):** corresponde ao início da gama em que o coeficiente de variação do sinal e o erro relativo se reduziram a valores razoáveis (cerca de 10%) para se poder efetuar uma avaliação quantitativa [21].

O intervalo entre o LD e o LQ deve ser entendido como uma zona de deteção semi-quantitativa e não quantitativa, pelo que não se devem reportar valores numéricos neste intervalo. O LQ deve usar-se como o início da zona em que se reportam os valores numéricos [21].

Em termos de metodologia de cálculo, são várias as formas de quantificar os limiars analíticos, dependendo da utilização da razão sinal/ruído instrumental, de brancos ou de

padrões vestigiais para o seu cálculo, como também o seu cálculo por intermédio da estatística de mínimos quadráticos [21, 24, 25]:

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

$$LD = \frac{y_0 + 3,3S_{y_0}}{declive} \quad (2.7)$$

$$LQ = \frac{y_0 + 10S_{y_0}}{declive} \quad (2.8)$$

onde  $y_0$  é o valor médio do sinal (ruído) e  $S_{y_0}$  é o desvio padrão do sinal (ruído) [20].

- b) Determinação experimental a partir de brancos (i) ou padrões de concentração vestigial (ii) do analito a determinar. Os brancos ou os padrões vestigiais devem ser independentes (analisados em dias diferentes, por diversos operadores e condições de rotina diferentes) [21, 24, 25].

- i) Determinação experimental a partir de brancos:

$$LD = x_0 + 3,3S_{y_0} \quad (2.9)$$

$$LQ = x_0 + 10S_{y_0} \quad (2.10)$$

Onde  $x_0$  é o valor médio do branco e  $S_{y_0}$  é o desvio padrão do sinal do branco [21].

- ii) Determinação experimental a partir de padrões vestigiais:

$$LD = 3,3S_{y_0} \quad (2.11)$$

$$LQ = 10S_{y_0} \quad (2.12)$$

Onde  $S_{y_0}$  é o desvio padrão da série de padrões vestigiais [24, 25].

- c) Teoricamente, por intermédio da estatística de mínimos quadráticos [24, 25]:

$$LD = \frac{3,3S_{y/x}}{declive} \quad (2.13)$$

$$LQ = \frac{10S_{y/x}}{declive} \quad (2.14)$$

onde  $S_{y/x}$  é o desvio padrão residual da calibração analítica linear.

Os limiares analíticos são sempre ferentes à variável medida, pelo que terão que se ter em conta as diluições efetuadas na amostra. O LQ deve ser sempre verificado experimentalmente. Normalmente o coeficiente de variação e o erro relativo médio são na ordem dos 10%, podendo estes valores variar (e ser superiores a 10%) conforme as metodologias analíticas e os parâmetros a determinar (análises de vestígios e microelementos). Os limiares analíticos dependem de vários fatores que variam com o tempo (operadores, contaminações, matriz da amostra, equipamento, ...). Desta forma, eles devem ser reavaliados periodicamente ou sempre que se justifique. Como precaução, o laboratório deve adotar o uso de um valor de LQ majorado por excesso, que usualmente costuma ser o primeiro padrão da calibração analítica [21].

#### 2.4.1.4 - Precisão

A precisão é uma característica que permite avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes em amostras ou padrões, em condições específicas definidas. É de salientar que o recurso a amostras é mais realista, pois minimiza efeitos de matriz. Geralmente a precisão varia com a gama de concentrações [17].

Matematicamente, quando se fala em precisão associa-se sempre o desvio padrão como medida de dispersão, no entanto convém referir a importância do coeficiente de variação (CV), ou desvio padrão relativo, que nos informa acerca da dispersão em torno do valor medido:

$$CV (\%) = \frac{\text{desvio padrão}}{\text{média}} \times 100 \% \quad (2.15)$$

Dependendo das condições específicas definidas para o ensaio de precisão, pode-se avaliar esta dispersão em condições de repetibilidade, precisão intermédia ou de reprodutibilidade [17, 19, 26].

- a) Repetibilidade: exprime a precisão de um método de ensaio efetuado em condições idênticas, isto é, refere-se a ensaios efetuados sobre uma mesma amostra ou padrão, em condições tão estáveis quanto possível, tais como: o mesmo analista, o mesmo laboratório, o mesmo equipamento, o mesmo tipo de reagentes e em curtos intervalos de tempo [17, 26].
- b) Reprodutibilidade: refere-se à precisão de um método efetuado em condições de ensaios diferentes, utilizando o mesmo método de ensaio, sob a mesma amostra, fazendo variar-se as condições de medição como: diferentes laboratórios, diferentes operadores, diferentes equipamentos, períodos de tempo diferentes e em diversas

condições operacionais. A melhor forma de avaliar a reprodutibilidade de um método é recorrer a ensaios de comparação interlaboratorial. Desta forma, a mesma amostra é analisada por diversos laboratórios, recorrendo a condições ambientais e instrumentais diversas [17].

- c) **Precisão Intermédia:** refere-se à precisão avaliada sobre a mesma amostra, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes, mas definindo exatamente quais as condições a variar, como: diferentes analistas, diferentes equipamentos, diferentes épocas. Esta medida de precisão é reconhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados de um laboratório e é a que traduz a sua realidade diária [17, 27].

#### 2.4.1.5 - Exatidão

A exatidão é uma característica que permite avaliar a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceite como convencionalmente verdadeiro [17, 19, 26]. A sua importância é vital visto ser o indicativo da veracidade do resultado obtido.

Matematicamente, quando se fala em exatidão associa-se sempre uma medida denominada como erro relativo (ER), que se traduz através da expressão 2.16:

$$ER (\%) = \frac{|Valor\ Verdadeiro - Valor\ Experimental|}{Valor\ Verdadeiro} \times 100 \% \quad (2.16)$$

#### 2.4.2 - Avaliação direta

A avaliação indireta consiste na determinação da exatidão tendo por base a utilização de referências inequívocas totalmente rastreáveis, nomeadamente ensaios de comparação interlaboratorial, utilização de materiais de referência certificados ou cruzamento com métodos de referência (comparação de métodos) [17, 19].

##### 2.4.2.1 - Materiais de referência certificados

Os materiais de referência certificados (MRC) estabelecem a rastreabilidade das medições químicas no atual estado de arte e permitem controlar a exatidão do ensaio, constituindo assim uma excelente ferramenta no controlo externo de qualidade de uma análise química tanto na fase de validação/implementação como na fase analítica de rotina quotidiana. Um MRC apresenta sempre uma concentração e uma incerteza associada e a sua aquisição deve ser sempre feita a entidades de reconhecida credibilidade, tais como o Institute for Reference Materials and Measurements e o National Institute for Standards and Technology [15, 17]. O uso correto dos MRC consiste na sua análise para avaliar o desempenho do laboratório. O valor obtido na análise de um MRC deve ser comparado com o valor certificado, determinando-se o erro e exatidão da análise. Quando o valor não se encontrar dentro do

intervalo de incerteza associado, o laboratório deve procurar as causas desse desvio e tentar eliminá-las ou aceitá-las. Conforme o rigor para aceitação dos resultados de um MRC o laboratório pode definir outros critérios menos restritivos que a incerteza associada, tais como o erro relativo ou testes de hipótese (teste t).

#### 2.4.2.2 - Ensaios de comparação interlaboratorial

Como o próprio nome indica, um ensaio de comparação interlaboratorial consiste na realização de um ensaio sobre a mesma amostra por diferentes laboratórios. Existem diferentes tipos de ensaios interlaboratoriais consoante os objetivos a que se destinam, realçando-se os ensaios de aptidão e os de normalização. Os ensaios de aptidão destinam-se a avaliar o desempenho dos laboratórios participantes, podendo estes utilizar qualquer método de ensaio. Os ensaios e normalização destinam-se a estudar as características de um método de ensaio, nomeadamente a sua reprodutibilidade e repetibilidade [17].

A avaliação de desempenho dos laboratórios participantes é usualmente realizada através do cálculo de um z-score. Este parâmetro é calculado pela entidade organizadora e geralmente é aplicada a seguinte expressão:

$$z = \frac{\text{Valor Laboratório} - \text{Valor de Referência}}{S} \quad (2.17)$$

Onde S é uma medida de desvio que pode ser um desvio padrão, uma incerteza ou qualquer outro critério estipulado pela entidade organizadora. O valor do z-score é enquadrado numa escala, normalmente entre -3 e +3, sendo satisfatório os valores nela enquadrados [17].

#### 2.4.2.3 - Comparação de métodos de ensaio

O cruzamento de resultados, sob a mesma amostra ou padrões, obtidos pelo método a validar com um método considerado como de referência consiste numa ferramenta impar na validação da exatidão de um método analítico. Na prática, quando um laboratório de ensaio pretende realizar comparação de métodos, cruza o método a validar com um método acreditado que já tenha demonstrado rastreabilidade interlaboratorial. Para realizar esta comparação podem ser utilizadas várias ferramentas estatísticas, das quais se destacam testes de hipóteses (teste t das médias e teste t-emparelhado) e o teste de regressão linear [17].

#### Teste t das médias

Esta ferramenta estatística é utilizada quando se pretende comparar dois métodos através da realização de ensaios sobre uma mesma amostra. Com este teste conclui-se que os resultados provenientes dos dois métodos não apresentam desvios significativos se o  $t_{\text{exp}}$  (determinado experimentalmente) for menor ou igual ao  $t_{\text{tab}}$  (valor tabelado), para um determinado nível de confiança.

Este teste pressupõe uma análise de variâncias prévia (teste F), de modo a verificar se existem diferenças significativas entre as variâncias dos resultados obtidos pelos dois métodos. Caso se verifique que não existem diferenças significativas entre as variância ( $F_{\text{exp}} < F_{\text{tab}}$ ), o  $t_{\text{exp}}$  pode ser determinado através da expressão 2.18:

$$t_{\text{exp}} = \frac{|X_{m1} - X_{m2}|}{S \times \sqrt{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}} \quad (2.18)$$

onde  $X_{m1}$  e  $X_{m2}$  representam os valores médios dos resultados obtidos, respetivamente pelo método normalizado e pelo método proposto;  $n_1$  e  $n_2$  representam o número de amostras ensaiadas pelos métodos em questão.  $S$  representa o desvio padrão que é dado pela expressão 2.19:

$$S^2 = \frac{\{(n_1 - 1) \times S_1^2 + (n_2 - 1) \times S_2^2\}}{GL} \quad (2.19)$$

$S_1^2$  e  $S_2^2$  representam, respetivamente as variâncias obtidas para o método normalizado e para o método proposto.  $GL$  representa os graus de liberdade que são dados por:  $GL = n_1 + n_2 - 2$ . Caso se verifique que existem diferenças significativas entre as variância ( $F_{\text{exp}} > F_{\text{tab}}$ ), o  $t_{\text{exp}}$  pode ser determinado através da expressão 2.20:

$$t_{\text{exp}} = \frac{|X_{m1} - X_{m2}|}{\sqrt{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)}} \quad (2.20)$$

sendo o número de graus de liberdade dado pela expressão 2.21:

$$GL = \left\{ \frac{\left[ \left( \frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2} \right)^2 \right]}{\left[ \left( \frac{S_1^2}{n_1} \right)^2 \right] + \left[ \left( \frac{S_2^2}{n_2} \right)^2 \right]} \right\} - 2 \quad (2.21)$$

Desta forma ,avalia-se a exatidão das metodologias (erros sistemáticos), como também a concordância entre os resultados obtidos por dois métodos de ensaio aplicados sobre uma mesma amostra ou num conjunto de amostras iguais [17, 28].

### Teste t-emparelhado

Este teste aplica-se quando se pretende comparar dois métodos sobre amostras iguais ou similares na mesma gama de concentração, pois assenta no pressuposto que quaisquer erros aleatórios e/ou sistemáticos são independentes da concentração. Este método baseia-se nas diferenças obtidas pela amostra analisada pelos dois métodos e tal como no método anterior pressupõe a comparação entre o  $t_{exp}$  e um valor de  $t_{tab}$ . Com este teste conclui-se que os resultados provenientes dos dois métodos não apresentam desvios significativos se o  $t_{exp}$  for menor ou igual ao  $t_{tab}$ , para um determinado nível de confiança [17, 28].

Na prática são recolhidos os resultados dos ensaios obtidos pelos dois métodos e após calculadas as diferenças entre os resultados emparelhados, calcula-se a média aritmética destas diferenças e calcula-se o  $t_{exp}$  através da expressão 2.22:

$$t_{exp} = \frac{\text{Média aritmética das diferenças}}{\text{Desvio padrão associado à média das diferenças}} \times \sqrt{N} \quad (2.22)$$

N representa o número de amostras ensaiadas e este valor é comparado com o valor tabelado para N-1 graus de liberdade para um determinado nível de confiança [17, 28].

### Teste da regressão linear

Esta técnica é mais robusta que os testes anteriores e permite uma comparação de métodos numa gama de concentração mais alargada. Desta forma, os resultados obtidos pelo método de referência são colocados no eixo dos x e os do método a validar no eixo dos y. Ao aplicar aos valores uma linha de regressão linear obtém-se:

$$(\text{método a validar}) = (\text{método de referência}) \times b + a \quad (2.23)$$

O fundamento tem por base provar a ideia que os resultados obtidos por os dois métodos são iguais, considerando-se que os dois métodos não apresentam desvios sistemáticos. Esta situação ocorre se  $a = 0$  e  $b = 1$ . Para tal, o intervalo de confiança da ordenada na origem e do declive deverão conter, respetivamente, os valores 0 e 1 [17, 28].

*Capítulo 3*  
*Parte Experimental*

---



## 3.1 - Equipamento

### • Analisador de fluxo segmentado

A determinação de cianetos totais foi realizada num analisador de fluxo segmentado de marca SKALAR e modelo SAN<sup>PLUS</sup> composto pelos seguintes elementos (todos da marca SKALAR):

- Amostrador automático, modelo 1050;
- Destilador;
- Lâmpada de UV;
- Bombas peristálticas;
- Reator térmico;
- Interface;
- Fotómetro equipado com filtro de 600 nm.

### • Desionizador para produção de água de grau 1

A água desionizada utilizada para a preparação de todos os reagentes e soluções padrão desta técnica analítica é água de grau 1. Esta água apresenta uma qualidade ímpar, visto não apresentar praticamente iões dissolvidos ou no estado coloidal nem matéria orgânica. Esta água é caracterizada por apresentar uma resistividade inferior a 18 MΩ.cm. A água de grau 1 foi produzida recorrendo a desionizadores de marca MILLIPORE, nomeadamente os modelos ELIX 10 e SENTIX A1 acoplados em série.

### • Banho Ultrassons Branson 3510

O banho de ultrassons é utilizado para desgaseificar os reagentes e as soluções padrão de trabalho.

## 3.2 - Material de laboratório

Todo o material volumétrico utilizado para a realização do ensaio de cianetos totais era de vidro borossilicatado com classes de exatidão A e AS. O material utilizado para preparação das soluções padrões, reagentes e amostras foi o seguinte:

- Balões volumétricos de diferentes capacidades;
- Pipetas volumétricas de diferentes capacidades;
- Material corrente de laboratório.

### 3.3 - Reagentes

A qualidade dos reagentes é muito importante em análise química. A pureza dos reagentes é algo fundamental em técnicas analíticas capazes de atingir limiares analíticos muito baixos, como são os métodos para determinação de analitos em águas para consumo humano, que são sujeitos a limites de quantificação muito baixos e a elevada precisão ao longo de toda a gama de trabalho. Desta forma, todos os reagentes utilizados apresentam um grau de pureza muito elevado.

Os reagentes utilizados para a determinação de cianetos totais em água para consumo humano pela técnica de fluxo segmentado baseiam-se na instrução de trabalho “Skalar Methods: Cyanide; category number 1295 - issue 102202/ER99222234” e são os seguintes:

- Solução de NaOH 10 M

Dissolver 400 g de NaOH em cerca de 600 mL de água de grau 1 e esperar que a solução atinja a temperatura ambiente. Num balão volumétrico de 1000 mL diluir com água de grau 1 e aferir até à marca.

- Solução de NaOH 2,5 M

Pipetar 250 mL da solução NaOH 10 M para um balão volumétrico de 1000 mL e aferir até à marca com água de grau 1.

- Solução de NaOH 0,1 M - (receção do destilado)

Dissolver 4,0 g de NaOH num balão volumétrico de 1000 mL e aferir até à marca com água de grau 1. Pode-se também pipetar 10 mL da solução NaOH 10 M e diluir com água de grau 1 num balão volumétrico de 1000 mL.

- Solução de NaOH de 1600 mg/L - (preparação dos padrões de trabalho de CN)

Dissolver 1,6 g de NaOH a cerca de 500 mL de água de grau 1. Num balão volumétrico de 1000 mL diluir com água de grau 1 e aferir até à marca.

- Reagente de destilação

Dissolver 50 g de ácido cítrico em cerca de 700 mL de água de grau 1. Adicionar 240 mL da solução NaOH 2,5 M. Verificar o pH da solução, se necessário ajustar a pH 3,8 com HCl 1 M ou NaOH 1 M. Num balão volumétrico de 1000 mL diluir com água de grau 1 e aferir até à marca. Esta solução é válida por 3 meses e deve ser preservada a 4 °C.

- Solução Tampão pH = 5,2

Dissolver 2,3 g de NaOH em cerca de 500 mL de água de grau 1 e adicionar 20,5 g de hidrogenoftalato de potássio. Adicionar 250 mL de água de grau 1 e se necessário ajustar o pH a

5,2 com HCl 1 M ou NaOH 1 M. Num balão volumétrico de 1000 mL diluir com água de grau 1 e aferir até à marca. Adicionar cerca de 1mL de Brij 35 a 30%.

Esta solução é válida por 3 meses, deve ser armazenada num frasco escuro e preservada a 4 °C.

- Solução de Cloramina-T

Dissolver 2,0 g de cloramina-T num balão volumétrico de 1000 mL e aferir com água de grau 1.

Esta solução é válida por 3 meses, deve ser armazenada num frasco escuro e preservada a 4 °C.

- Reagente Cor

Dissolver 7,0 g de NaOH em cerca de 500 mL de água de grau 1 e adicionar 16,8 g de ácido 1,3-dimetilbarbitúrico e 13,6 g de ácido 4-piridinocarbónico. Adicionar 250 mL de água de grau 1 e se necessário ajustar o pH a 5,2 com HCl 1 M ou NaOH 1 M. Num balão volumétrico de 1000 mL diluir com água de grau 1 e aferir até à marca. Misturar intensivamente esta solução com um agitador magnético durante 1 hora à temperatura de 30 °C. Filtrar a solução com um filtro de pregas.

Esta solução é válida por 3 meses e deve ser armazenada num frasco escuro e preservada a 4°C.

- Indicador Rhodanine

Pesar 0,02 g de p-dimetilaminibenzilideno e diluir a 100 mL com acetona.

- Solução de nitrato de prata 0,01 M

Dissolver 1,6987g de AgNO<sub>3</sub> em água desionizada de grau 1 e diluir para 1000 mL. Guardar em frasco escuro.

- Carbonato de chumbo (PbCO<sub>3</sub>)

- Ácido sulfâmico

- Solução Stock da calibração de Cianetos (1000 mg CN/L)

Solução comercial, ou preparar da seguinte forma: dissolver 0,25 g de cianeto de potássio na solução NaOH de 1600 mg/L e perfazer o volume a 100 mL.

A solução é válida por 1 mês, deve ser armazenada num frasco de plástico e deve ser guardada a 4 °C.

- Solução Stock Intermédia I da calibração de Cianetos (10 mg CN/L)

Pipetar 1 mL da solução stock 1000 mg CN/L para um balão volumétrico de 100 mL e aferir até à marca com solução NaOH de 1600 mg/L.

Esta solução deve ser preparada diariamente.

- Solução Stock Intermédia II da calibração de Cianetos (500 µg CN/L)

Pipetar 5 mL da solução 10 mg CN/L para um balão volumétrico de 100 mL e aferir até à marca com solução NaOH de 1600 mg/L.

Esta solução deve ser preparada diariamente.

- Solução Stock PC de Cianetos (1000 mg CN/L)

Solução comercial, ou preparar da seguinte forma: dissolver 0,25 g de cianeto de potássio na solução NaOH de 1600 mg/L e perfazer o volume a 100 mL.

A solução é válida por 1 mês, deve ser armazenada num frasco de plástico a 4 °C.

**NOTA:** O reagente utilizado na preparação desta solução deve ser de fonte diferente (marca e/ou lote) do utilizado na preparação da solução stock da calibração.

- Solução PC Intermédia I de Cianetos (10 mg CN/L)

Pipetar 1 mL da solução stock PC de 1000 mg CN/L para um balão volumétrico de 100 mL e aferir até à marca com a solução NaOH de 1600 mg/L.

Esta solução deve ser preparada diariamente.

- Solução PC Intermédia II de Cianetos (500 µg CN/L)

Pipetar 2,5 mL da solução PC de 10 mg CN/L para um balão volumétrico de 50 mL e aferir até à marca com a solução NaOH de 1600 mg/L.

Esta solução deve ser preparada diariamente.

- Solução padrão de  $K_3(Fe(CN)_6)$  (100 mg CN/L)

Dissolver 211,9 mg de hexacianoferrato de potássio na solução NaOH de 1600 mg/L e perfazer o volume a 1000 mL.

A solução é válida por 1 mês, deve ser armazenada num frasco de plástico a 4 °C.

- Solução padrão de  $K_3(Fe(CN)_6)$  (500 µg CN/L)

Pipetar 0,5 mL da solução  $K_3(Fe(CN)_6)$  de 100 mg CN/L para um balão volumétrico de 100 mL e aferir até à marca com a solução NaOH de 1600 mg/L.

Esta solução deve ser preparada diariamente.

- Solução padrão de KSCN (100 mg CN/L)

Dissolver 373,5 mg de tiocianato de potássio na solução de NaOH de 1600 mg/L e perfazer o volume a 1000 mL.

A solução é válida por 1 mês, deve ser armazenada num frasco de plástico a 4 °C.

- Solução padrão de KSCN (500 µg CN/L)

Pipetar 0,5 mL da solução KSCN de 100 mg CN/L para um balão volumétrico de 100 mL e aferir até à marca com a solução NaOH de 1600 mg/L.

Esta solução deve ser preparada diariamente.

## 3.4 - Análise quantitativa por fluxo segmentado

### 3.4.1 - Amostragem

A recolha de amostras para a análise de cianetos em água para consumo humano foi realizada de acordo com o estipulado na recomendação ERSAR 03/2010 - “Procedimento para a colheita de amostras de água para consumo humano em sistemas de abastecimento” e pela norma de ensaio ISO 5665-6:2006 - “Guidance on sampling of drinking water from treatment works and piped distribution systems”. No que respeita à sua preservação, ela é realizada com a adição de NaOH 10 M até à obtenção de um valor de pH superior a 12, após o que as amostras são refrigeradas a 4 °C, sendo o prazo máximo de análise de 15 dias após a sua colheita. As amostras devem ser processadas à temperatura ambiente.

### 3.4.2 - Interferências

As interferências a que este método está sujeito devem-se principalmente à presença de nitratos, nitritos, sulfuretos e ácidos gordos nas amostras. O procedimento a efetuar no caso da sua deteção na amostra é:

- Se a amostra apresentar um teor de nitratos ou nitritos entre 50 a 100 mg/L, adicionar à amostra 2 g de ácido sulfâmico por litro de amostra;
- Se a amostra tiver sulfuretos, devem-se eliminar do seguinte modo: adicionar  $\text{PbCO}_3$  em pó à amostra preservada a  $\text{pH} \geq 12$  para precipitar os sulfuretos como  $\text{PbS}$ . Filtrar a solução de absorção antes de se colocarem as amostras no auto analisador;
- Se a amostra tiver ácidos gordos (exemplo: óleos e gorduras ou hidrocarbonetos totais), estes devem ser eliminados porque durante a destilação vão ocorrer reações de saponificação. Antes da preservação com NaOH, colocar 500 mL de amostra numa ampola de decantação e adicionar solução de ácido acético até que o pH da amostra se encontre entre 6 e 7. Adicionar 50 mL de hexano, agitar 1 minuto e deixar separar as fases. Desprezar a camada superior do hexano. Preservar a amostra (camada inferior) a  $\text{pH} \geq 12$  com NaOH 10 M.

### 3.4.3 - Configuração instrumental da química dos cianetos totais

A figura 3.1 ilustra o esquema instrumental necessário para a determinação de cianetos totais e a figura 3.2 a etapa de pré diluição sofrida pela amostra e padrões, necessária para a obtenção da gama de trabalho desejada.

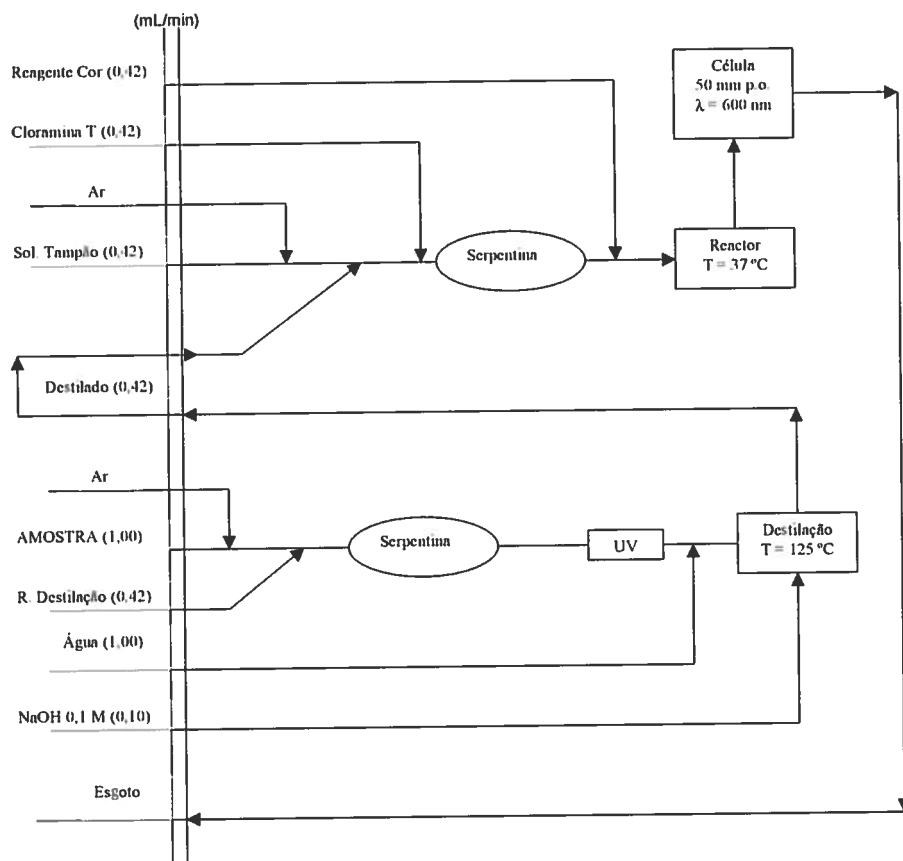


Figura 3.1: Esquema analítico para a determinação de cianetos totais.

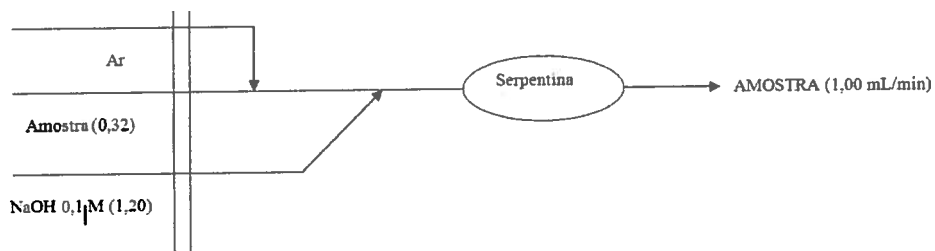


Figura 3.2: Esquema analítico da etapa de pré diluição antes da entrada da amostra na química dos cianetos totais.

### 3.4.4 - Gama de trabalho

A gama de trabalho para a determinação de cianetos totais em água para consumo humano abrange as concentrações de 15 a 500 µg CN/L. A calibração analítica é obtida pela interpolação linear de sete padrões de trabalho e do branco. Os padrões de trabalho são preparados a partir da solução intermédia II da calibração de cianetos (500 µg CN/L) de acordo com o indicado na tabela 3.1e são aferidos com a solução NaOH de 1600 mg/L.

Tabela 3.1: Preparação das soluções padrão de trabalho para a calibração analítica dos cianetos totais.

<i>[Solução Padrão]</i> <i>(<math>\mu\text{g CN/L}</math>)</i>	<i>Vol. Solução Padrão</i> <i>de 500 <math>\mu\text{g CN/L}</math></i> <i>(mL)</i>	<i>Vol. Total</i> <i>(mL)</i>
0	0	-
15	3	100
50	5	50
100	10	50
200	20	50
300	15	25
400	20	25
500	25	-

### 3.4.5 - Padrão controlo

Como padrão de controlo utiliza-se uma solução padrão de 200  $\mu\text{g CN/L}$ . Esta solução é de fonte independente das utilizadas na calibração analítica e é preparada diariamente a partir Solução PC Intermédia II de Cianetos (500  $\mu\text{g CN/L}$ ) de acordo com o descrito na tabela 3.2 e aferida com a solução NaOH de 1600 mg/L.

Tabela 3.2: Preparação da solução de padrão controlo.

<i>Padrão Controlo</i> <i>(<math>\mu\text{g CN/L}</math>)</i>	<i>Vol. Solução</i> <i>Intermédia</i> <i>(mL)</i>	<i>Vol. Total</i> <i>(mL)</i>
200	20	50

### 3.4.6 - Limiares analíticos

Para a verificação experimental dos limiares analíticos utiliza-se uma solução de 15  $\mu\text{g CN/L}$ . Esta solução é de fonte independente das utilizadas na calibração analítica e é preparada diariamente a partir Solução PC Intermédia II de Cianetos (500  $\mu\text{g CN/L}$ ) de acordo com o descrito na tabela 3.3 e aferida com a solução NaOH de 1600 mg/L.

Tabela 3.3: Preparação da solução de verificação dos limiares analíticos.

<i>Solução de verificação</i> <i>dos limiares analíticos</i> <i>(<math>\mu\text{g CN/L}</math>)</i>	<i>Vol. Solução</i> <i>Intermédia</i> <i>(mL)</i>	<i>Vol. Total</i> <i>(mL)</i>
15	3	100

### 3.4.7 - Amostras fortificadas

As amostras fortificadas são preparadas diariamente a partir Solução PC Intermédia II de Cianetos (500 µg CN/L). A metodologia para a sua preparação é idêntica à de qualquer um dos padrões da calibração analítica, sendo a solução de aferição de NaOH de 1600 mg/L substituída por uma amostra real.

### 3.4.8-Início do funcionamento do analisador de fluxo segmentado

Para realizar para uma correta iniciação do analisador de fluxo segmentado deve-se seguir o seguinte procedimento:

- Ligar a água de refrigeração do condensador da destilação;
- Ligar o reator do destilador, o do analisador (antes da leitura) e a lâmpada UV;
- Inserir os tubos dos reagentes nas respectivas soluções;
- Ligar o tubo da amostra, proveniente do analisador ao amostrador;
- Ligar o amostrador e aguardar cerca de dois minutos;
- Ligar a interface;
- Colocar o filtro de 600 nm no suporte da célula;
- Ligar o fotómetro e seleccionar o canal respetivo;
- Ligar a interface e no computador abrir o programa informático *FlowAccess*;
- Seleccionar o item *Analise*;
- Seleccionar a análise de Cianetos (escolher a gama desejada);
- Verificar em *Real Time* que a linha de base esta estável e apresenta um valor inferior a 100 unidades digitais;
- Em *Method* verificar se a calibração se encontra com os padrões desejados e se as condições instrumentais se encontram corretas;
- Elaborar um *template* com a calibração analítica, os controlos de qualidade necessários e as amostras a analisar;
- De acordo com o *template* colocar no carrossel os tubos com os padrões e amostras a analisar;
- Deixar estabilizar e iniciar a análise.

### 3.4.9 - Término do funcionamento do analisador de fluxo segmentado

O procedimento para um correto encerramento do analisador de fluxo segmentado é o seguinte:

- Após a análise, retirar os tubos dos reagentes e colocá-los num recipiente com água de grau 1. Deixar correr durante 30 minutos;
- Desligar o amostrador e retirar o tubo da amostra;
- Desligar os reatores;

- Desligar o analisador passados 25 minutos, bem como a água de arrefecimento do condensador da destilação. Aliviar as bombas (líquidos e ar) e retirar o filtro do suporte da célula;
- Desligar o fotómetro, a interface e o computador.



*Capítulo 4*  
*Resultados Experimentais e Discussão*

---



## 4.1 - Avaliação Indireta

### 4.1.1 - Curvas de calibração

A gama de trabalho foi estabelecida com base nos valores paramétricos e respetivas características indicadas no Dec. Lei 306/2007, como também nas especificações do equipamento utilizada para a realização da análise. A gama de trabalho para a determinação de cianetos totais em águas para consumo humano é de 15 a 500 µg CN/L.

Apresenta-se, em seguida, o exemplo de cálculo de uma calibração analítica onde se avaliam os seus parâmetros característicos e se realizam os testes de linearidade e homogeneidade de variâncias.

Tabela 4.1: Concentração e respetivos sinais de resposta do equipamento.

Concentração (µg CN/L)	Sinal (altura do pico em DU)
0	2
15	150
50	513
100	1020
200	2027
300	3112
400	4126
500	5016

Os resultados experimentais indicados na tabela 4.1 encontram-se representados na figura 4.1.

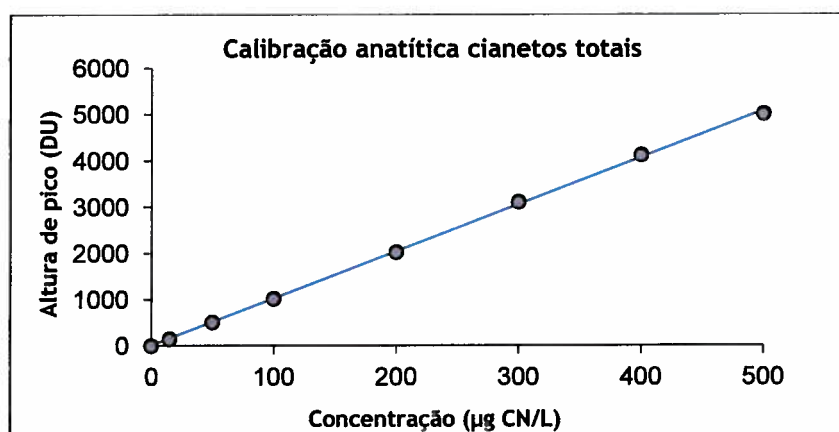


Figura 4.1: Curva de calibração analítica para os cianetos totais.

Na tabela 4.2 encontram-se as características da calibração analítica apresentada.

Tabela 4.2: Características da calibração analítica.

Característica	Valor
Curva de calibração	$y = 10,155x + 9,1671$
N	8
Coefficiente de correlação	0,9998
$S_{y/x}$	43,9086
$S_{y^2}$	37,1794
$DS^2$	4,66E+03
PG	3,37

O valor tabelado de F da distribuição de Fisher para um grau de liberdade de  $N-3= 5$  é de 16,26 para uma probabilidade de 99 %. Assim, o valor de PG calculado é inferior ao valor tabelado, pelo que a função de calibração é linear. Esta conclusão é comprovada pela análise da figura 4.1, pelo coeficiente de correlação obtido e pela dispersão uniforme dos resíduos evidenciados na figura 4.2.

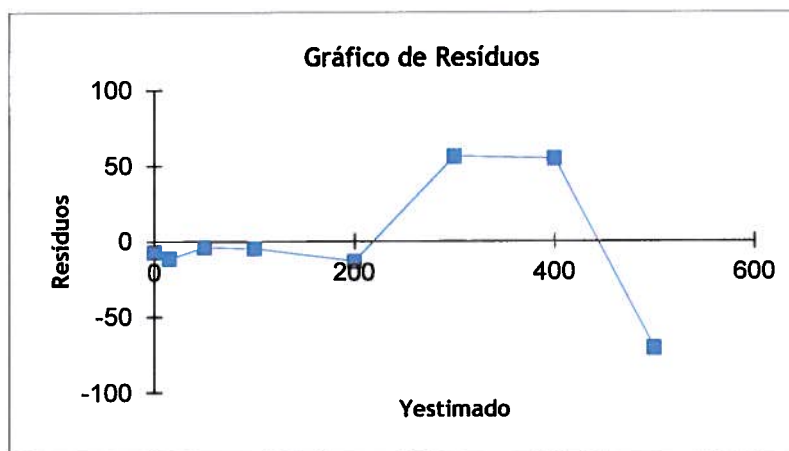


Figura 4.2: Resíduos da calibração linear.

Para a realização do teste de homogeneidade de variâncias, analisaram-se dez padrões de trabalho independentes localizados nos extremos gama de calibração analítica, conforme indicado na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Sinais instrumentais dos padrões mínimos e máximo para realização do teste de homogeneidade de variâncias.

<i>Sinal do padrão de 15 µg CN/L (DU)</i>	<i>Sinal do padrão de 500 µg CN/L (DU)</i>
147,0	4860,0
150,0	4869,0
150,0	4868,0
151,0	4863,0
151,0	4865,0
150,0	4869,0
148,0	4864,0
147,0	4861,0
148,0	4863,0
148,0	4860,0

Pela relação das variâncias dos dados indicados na tabela 4.3, obteve-se um valor de F calculado de 4,98. O valor tabelado de F da distribuição de Fisher para um grau de liberdade de  $N-1=9$  é de 5,35 para uma probabilidade de 99 %. Deste modo, o valor de F calculado é inferior ao valor tabelado, pelo que se assume a este nível de significância não existem diferenças significativas nos extremos da calibração analítica e, conseqüentemente assume-se homogeneidade de variâncias ao longo de toda a gama de calibração.

#### 4.1.2 - Sensibilidade

A sensibilidade de um método é outra característica que pode ser comprovada pelos dados da calibração linear, bastando para tal controlar a estabilidade do declive. Para tal, os valores dos declives das várias calibrações analíticas foram analisados em termos de coeficiente de variação e de erro relativo relativamente ao seu valor médio. Estes valores estão indicados na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Declives das calibrações analíticas e respetivo erro relativo.

<i>Nº da Análise</i>	<i>Declive</i>	<i>ER (%)</i>
1	10,15506	2,3
2	9,95714	0,3
3	9,93629	0,1
4	10,6895	7,7
5	9,9673	0,4
6	9,847	0,8
7	9,78295	1,4
8	9,42539	5,0
9	10,12157	2,0
10	10,0544	1,3
11	10,13437	2,1
12	9,89922	0,3
13	10,10393	1,8
14	9,74653	1,8
15	10,07602	1,5
16	9,97959	0,5
17	10,31186	3,9
18	10,32459	4,0

O coeficiente de variação dos declives apresentados é de 3,2%. Pela análise destes valores é evidente a estabilidade dos declives, que em termos de exatidão e precisão não apresentam uma variação superior a 10%. Confirma-se a estabilidade da sensibilidade deste método de ensaio ao longo do tempo.

### 4.1.3 - Limiares analíticos

Os limites de deteção e quantificação foram determinados com base nas leituras de padrões vestigiais independentes analisados em diferentes dias com a concentração de 15 µg CN/L. Na tabela 4.5 apresentam-se os valores experimentais obtidos e os respetivos erros relativos.

Tabela 4.5: Valores experimentais e respetivo erro relativo para o padrão vestigial de 15 µg CN/L.

Nº da Análise	Padrão 15 µg CN/L	ER (%)
1	14,850	1,0
2	13,840	7,7
3	15,570	3,8
4	15,070	0,5
5	14,770	1,5
6	16,160	7,7
7	15,740	4,9
8	16,360	9,1
9	15,670	4,5
10	15,950	6,3
11	14,180	5,5
12	13,740	8,4
13	15,470	3,1
14	13,740	8,4
15	14,510	3,3
16	14,420	3,9
17	14,460	3,6
18	16,400	9,3

Este conjunto de resultados apresenta um desvio padrão de 0,8976 µg CN/L e um coeficiente de variação de 6%. Os limites de deteção e quantificação são calculados da seguinte forma:

$$LD = 3,3S_{y_0} = 3 \mu\text{g CN/L} \quad (4.1)$$

$$LQ = 10S_{y_0} = 9 \mu\text{g CN/L} \quad (4.2)$$

De acordo com o indicado no guia IPAC OGC 002 [21] a exatidão e precisão na zona dos limiares analíticos não deve variar mais de 10% e o valor do limite de quantificação deve ser majorado ao primeiro padrão da calibração analítica e verificado experimentalmente. Todas estas premissas se verificam: o limite de quantificação foi majorado a 15 µg CN/L, o seu valor é verificado experimentalmente com exatidão e precisão controladas, e o limite de deteção estatístico de 5 µg CN/L estabelecido no decreto-lei 306/2007, de 27 de agosto, também é cumprido.

#### 4.1.4 - Precisão e exatidão

A precisão e exatidão foram calculadas com base na análise de uma série de padrões com a concentração de 200 µg CN/L. Esta avaliação foi feita recorrendo ao cálculo do coeficiente de variação e do erro relativo, como também se utilizou a abordagem indicada no Decreto-lei 306/2007.

Tabela 4.6: Valores experimentais e respetivo erro relativo para o padrão de 200 µg CN/L.

Nº da Análise	Padrão 200 µg CN/L	ER (%)
1	198,4	0,8
2	204,86	-2,4
3	204,27	-2,1
4	188,17	5,9
5	204,92	-2,5
6	201,3	-0,7
7	206,11	-3,1
8	199,65	0,2
9	207,48	-3,7
10	188,76	5,6
11	204,62	-2,3
12	193,04	3,5
13	205,45	-2,7
14	190,35	4,8
15	197,68	1,2
16	181,71	9,1
17	204,82	-2,4
18	212,25	-6,1

Este conjunto de padrões apresenta um valor médio de 199,7 µg CN/L e um desvio padrão de 8,2 µg CN/L. Na tabela 4.7 estão representados os valores calculados da precisão e exatidão.

Tabela 4.7: Valores de precisão e exatidão obtidos para o ensaio de cianetos totais.

ER (%)	-0,2%
Exatidão (DL 306/2007)	0,041 µg CN/L
CV (%)	4,1%
Precisão (DL 306/2007)	0,3 µg CN/L

De acordo com o Decreto-lei 306/2007, a precisão e exatidão para este ensaio devem ser 10% do seu valor paramétrico, isto é, 5 µg CN/L. Estes valores são evidenciados pelos dados indicados na tabela 4.7.

#### 4.1.5 - Especificidade/Seletividade

Para evidenciar a especificidade/seletividade foram calculadas as percentagens de recuperação e sujeitas ao critério de aceitação de 80 a 120%. Neste ensaio a eficiência da destilação e da digestão ultravioleta também são verificadas por forma a garantir a especificidade do método para a determinação de cianetos, garantindo assim a decomposição dos cianetos na sua forma complexa e a não conversão de tiocianato em CN livre.

##### 4.1.5.1 - Percentagem de recuperação

A percentagem de recuperação (tabela 4.8) define-se como a fração de analito adicionada a uma amostra antes da sua análise e é determinada a partir da expressão 4.3:

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{m_{\text{amostra+padrão}} - m_{\text{amostra}}}{m_{\text{padrão}}} \times 100\% \quad (4.3)$$

Tabela 4.8: Percentagens de recuperação.

Nº da Análise	Massa amostra	Massa Padrão adicionado (µg)	Massa (Amostra + Padrão) (µg)	Recuperação (%)
1	0	2,5	2,305	92
2	0	2,5	2,382	95
3	0	2,5	2,533	101
4	0	2,5	2,410	96
5	0	2,5	2,393	96
6	0	2,5	2,293	92
7	0	2,5	2,307	92
8	0	2,5	2,219	89
9	0	2,5	2,345	94
10	0	2,5	2,299	92
11	0	2,5	2,692	108
12	0	2,5	2,615	105
13	0	2,5	2,635	105
14	0	2,5	2,508	100
15	0	3,0	3,321	111
16	0	2,5	2,509	100
17	0	2,5	2,538	102
18	0	2,5	2,380	95

Pela análise da figura 4.3 e dos valores apresentados na tabela 4.8 verifica-se que todas as percentagens de recuperação se encontram dentro do critério de aceitação estipulado (entre 80 a 120%).

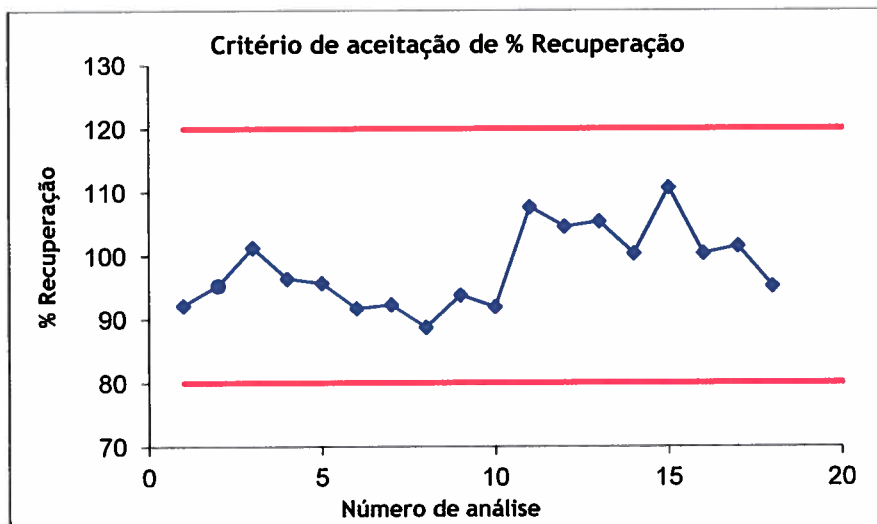


Figura 4.3: Critério de aceitação das percentagens de recuperação.

#### 4.1.5.2 - Eficiência da destilação e da digestão ultravioleta

Sendo as etapas de destilação e de digestão ultravioleta fundamentais para a conversão dos cianetos complexos na sua forma livre e na não conversão de tiocianato em cianeto, é fulcral, em termos de avaliação da especificidade/seletividade, o controlo destes processos. Desta forma, recorre-se à verificação das condições 4.4 e 4.5:

$$\%R1 = \frac{\mu\text{g CN / L presentes no Padrão } 200 \mu\text{g CN / L preparado com } K_3[Fe(CN)_6]}{\mu\text{g CN / L presentes no Padrão } 200 \mu\text{g CN / L preparado com KCN}} \times 100\% \geq 90\% \quad (4.4)$$

$$\%R2 = \frac{\mu\text{g CN / L teóricos no Padrão } 200 \mu\text{g CN / L preparado com KSCN}}{\mu\text{g CN / L experimentais no Padrão } 200 \mu\text{g CN / L preparado com KSCN}} \times 100\% \leq 5\% \quad (4.5)$$

A tabela 4.9 evidencia o cumprimento das condições de verificação da eficiência da destilação e da digestão ultravioleta.

Tabela 4.9: Parâmetros de eficiência da destilação e da digestão ultravioleta.

<i>Nº da Análise</i>	$\mu\text{g CN/L}$ presentes no Padrão 200 $\mu\text{g CN/L}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\mu\text{g CN/L}$ presentes no Padrão 200 $\mu\text{g CN/L}$ de KCN	%R1	$\mu\text{g CN/L}$ experimentais presentes no Padrão 200 $\mu\text{g CN/L}$ de KSCN	%R2
1	204,25	206,08	99,1	1,1	0,6
2	170,67	188,33	90,6	2,65	1,3
3	193,64	201,26	96,2	4,1	2,1
4	173,08	190,35	90,9	4,19	2,1
5	185,86	198,42	93,7	0,23	0,1
6	193,51	197,38	98,0	0,8	0,4
7	202,01	210,7	95,9	1,17	0,6
8	192,21	201,57	95,4	-1,45	-0,7
9	196,3	200,04	98,1	-1,59	-0,8
10	190,36	194,31	98,0	-1,38	-0,7
11	194,06	195,63	99,2	-1,27	-0,6
12	196,95	198,75	99,1	0,55	0,3
13	183,86	201,55	91,2	2,75	1,4
14	186,45	194,45	95,9	4,35	2,2
15	196,55	197,5	99,5	0,94	0,5
16	196,17	199,69	98,2	0,46	0,2
17	193,65	205,05	94,4	0,29	0,1
18	201,22	202,99	99,1	1,1	0,6

Pela análise da tabela 4.9, nomeadamente dos valores de %R1 e %R2, verifica-se a eficácia do método analítico na conversão de cianeto na sua forma complexa (hexacianoferrato de potássio) em cianeto livre, como também se evidencia a não conversão do ião tiocianato em cianeto livre. Comprova-se assim, a eficiência dos processos de destilação e de digestão ultravioleta.

## 4.2 - Avaliação direta

A avaliação direta realizada para a validação do método interno proposto baseia-se na avaliação da sua exatidão por intermédio da comparação de resultados com um método em rotina, acreditado pelo laboratório para a determinação de cianetos totais em diversas matrizes de águas e também pela participação em ensaios de comparação interlaboratorial.

### 4.2.1 - Comparação de métodos

A comparação de resultados, sob a mesma amostra ou padrões, obtidos pelo método a validar com um método considerado como de referência, consiste numa ferramenta impar na validação da exatidão de um método analítico. Por forma a realizar a comparação de métodos analisaram-se uma série de amostras fortificadas ao longo de toda a gama de trabalho utilizando o método interno a validar e um método de referência. O método de referência utilizado foi o da norma de ensaio ASTM D 2036 A:2009 - determinação de cianetos totais por eletrodo seletivo. Esta norma de ensaio encontrava-se implementada à vários anos no laboratório e era um ensaio acreditado constante no anexo técnico do certificado de acreditação.

A metodologia utilizada para a comparação de métodos foi o teste da regressão linear. Na tabela 4.10 estão indicados os resultados experimentais obtidos.

Tabela 4.10: Resultados experimentais obtidos pelo método interno a validar e o método analítico de referência.

<i>Método Interno</i> ( $\mu\text{g CN/L}$ )	<i>Método Referência</i> ( $\mu\text{g CN/L}$ )
15,45	15,12
41,23	39,65
50,41	51,75
82,12	81,66
101,30	99,39
148,58	151,20
202,18	199,82
248,97	252,12
302,59	303,43

Os resultados obtidos pelo método de referência são colocados no eixo dos x e os do método a interno no eixo dos y. Ao aplicar aos valores uma linha de regressão linear obtém-se a representação ilustrada na figura 4.4.

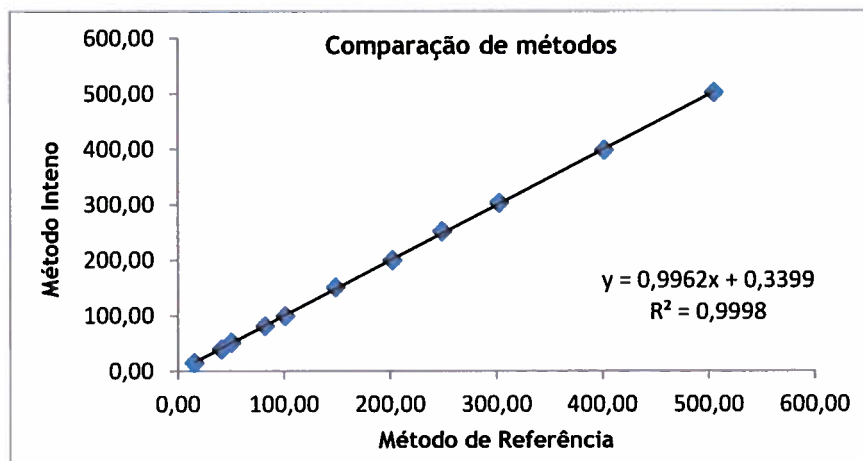


Figura 4.4 : Regressão linear obtida pela comparação de métodos.

Pela estatística da regressão linear obteve-se, a um nível de significância de 95%, os intervalos de confiança para o declive e ordenada na origem indicados na tabela 4.11.

Tabela 4.11: Intervalo de confiança do declive e da ordenada na origem.

	95% inferior	95% superior
Declive	-2,0155	2,6952
Ordenada na origem	0,9865	1,0059

Considera-se que os dois métodos não apresentam desvios sistemáticos, pois o intervalo de confiança da ordenada na origem e do declive contém, respetivamente, os valores 0 e 1. Conclui-se que, a um nível de significância de 95%, o método interno a validar não apresenta desvios significativos quando comparado com o método de referência.

#### 4.2.2 - Ensaio interlaboratoriais

A participação em ensaios de comparação interlaboratoriais e a utilização de materiais de referência certificados são formas adequadas de rastrear o desempenho de um laboratório de ensaios. A análise dos resultados obtidos é uma ferramenta importante para avaliar a existência de erros sistemáticos ou a erros aleatórios a nível de preparação laboratorial, ou ao próprio processo analítico. Desta forma, serão estudados quatro ensaios de comparação interlaboratorial, organizados pela AQUACHECK.

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

O resultado das participações é traduzido em termos do cálculo do fator de desempenho, o Z-score. É atribuída uma classificação de satisfatório para valores de Z-score entre -3 a +3.

O valor de “Z-score” é obtido através da expressão 4.6:

$$Z = \frac{(X_{lab} - X_v)}{S} \quad (4.6)$$

em que:

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

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

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

Na tabela 4.12 são apresentados os valores de referência para as várias distribuições e os valores obtidos pelo laboratório utilizando do método interno a validar.

Tabela 4.12: Valores de referência das diferentes distribuições interlaboratoriais, valores obtidos pelo laboratório e respetivo Z-score.

Distribuição	$X_v$ ( $\mu\text{g CN/L}$ )	$S$ ( $\mu\text{g CN/L}$ )	$X_{lab}$ ( $\mu\text{g CN/L}$ )	Z- score
1	26,55	1,07	25,6	-0,89
2	54,92	0,33	55,3	1,15
3	21,48	0,84	20,7	-0,93
4	16,47	0,12	16,7	1,92

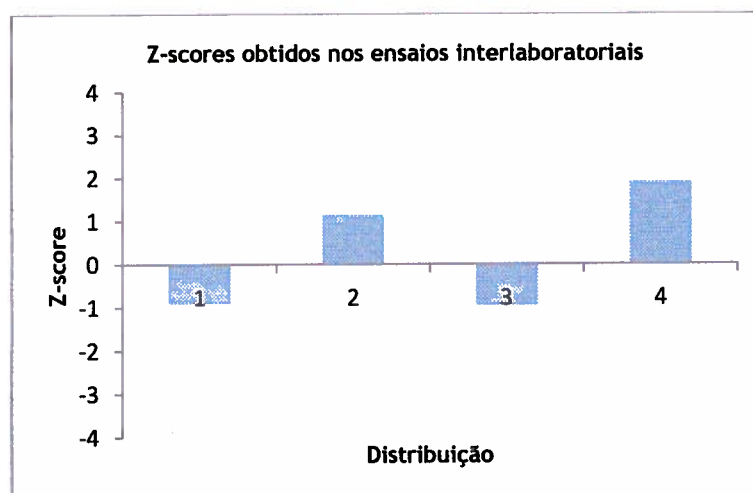


Figura 4.5: Representação gráfica dos Z-scores obtidos para as diferentes distribuições de comparação interlaboratorial.

Verifica-se pela análise da tabela 4.12 que todos os z-scores obtidos para as diferentes distribuições apresentam-se satisfatórios, uma vez que se encontram dentro do intervalo de aceitação estipulado pela AQUACHECK ( $|Z| \leq 3$ : Satisfatório). Pela análise da figura 4.5 conclui-se que não existem tendências de variação de Z-scores ao longo destas distribuições.



## *Capítulo 5*

### *Conclusões*

---



## 5 - Conclusões

O objetivo principal deste trabalho residia na implementação e validação de um método interno para a determinação de cianetos totais em água para consumo humano, recorrendo à utilização de um analisador de fluxo contínuo segmentado, por forma ao total cumprimento das especificações legais indicadas no decreto-lei 306/2007, de 27 de agosto. Desta forma, tendo por base as metodologias e pressupostos exigidos pelo Instituto Português de Acreditação para a validação de métodos internos de ensaio, tem-se:

- Linearidade das curvas de calibração: pela análise gráfica dos residuais e do coeficiente de correlação comprovou-se a linearidade da calibração analítica. Foi também comprovado o ajuste dos pontos experimentais a um polinómio de grau 1 (teste F - PG);

- Ajuste da gama de trabalho: comprovou-se, a um nível de confiança de 99%, através do teste de homogeneidade de variâncias que a gama de trabalho entre 15 a 500 µg CN/L era homogénea;

- Sensibilidade: pela avaliação dos declives constata-se que o método interno a validar consegue distinguir pequenas diferenças de concentração de cianeto, como também é estável, não variando a sua precisão e exatidão mais de 10%;

- Limiares analíticos: o limite de deteção obtido experimentalmente é de 3 µg CN/L e o limite de quantificação é de 9 µg CN/L. O valor do limite de quantificação foi majorado ao primeiro padrão da calibração analítica (15 µg CN/L), valor este que implica um limite de deteção de 5 µg CN/L que cumpre o estipulado na legislação vigente;

- Especificidade/seletividade: os resultados dos ensaios de recuperação realizados comprovam a seletividade e a especificidade do método interno a validar ao longo da gama de trabalho validada, cumprindo sempre os critérios de aceitação do laboratório entre 80 e 120%. A eficiência das etapas de destilação e digestão ultravioleta também foram comprovadas com recurso aos padrões de hexacianoferrato de potássio e de tiocianato de potássio;

- Exatidão/precisão: de acordo com as indicações do decreto-lei 306/2007, de 27 de agosto, obteve-se uma exatidão de 0,041 µg CN/L e uma precisão de 0,3 µg CN/L, valores estes que são inferiores a 10% do valor paramétrico (5 µg CN/L);

- Comparação de métodos: com recurso ao método estatístico da interpolação linear, a um nível de significância de 95%, comprovou-se a não existência de diferenças significativas na exatidão dos resultados obtidos pelo método interno a validar e o método acreditado em rotina no laboratório;

- Ensaios interlaboratoriais: os fatores de desempenho obtidos em todas as participações apresentaram-se satisfatórios de acordo com os critérios da entidade organizadora. Comprova-se a exatidão pela rastreabilidade interlaboratorial.

Verifica-se, desta forma, a conformidade dos parâmetros estudados com os valores impostos pela legislação em vigor, assim como dos limites de aceitação e controlo em vigor no laboratório. Esta comprovação foi validada pelo IPAC que concedeu a acreditação a este método interno para a matriz de água para consumo humano. Pode-se concluir, pela avaliação das suas características, que o método interno para a determinação de cianetos totais por analisador de fluxo segmentado se encontra apto para ser colocado em rotina e ser utilizado para a determinação de cianetos totais em águas para consumo humano.

## *Referências Bibliográficas*

---



## Referências Bibliográficas

- [1] Comunicado CRUP - Recomendação de 8 de janeiro de 2011.
- [2] World Health Organization; "Guidelines for drinking water quality"; Volume 1; 3<sup>rd</sup> Edition; Geneve; 2004.
- [3] Mendes, B.; Oliveira, J. F. S.; "Qualidade da Água para consumo Humano"- LIDEL- Edições Técnicas Lda; 2004.
- [4] Decreto-Lei nº 306/2007; Diário da República de 27 Agosto de 2007; pp. 5747- 5765.
- [5] Amorim, M. H. R.; "Desenvolvimento de um sistema de fluxo multi-impulsão para determinação espectrofotométrica de norfloxacin e ciprofloxacina em formulações farmacêuticas"; Faculdade de Farmácia; Universidade de Lisboa; Lisboa; 2010.
- [6] Andrade, S. I. E.; "Um analisador fluxo batelada baseado em imagem digital para determinação de Al(III) e Cr(VI) em águas"; João Pessoa; Brasil; 2012.
- [7] Zagatto, E. A. G.; Oliveira, C. C.; Collins, C. H.; "Classificação e definição dos métodos de análises em fluxo (recomendação IUPAC- 1994)"; Química Nova; Vol. 22, No. 1, 1999.
- [8] [www.skalar.com](http://www.skalar.com) em 11-03-2103.
- [9] Mnue Miró; Estela, M. J.; Cerdá, V.; "Application flowing - stream technics to water analysis part II - general quality parameters and anionic coumponds: halogenated, sulphur and methaloid species"; Talanta 62; 1 - 15; 2004.
- [10] Ribeiro, M. F. T.; "Sistemas de fluxo contínuos baseados em novos conceitos de gestão de fluídos"; Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto; Porto; 2008.
- [11] Córdova, C. M. I; "Desenvolvimento de sistemas de análises em fluxo por multicomutação para determinação de poluentes ambientais"; Universidade de São Paulo; Instituto de Química; São Paulo; 2008.
- [12] Reis, F; Boaventura; "Análise química por injeção em fluxo: vinte anos de desenvolvimento"; Química Nova 19; 51 - 58; 1996.
- [13] Skalar Methods; "Cyanide"; category number 1295 - issue 102202/ER99222234.

[14] ISO 14403; "Water quality - determination of total cyanide and free cyanides by continuous flow analysis"; 1<sup>st</sup> edition; 2002.

[15] Guia IPAC OGC001: "Guia para aplicação da NP EN ISO/IEC 17025"; Instituto Português da Acreditação; Monte da Caparica; 2010-03-30.

[16] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; "Chemistry of the elements"; Pergamon Press; United Kingdom; 1984.

[17] Guia RELACRE 13: "Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química"; RELACRE; Lisboa; 2000.

[18] NP EN ISO/IEC 17025:2005, "Requisitos Gerais de Competência para Laboratórios de Ensaio e Calibração"; Instituto Português da Qualidade, segunda edição, 2005.

[19] Eurachem; "The fitness and purpose of analytical methods - A laboratory guide to method validation and related topics"; 1998.

[20] AFNOR XPT90-210; "Protocole de evaluation d'une method alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une method de reference; Janvier 1996.

[21] Guia IPAC OGC002: "Guia para acreditação de laboratórios químicos"; Instituto Português da Acreditação; Monte da Caparica; 2011-05-18.

[22] ISO 8466-1, "Water Quality- Calibration and Evaluation of Analytical Methods and Estimation of Performance Characteristics- Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function"; 1<sup>st</sup> edition; 1990.

[23] ISO 8466-2, "Water Quality- Calibration and Evaluation of Analytical Methods and Estimation of Performance Characteristics- Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions"; 2<sup>nd</sup> edition; 2001.

[24] IUPAC; "Orange Book - Compendium of Analytical Nomenclature"; 2<sup>nd</sup> Edition; Blackwell Scientific Publications; Oxford; 1987.

[25] Curie, L; "Detection and quantification limits: origins and historical overviews"; Analytica Chimica Acta 391; 127 - 134; 1999.

[26] ISO 5725-1, "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -Part 1: General principles and definitions"; 1<sup>st</sup> edition; 1994.

[27] ISO 5725-3, "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method"; 1<sup>st</sup> edition; 1994.

[28] Miller, J.C. and Miller, J.N.; "Statistics for Analytical Chemistry"; Ellis Horwood; 3<sup>rd</sup> edition; 1993.



## *Anexo I - Tabelas*

---



Tabela A1: Valores para a distribuição F a um nível de significância de 99 % [22].

<b>f2/f1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>1</b>	4052	4999,5	5403	5625	5764	5859	5928	5982	6022	6056
<b>2</b>	98,50	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,37	99,39	99,40
<b>3</b>	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,35	27,23
<b>4</b>	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55
<b>5</b>	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05
<b>6</b>	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87
<b>7</b>	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62
<b>8</b>	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81
<b>9</b>	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26
<b>10</b>	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85
<b>11</b>	9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54
<b>12</b>	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30
<b>13</b>	9,07	6,70	5,74	5,21	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10
<b>14</b>	8,86	6,51	5,56	5,04	4,69	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94
<b>15</b>	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80

Tabela A2: *t*-distribution [28].

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



## *Curriculum Vitae*

---



# 1 - Dados Biográficos

**Nome:** Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga

**Data de Nascimento:** 17 de julho de 1976

**Naturalidade:** Setúbal

**Filiação:** Joaquim Manuel Carqueijeiro Catalão Espiga e Isabel Pereira Fernandes da Costa Carqueijeiro Espiga

**Estado Civil:** Casado

## 2 - Habilitações Literárias

Obteve a Licenciatura em Química Industrial, na Universidade da Beira Interior, em julho de 2000, com a classificação final de treze valores. No âmbito do projeto de fim de curso apresentou o trabalho intitulado “Nanofiltração: Revisão Bibliográfica, Caracterização e Aplicação”, classificado com dezanove valores.

## 3 - Percurso e Atividades Profissionais

Toda a atividade profissional foi desenvolvida no CITEVE, nomeadamente no laboratório de águas e efluentes. As funções exercidas ao longo dos passados 12 anos foram de estagiário a coordenador de área do laboratório de águas e efluentes. Desempenhou também a função de formador. As tarefas desempenhadas ao longo deste tempo serão explanadas cronograficamente.

### 3.1 - Técnico Superior de Laboratório

**Dezembro de 2001 a setembro de 2010**

No decorrer deste período desempenhou funções de coordenador-adjunto do laboratório de águas e efluentes do CITEVE. Este cargo tinha por objetivo prestar um maior apoio técnico à coordenadora do laboratório e a gestão corrente do laboratório durante a sua ausência. As principais tarefas desempenhadas foram:

- Validação de resultados, de boletins de ensaio e elaboração de relatórios técnicos.

- Assistência técnica a clientes (resultados analíticos, métodos de ensaio, enquadramento com legislação e especificações técnicas; utilização do portal ERSAR).
- Elaboração e validação de orçamentos.
- Cálculo de incertezas em ensaios químicos, validação e implementação de métodos analíticos.
- Controlo de qualidade interno dos ensaios físico-químicos e amostragem.
- Controlo de qualidade externo dos ensaios físico-químicos e amostragem (realização de ensaios e tratamento de resultados de diversos programas de comparação interlaboratorial).
- Supervisão do planeamento e da realização dos ensaios e apoio aos técnicos que os executam.
- Preparação e aprovação de documentação relativa ao sistema de gestão da qualidade.
- Realização de análises físico-químicas de maior complexidade ou responsabilidade em diversas matrizes de águas (consumo humano, natural, mineral, termal, balnear, rega, piscina, processos industriais, residuais), resíduos, lamas e solos.

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

Para um melhor posicionamento comercial e enquadramento na realidade industrial da Beira Interior, o laboratório de águas e efluentes do CITEVE expandiu a sua atividade para o setor agroalimentar. Esta alteração implicou a alteração da denominação do laboratório para laboratório de águas e segurança alimentar e do polo da Covilhã para CITEVE Alimentar. As funções que desempenhou neste período foram as mesmas que no período anterior, com o incremento no apoio ao laboratório de segurança alimentar, na validação de métodos e na estimativa de incertezas.

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

No início deste período o laboratório de águas e segurança alimentar deixou de pertencer à estrutura laboratorial do CITEVE e passou a ter a sua própria estrutura. Para o signatário, estas alterações implicaram um acréscimo de responsabilidades, uma vez que passou a desempenhar funções de coordenador de área (com a responsabilidade do laboratório de águas e efluentes) e a reportar diretamente à direção do laboratório. Neste período acumulou também as funções de técnico responsável das seções de amostragem e química clássica. As principais tarefas foram:

- Validação de resultados, de boletins de ensaio e elaboração de relatórios técnicos.

- Assistência técnica a clientes (resultados analíticos, métodos de ensaio, enquadramento com legislação e especificações técnicas; utilização do portal ERSAR).
- Elaboração e validação de orçamentos.
- Apoio na dinamização comercial do laboratório.
- Cálculo de incertezas em ensaios químicos, validação e implementação de métodos analíticos.
- Controlo de qualidade interno dos ensaios físico-químicos e amostragem.
- Controlo de qualidade externo dos ensaios físico-químicos e amostragem (escolha e tratamento estatístico de resultados de diversos programas de comparação interlaboratorial).
- Supervisão do planeamento e da realização dos ensaios e apoio aos técnicos que os executam.
- Análise, em conjunto com a direção dos laboratórios, da proposta do plano de formação para os técnicos.
- Emissão do plano de manutenção e assegurar a realização de todas as manutenções nele indicado.
- Preparação e aprovação de documentação relativa ao sistema de gestão da qualidade.
- Aconselhamento na aquisição de equipamentos à direção dos laboratórios.
- Elaboração das requisições de consumíveis.
- Realização da avaliação de desempenho dos colaboradores juntamente com a direção dos laboratórios.
- Realização de análises físico-químicas de maior complexidade ou responsabilidade em diversas matrizes de águas (consumo humano, natural, mineral, termal, balnear, rega, piscina, processos industriais, residuais), resíduos, lamas e solos.
- Representação do CITEVE na comissão técnica RELACRE (CTR - Águas).

### 3.2 - Formador

Portador do Certificado de Aptidão Profissional nº EDF 17848/2003 DC emitido pelo IEFP a 24 de Outubro de 2003, ministrou as seguintes ações de formação:

- “Técnicas de amostragem de águas e efluentes”, nível V, organizado pelo CITEVE na Covilhã, de 6 a 20 de junho de 2006 (10,5 horas).
- “Qualidade da água para consumo humano”, nível V, organizado pelo CITEVE na Covilhã, de 30 de outubro a 20 de novembro de 2006 (15 horas).

- “Análise volumétrica” - Curso EFA Técnico de Controlo de Qualidade Alimentar, nível III, organizado pelo CITEVE na Covilhã, de 18 de novembro a 15 de dezembro de 2010 (25 horas).
- “Volumetria de oxidação-redução” - Curso EFA Técnico de Controlo de Qualidade Alimentar, nível III, organizado pelo CITEVE na Covilhã, de 07 de janeiro a 16 de fevereiro de 2011 (25 horas),

## **4 - Formação Profissional**

### **4.1 - Estágios**

Todos os estágios realizados decorreram no laboratório de águas e efluentes do CITEVE Covilhã. No seu total foram três, o primeiro no âmbito do programa PRODEP, o segundo foi “curricular” e o terceiro, um estágio profissional ao abrigo do IEFP. As atividades desenvolvidas serão a seguir apresentadas cronologicamente.

#### **Julho a dezembro de 2000**

Durante este tempo realizou um estágio no âmbito do programa PRODEP III - medida 3/acção 3.2. Este estágio teve a duração de seis meses, sendo o objetivo uma ambientação à instituição e familiarização com o laboratório de ensaios físico-químicos, uma revisão bibliográfica de normas de ensaio e a comparação e implementação de métodos de análise para a determinação de Cianetos Totais, Índice fenólico (Fenóis) e Hidrocarbonetos Totais em matrizes de águas de consumo, residuais, de processo e naturais. Todos os objectivos propostos foram atingidos e o trabalho desenvolvido foi classificado de Muito Bom.

#### **Janeiro a novembro de 2001**

Este período de onze meses refere-se a um estágio “curricular” de dois meses e ao estágio profissional IEFP de 9 meses. No decorrer desse tempo, desempenhou funções de técnico superior no laboratório de águas e efluentes, nomeadamente na secção de ensaios físico-químicos, na secção de absorção atómica (espectroscopia de absorção atómica com nebulização à chama e com câmara de grafite) e na amostragem, onde realizou ensaios e recolha de amostras em várias matrizes de águas, desenvolveu e implementou ferramentas de controlo de qualidade nos ensaios realizados (quer ao nível da validação e implementação de métodos analíticos, como também no controlo de qualidade associado aos mesmos). A classificação obtida foi de Muito Bom.

## 4.2 - Cursos de Formação Profissional

Desde a entrada no mundo laboral que a formação profissional foi abordada como um investimento fundamental com vista à aquisição de novos conhecimentos e ferramentas para desempenhar funções profissionais e perspectivar a evolução técnica e organizacional do tecido empresarial no seu setor de atividade. Foi em três áreas que se centrou a formação profissional:

- Laboratorial (Química Analítica),
- Qualidade, Ambiente e Segurança,
- Organizacional e Recursos Humanos.

### 4.2.1 - Área Laboratorial (Química Analítica)

- “Validação de métodos internos em laboratórios de análise físico-química”, ministrado pela RELACRE em Lisboa, de 20 a 22 de março de 2002, com a duração de 21 horas.
- “Especialização no equipamento FORMACS<sup>HT</sup> (analisador de carbono e azoto)”, ministrado pela SKALAR (Holanda), de 15 a 17 de dezembro de 2002, com a duração de 21 horas.
- “Especialização no equipamento SAN<sup>HT</sup> (analisador de fluxo segmentado) para a determinação de cor, fosfatos, cianetos, índice fenólico, alcalinidade total, azoto amoniacal e detergentes aniónicos). Especialização no equipamento SP100 (analisador robótico) para a determinação de CBO, CQO, pH, condutividade e turvação.)”, ministrado pela SKALAR (Holanda), de 09 a 13 de dezembro de 2002, com a duração de 35 horas.
- “Estatística aplicada a laboratórios de análise” ”, ministrado pela RELACRE em Lisboa, de 11 a 17 de dezembro de 2003, com a duração de 35 horas.
- “Incerteza nos laboratórios de análise química” ”, ministrado pela RELACRE em Lisboa, de 14 a 15 de outubro de 2004, com a duração de 21 horas.
- Workshop intitulado “Incertezas em análise química” ”, ministrado pela RELACRE em Lisboa, dia 18 de novembro de 2005, com a duração de 7 horas.
- Sessão de informação e debate intitulada “Incertezas em análise química - abordagens e metodologias”, ministrado pela RELACRE em Lisboa, dia 18 de novembro de 2006, com a duração de 7 horas.
- “ Estatística aplicada aos ensaios de comparação interlaboratorial”; ministrado pela RELACRE em Lisboa, dia 18 de dezembro de 2006, com a duração de 7 horas.
- “ Qualidade da água - Determinação do cheiro e do sabor EN1622:2006 (metodologia de escolha não forçada) ”; ministrado pela RELACRE em Lisboa, dia 30 de março de 2011, com a duração de 7 horas.

#### 4.2.2 - Área da Qualidade, Ambiente e Segurança

- “Técnicas de gestão ambiental”, ministrado pelo CITEVE na Covilhã, de 03 de maio a 02 de julho de 2001, com a duração de 30 horas.
- “Auditorias ambientais”, ministrado pelo CITEVE na Covilhã, de 03 de setembro a 05 de novembro de 2001, com a duração de 36 horas.
- “Higiene e segurança industrial”, ministrado pelo CITEVE na Covilhã, de 09 a 24 de novembro de 2001, com a duração de 30 horas.
- “Sistemas de drenagem e tratamento de águas residuais urbanas”, ministrado pela APDA na Covilhã, de 05 a 15 de março de 2002, com a duração de 35 horas.
- “Implementação de sistemas de qualidade ISO 9000:2000”, ministrado pelo CITEVE na Covilhã, de 07 de maio a 04 de julho de 2002, com a duração de 42 horas.
- “Preparar a empresa para a certificação da qualidade”, ministrado pelo NERCAB na Covilhã, de 03 a 26 de junho de 2002, com a duração de 30 horas.
- “Garantia da qualidade nos laboratórios de acordo com a norma NP EN ISO/IEC 17025”, ministrado pelo CITEVE na Covilhã, de 14 de junho a 06 de julho de 2002, com a duração de 30 horas.
- “Auditorias Internas (ISO 9000:2000)”, ministrado pelo NERCAB na Covilhã, de 01 a 28 de setembro de 2002, com a duração de 30 horas.
- “Acreditação de laboratórios de análise química”, ministrado pela RELACRE em Lisboa, de 30 de setembro a 04 de outubro de 2002, com a duração de 35 horas.
- “Gestão de ETAR / Lama ETAR”, ministrado pela APDA na Covilhã, de 27 de novembro a 20 de dezembro de 2002, com a duração de 49 horas.
- “Tratamento de efluentes líquidos”, ministrado pelo CITEVE na Covilhã, de 10 a 25 de setembro de 2004, com a duração de 30 horas.
- “Segurança em laboratórios”, ministrado pela RELACRE na Covilhã, de 27 de novembro a 20 de dezembro de 2004, com a duração de 49 horas.
- “Normas HACCP”, ministrado pelo NERCAB na Covilhã, de 07 outubro a 07 de novembro de 2005, com a duração de 40 horas.
- “Gestão de sistemas de água e saneamento”, ministrado pela APDA na Covilhã, de 03 a 19 de outubro de 2005, com a duração de 48 horas.
- “Gestão de resíduos”, ministrado pela AECBP na Covilhã, de 05 a 29 de julho de 2005, com a duração de 40 horas.
- Seminário intitulado “Aplicação em Portugal e na união europeia das directivas incidentes no ciclo urbano da água”, organizado pela APRH na UBI, de 19 a 21 de setembro de 2005, com a duração de 21 horas.
- “Nova norma NP EN ISO/IEC 17025:2005”, ministrado pelo CITEVE na Covilhã, de 01 a 22 de junho de 2007, com a duração de 21 horas.

- “Tratamento e gestão da água em caldeiras de vapor, circuitos de refrigeração, circuitos fechados, osmose inversa e centrais humidificadoras”, ministrado pela PROQUIMIA em Vic (Barcelona), de 18 a 21 de junho de 2012, com a duração de 25 horas.

#### 4.2.3 - Área Organizacional e de Recursos Humanos

- “Formação pedagógica inicial de formadores (CAP: EDF 17848/2003DC)”, ministrado pela CITEVE no mês de abril de 2002, com a duração de 101 horas.
- “Sensibilização comercial”, ministrado pelo CITEVE na Covilhã, dia 09 de setembro de 2004, com a duração de 4 horas.
- “Aprovisionamento e gestão de stocks”, ministrado pelo NERCAB na Covilhã, de 15 de outubro a 13 de novembro de 2004, com a duração de 40 horas.
- “Técnicas de liderança e condução de equipas de trabalho”, ministrado pela AECBP na Covilhã, de 30 de maio a 22 de junho de 2005, com a duração de 40 horas.
- “Avaliação e gestão de desempenho”, ministrado pelo NERCAB na Covilhã, de 09 de março a 07 de abril de 2005, com a duração de 40 horas.
- “Formação pedagógica inicial de formadores (versão b-learning)”, ministrado pela ENA na Covilhã, de 09 de setembro a 26 de novembro de 2010, com a duração de 123 horas.

#### 4.3 - Participação em Seminários e Congressos

- I *Simposium* Nacional de Química Industrial, realizado na Universidade de Coimbra, de 12 a 14 de dezembro de 1995.
- 1<sup>as</sup> Jornadas Nacionais de Química Industrial, realizadas na UBI, de 22 a 24 de março de 1996.
- 3<sup>as</sup> Jornadas de Química da Universidade da Beira Interior, realizadas na UBI, de 13 a 15 de dezembro de 1996.
- 2<sup>as</sup> Jornadas Nacionais de Química Industrial, realizadas na UBI, de 14 a 16 de março de 1997.
- Seminário “A necessidade do espírito empreendedor”, organizado pela Associação Nacional de Jovens Empresários na UBI, dia 14 de janeiro de 1999.
- 3<sup>as</sup> Jornadas Nacionais de Química Industrial, realizadas na UBI, de 19 a 21 de março de 1999.
- 4<sup>as</sup> Jornadas Nacionais de Química Industrial, realizadas na UBI, de 07 a 09 de abril de 2000.

- 5<sup>as</sup> Jornadas Nacionais de Química Industrial, realizadas na UBI, de 09 a 11 de março de 2001.

## *Certificados de Trabalho*

---

## CERTIFICADO DE TRABALHO

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

Mais se declara que o mesmo desempenhou os seguintes cargos:

- Dezembro 2001 a Setembro 2010 – Coordenador-Adjunto do Laboratório de Águas e Efluentes;
- Outubro 2010 a Maio 2011 - Coordenador-Adjunto do Laboratório de Águas e Segurança Alimentar;
- Junho 2011 a Fevereiro 2012 – Coordenador de Área (Águas e Efluentes) e Técnico Responsável (Secções de Química Clássica e Recolha de Amostras) do Laboratório de Águas e Segurança Alimentar;

Vila Nova de Famalicão, 29 de Fevereiro de 2012

A Administração

**CITEVE**


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

## DECLARAÇÃO

O **CITEVE** – Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, declara para os devidos efeitos que **Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga**, portador do Número de Identificação Civil 10696483, foi auditor interno nos nossos laboratórios no âmbito da EN/ISO IEC17025 e vogal na comissão técnica das águas da RELACRE.

Vila Nova de Famalicão, 16 de Maio de 2012

O Deptº Financeiro e Recursos Humanos



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

DFQ-047/01

## DECLARAÇÃO COMPROVATIVA DE EXPERIÊNCIA FORMATIVA

Eu, Alfredo Augusto Azevedo Morais Lima, na qualidade de Director do Departamento de Formação e Qualificação do CITEVE, certificado pela DGERT, NIPC 502 201 886, com sede na Quinta da Maia – Rua Fernando Mesquita, 2785, 4760-034 Vila Nova de Famalicão, declaro que Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga, portador do Bilhete de Identidade n.º 10696483 6ZZ0, valido até 25/05/2014, titular de Licenciatura em Química Industrial, exerceu funções como Formador nesta entidade, ministrando as UFCD, na(s) área(s) e no total de horas a seguir discriminados:

Ano Escolar	Data de Início		Data de Conclusão		Área de Formação	Nível	Curso	N.º total de horas
	Dia	Mês	Dia	Mês				
2010/2011	07	01	16	02	541 - Indústrias Alimentares	III	TÉCNICO DE CONTROLO DE QUALIDADE ALIMENTAR 1714 - Volumetria de oxidação-redução	25
2010/2011	18	10	15	12	541 - Indústrias Alimentares	III	TÉCNICO DE CONTROLO DE QUALIDADE ALIMENTAR 1711 -Análise volumétrica	25
<b>Total</b>								<b>50</b>

V. N. Famalicão, 23 de Novembro de 2011

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

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

## DECLARAÇÃO COMPROVATIVA DA EXPERIÊNCIA FORMATIVA

Declara-se que **Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga**, portador do BI n.º **10696483** emitido em **15/07/2003**, pelo Arquivo de Identificação de **Lisboa**, exerceu funções como formador pelo CITEVE – Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, na Quinta da Corredoura - 6201-907 Covilhã, representada pelo Director Geral Hélder Fernando da Glória Rosendo, portador do BI n.º 14174447, emitido em 09/01/2006, pelo Arquivo de Identificação de Braga, de acordo com o que a seguir se descreve:

Ano Escolar (01/09 a 31/08)	Data de Início (Dia/Mês)	Data de Conclusão (Dia/Mês)	Componente de Formação	Domínio/Unidade de Formação	Nível	Duração (Horas)	N.º Contrato
2006/2007	30/10	20/11	Científico Tecnológico	QUALIDADE DA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO	V	<b>15</b>	Não tem
2005/2006	06/06	20/06	Científico Tecnológico	TÉCNICAS DE AMOSTRAGEM DE ÁGUAS E EFLUENTES	V	<b>10,5</b>	Não tem

Covilhã, 28 de Maio de 2008

Departamento de Formação



(Goret Almeida)



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

**SNCP**

SISTEMA NACIONAL DE CERTIFICAÇÃO PROFISSIONAL

## CERTIFICADO DE APTIDÃO PROFISSIONAL

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

Certifica-se que **RUI ALEXANDRE PEREIRA DA COSTA CARQUEIJEIRO ESPIGA** nascido em 17-07-1976, natural de S. Sebastião-Setúbal, portador do B.I. n.º 10696483 emitido pelo Arquivo de Identificação de Aveiro, em 17-04-2001, possui competências pedagógicas para exercer a profissão de **FORMADOR (M/F)**, conforme as que são definidas no respectivo perfil profissional.

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

Coimbra, 24 de Outubro de 2003

O Subdelegado Regional

(José Batalim)

---

Certificado n.º EDF 17848/2003 DC Válido até 24-10-2008

---

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

Nos termos do disposto no artigo 19.º do mesmo decreto-lei, o acesso e utilização do RPLE depende da celebração de um acordo escrito entre o interessado e a APA para abertura e manutenção da respectiva conta e determina o pagamento de uma taxa anual à APA a fixar por portaria do membro do Governo responsável pela área do ambiente, destinada a suportar os custos de gestão e manutenção do registo.

Assim:

Ao abrigo do disposto no n.º 6 do artigo 19.º do Decreto-Lei n.º 233/2004, de 14 de Dezembro, na redacção dada pelo Decreto-Lei n.º 154/2009, de 6 de Julho:

Manda o Governo, pela Ministra do Ambiente e do Ordenamento do Território, o seguinte:

#### Artigo 1.º

##### Objecto

A presente portaria estabelece a taxa devida à Agência Portuguesa do Ambiente (APA) pelo acesso e utilização do Registo Português de Licenças de Emissão (RPLE).

#### Artigo 2.º

##### Âmbito de aplicação

1 — A taxa referida no artigo anterior é devida por quem detenha uma conta de depósito de operador ou uma conta de depósito pessoal, no RPLE.

2 — As contas de depósito de operador são detidas pelos operadores de instalações abrangidas pelo Decreto-Lei n.º 233/2004, de 14 de Dezembro, na sua redacção actual, aos quais tenha sido atribuído título de emissão de gases com efeito de estufa e se encontre válido.

3 — As contas de depósito pessoal são detidas pelas pessoas singulares ou colectivas não incluídas no número anterior.

#### Artigo 3.º

##### Taxa

A APA cobra anualmente as seguintes taxas pelo acesso e utilização do RPLE:

- a) Por conta de depósito de operador — € 800;
- b) Por conta de depósito pessoal — € 125.

#### Artigo 4.º

##### Liquidação

1 — As taxas referidas no artigo anterior são devidas anualmente e devem ser pagas pelos titulares das contas de depósito de operador ou de depósito pessoal até ao dia 31 de Janeiro de cada ano.

2 — A falta de pagamento das taxas nos prazos fixados determina a suspensão da utilização da conta de depósito de operador ou de depósito pessoal, nos termos definidos pelo director-geral da APA ao abrigo do n.º 5 do artigo 19.º do Decreto-Lei n.º 233/2004, de 14 de Dezembro, na sua redacção actual.

3 — Sem prejuízo do disposto no número anterior, no 1.º ano de vigência do acordo para abertura e manutenção de conta, ou em caso de encerramento de conta no RPLE determinado nos termos do Regulamento (CE) n.º 2216/2004, da Comissão, de 21 de Dezembro, alterado pelo Regulamento (CE) n.º 994/2008, da Comissão, de 8 de Outubro, o montante da taxa a pagar é proporcional ao período temporal de vigência do acordo nesse ano.

4 — As taxas devidas no ano de 2010 devem ser pagas pelos titulares das contas de depósito de operador ou de depósito pessoal no prazo de um mês a contar da data da publicação da presente portaria.

#### Artigo 5.º

##### Receita

O produto das taxas cobradas nos termos da presente portaria constitui receita própria da APA.

#### Artigo 6.º

##### Actualização

A primeira actualização do valor da taxa a que se refere o n.º 7 do artigo 19.º do Decreto-Lei n.º 233/2004, de 14 de Dezembro, na sua redacção actual, é efectuada no ano subsequente à data da publicação da presente portaria.

#### Artigo 7.º

##### Entrada em vigor

A presente portaria entra em vigor no dia seguinte ao da sua publicação.

A Ministra do Ambiente e do Ordenamento do Território, *Dulce dos Prazeres Fidalgo Álvaro Pássaro*, em 23 de Setembro de 2010.

## MINISTÉRIO DO TRABALHO E DA SOLIDARIEDADE SOCIAL

### Portaria n.º 994/2010

de 29 de Setembro

O Instituto do Emprego e Formação Profissional, I. P. (IEFP, I. P.), enquanto serviço público que tem por missão promover a criação e a qualidade do emprego e combater o desemprego, através da execução de políticas activas, nomeadamente, de formação profissional, tem assumido a competência de certificação e organização da bolsa nacional de formadores, em consonância com as necessidades do mercado.

Contudo, a necessidade de renovação periódica dos certificados de aptidão pedagógica dos formadores, para além de gerar constrangimentos ao nível do desenvolvimento da dinâmica da formação profissional, também não se compadece com o actual quadro jurídico da formação profissional decorrente da Resolução do Conselho de Ministros n.º 173/2007, de 7 de Novembro, designadamente do regime jurídico do Sistema Nacional de Qualificações, instituído pelo Decreto-Lei n.º 396/2007, de 31 de Dezembro.

Aliás, à semelhança de outros profissionais com funções de educação e formação, as competências necessárias ao exercício da actividade de formador devem continuar a ser reconhecidas como válidas a partir do momento da respectiva certificação, nada impedindo que os formadores possam e devam continuar a desenvolver as suas competências através do exercício da actividade profissional e da formação contínua.

Assim:

Nos termos do artigo 1.º do Decreto-Lei n.º 211/2006, de 27 de Outubro, e do n.º 6 do artigo 7.º e do n.º 1 do ar-

tigo 20.º do Decreto-Lei n.º 396/2007, de 31 de Dezembro, manda o Governo, pelo Secretário de Estado do Emprego e da Formação Profissional, o seguinte:

**Artigo 1.º**

**Validade dos certificados de aptidão pedagógica de formador**

1 — Os certificados de aptidão pedagógica de formador, emitidos ao abrigo do Decreto Regulamentar n.º 66/94, de 18 de Novembro, com as alterações introduzidas pelo Decreto Regulamentar n.º 26/97, de 18 de Junho, incluindo aqueles que tenham sido renovados nos termos do disposto na Portaria n.º 1119/97, de 5 de Novembro, consideram-se emitidos sem dependência

de qualquer período de validade, não carecendo de ser objecto de renovação.

2 — O disposto no número anterior aplica-se igualmente aos certificados de aptidão pedagógica de formador que se encontrem caducados à data da entrada em vigor da presente portaria.

**Artigo 2.º**

**Vigência**

O presente diploma entra em vigor no dia seguinte ao da sua publicação.

O Secretário de Estado do Emprego e da Formação Profissional, *Valter Victorino Lemos*, em 21 de Setembro de 2010.

## *Certificados de Estágio*

---



Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil  
e do Vestuário de Portugal

## DECLARAÇÃO

Para os devidos efeitos se declara que Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga, portador do B.I. nº 10696483, emitido em 09/10/1995 , pelo Arquivo de Identificação de Setúbal, frequentou um estágio no âmbito do PRODEP, no CITEVE – Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal – Delegação da Covilhã, desde 01/07/2000 a 29/12/2000, no Laboratório de Águas.

Covilhã, 29 de Dezembro de 2000.

Departamento de Formação



.....



## PARECER

Para os devidos efeitos, declara-se que RUI ALEXANDRE P. C.C. ESPIGA entre 01/07/2000 e 31/12/2000 efectuou no Laboratório de Águas do CITEVE –Covilhã um estágio no âmbito do programa PRODEP III, tendo atingido os objectivos propostos. O desenvolvimento do trabalho foi concluído com sucesso, tendo-lhe sido atribuída a classificação de **Muito Bom**.

Refira-se ainda, que o estagiário acima mencionado, foi assíduo e pontual durante todo o estágio.

Covilhã, 22 de Janeiro de 2001

A Orientadora de Estágio

(Maria Cecília Alexandre)



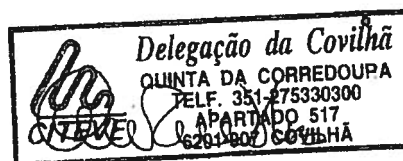
Centro Tecnológico das Industrias Têxtil  
e do Vestuário de Portugal

## DECLARAÇÃO

Para os devido efeitos se declara que que Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga, portador do B.I. nº 10696483 de 09/10/1995, realizou um Estágio Curricular de 2 meses no CITEVE – Polo da Covilhã, com início a 01/01/2001 e fim a 28/02/2001.

Covilhã, 28 de Fevereiro de 2001.

Departamento de Recursos Humanos



(Cristina Reis)

## CERTIFICADO DE FREQUÊNCIA DE ESTÁGIO PROFISSIONAL

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

Certifica-se que Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga, natural de Setúbal, nascido a 17/07/1976, portador do B.I. nº 10696483, emitido pelo Arquivo de Identificação de Aveiro, em 17/04/2001, concluiu, nesta Entidade, um Estágio Profissional, em contexto real de trabalho, como Técnico Superior no Laboratório de Águas e Efluentes, que decorreu de 01 - 03 - 2001 a 30 - 11 - 2001, com a duração total de 9 meses, tendo obtido o seguinte aproveitamento: MUITO BOM.

Covilhã, 30 de Novembro de 2001.

O Representante da Entidade,



*Certificados de Formação*

*(Área Laboratorial)*

---

# CERTIFICADO DE PRESENÇA

Certificamos que

Rui Alexandre Pereira da Costa Espiga

frequentou a edição de

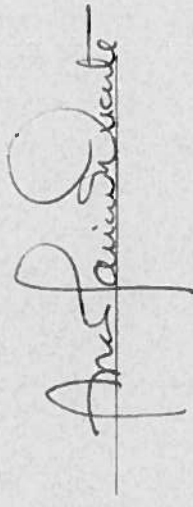
20/21/22 de Março de 2002

da acção de formação

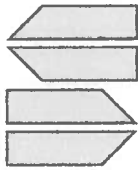
"Validação de Métodos Internos em Laboratórios de Análise  
Físico-Química" -21H

**REL4GRÉ**  
Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

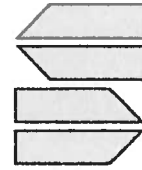
A DIRECÇÃO TÉCNICA



# SKALAR



## Certificate of Proficiency



This certificate is awarded to the undermentioned  
having achieved a full and detailed knowledge  
of the correspondingly cited analyzer.

The holder of this certificate is fully qualified for  
complete operation and maintenance of the analyzer.

The training course was provided for the Product lines

*TOC and TN Analyses*

The analyzer the training course was given on was

*The Formacs <sup>series</sup> Analyzer*

***Awarded to***

**Mr. Rui Espiga**

***Trained by***

*Mr. Michel Kieboom*

***Authorised by***

*Mr. Chris Meijts*

***Duration***

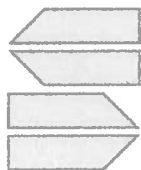
From Monday 15<sup>th</sup> to Wednesday 17<sup>th</sup> July 2002

**Certificate Number**

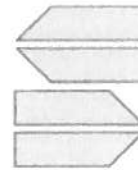
**154646**



# SKALAR



## Certificate of Proficiency



This certificate is awarded to the undermentioned  
having achieved a full and detailed knowledge  
of the correspondingly cited analyzer.

The holder of this certificate is fully qualified for  
complete operation and maintenance of the analyzer.

The training course was provided for the Product line  
*Continuous Flow and Robotic Analyses*

The analyzer the training course was given on was  
*The San<sup>PLUS</sup> and The SP100*

**Awarded to**

**Mr. Rui Espiga**

**Trained by**

**Mr. Arno van Dongen**

**Authorised by**

**Mr. Chris Meivis**

**Duration**

**Monday 9<sup>th</sup> to Friday 13<sup>th</sup> December 2002**

**Certificate Number**

**154678**



# CERTIFICADO DE PRESENÇA

Certificamos que

**Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga**

frequentou a edição de

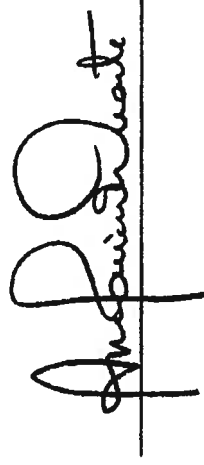
**11, 12, 15, 16 e 17 de Dezembro de 2003**

da acção de formação

**Estatística Aplicada a Laboratórios de Análise-35H**

**RELACRE**  
Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

A DIRECÇÃO TÉCNICA



**RELACRE**

Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

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

## CERTIFICADO DE PRESENÇA

Certificamos que

**Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeira  
Espiga**

natural de Setúbal, nascido(a) a 17-07-1976,  
nacionalidade Portuguesa, portador(a) do Bilhete de Identidade  
nº 10696483 emitido pelo arquivo de identificação de Aveiro  
em 17-04-2001 frequentou em 14, 15 de Outubro e 10 de  
Dezembro de 2004 com a duração total de 21 horas, a Acção de  
Formação

## **Incertezas nos Laboratórios de Análise Química**



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

Lisboa, 10 de Novembro de 2004

A DIRECÇÃO TÉCNICA

## **Incertezas nos Laboratórios de Análise Química**

### **• objectivos**

No final da acção de formação os formandos estarão:

- Sensibilizados para as metodologias de determinação de Incertezas nas Análises Químicas.
- Habilitados para a implementação das referidas metodologias à realidade do seu Laboratório.

### **• metodologia**

Exposição de conceitos e técnicas; Análise e simulação de casos práticos com recurso a suporte informático.

### **• destinatários**

Directores e Técnicos de Laboratórios e Empresas industriais da área de Química

## **conteúdo programático**

### **1. CONCEITOS GERAIS TEÓRICOS**

- Uma reflexão importante
- Erro e Incerteza da medição
- Documentação de suporte
- Impacto e relacionamento com os clientes
- Relacionamento com o IPQ
- Avaliação teórica e validação prática de incertezas
- Algarismos significativos
- Arredondamentos

### **2. EXPRESSÃO DA INCERTEZA**

- Incerteza combinada
- Incerteza expandida
- Factores de cobertura

### **3. TIPOS DE AVALIAÇÃO DE INCERTEZAS**

### **4. METODOLOGIAS DE CÁLCULO**

### **5. DOCUMENTAÇÃO GUIA RELEVANTE**

- EURACHEM /CITAC, IPQ e European co-operation for Accreditation

### **6. INCERTEZAS SEGUNDO A NORMA NP EN ISO/IEC 17025**

### **7. EXEMPLIFICAÇÃO DO CÁLCULO DE INCERTEZAS**

- Métodos clássicos
- Volumetrias
- Gravimetrias
- Métodos com traçado de rectas de calibração
- Calibrações lineares
- Calibrações quadráticas
- Métodos de leitura directa

3 dias	21 horas			
data		local	formador	referência
⇒ 14, 15 Outubro e 10 de Dezembro de 2004		Porto-CATIM	Augusto Castro	I1

# CERTIFICADO DE PRESENÇA

Certificamos que

Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga

frequentou a edição de

18 de Outubro de 2005

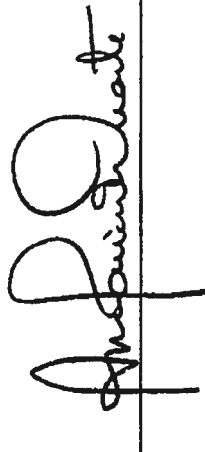
da acção de formação

Workshop

"Incertezas em Análise Química"

**RELACRE**  
Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

A DIRECÇÃO TÉCNICA



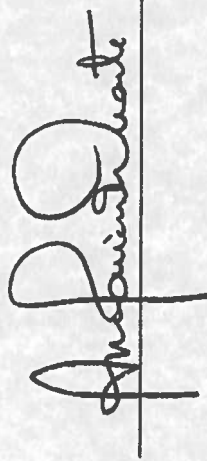
# CERTIFICADO DE PRESENÇA

Certificamos que  
Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga  
frequentou a edição de  
7 de Novembro de 2006  
da acção de formação

Sessão de Informação e Debate "Incertezas em Análise  
Química-Abordagens e Metodologias"

**RELACRE**  
Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

A DIRECÇÃO TÉCNICA





Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

Rua Filipe Folque, N.º 2 - 8º Dto. - 1050-113 LISBOA  
Número de Identificação de Pessoa Colectiva 502578874

## CERTIFICADO DE PRESENÇA

Certificamos que

**Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro  
Espiga**

natural de Setúbal, nascido(a) a 17-07-1976,  
nacionalidade Portuguesa, portador(a) do Bilhete de Identidade  
nº 10696483 emitido pelo arquivo de identificação de Lisboa  
em 15-07-2003 frequentou em 18 de Dezembro de 2006 com a duração  
total de 7 horas, a Acção de Formação

**Estatística Aplicada aos Ensaios de  
Comparação Interlaboratorial**



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

18 de Dezembro de 2006

A DIRECÇÃO TÉCNICA

Modalidade de Formação: Aperfeiçoamento

Área de Formação: 460

Resumo das competências adquiridas no final da formação:

- - Rever as principais ferramentas estatísticas envolvidas na determinação dos resultados de Ensaio de Comparação Interlaboratorial.

### **Estatística Aplicada aos Ensaio de Comparação Interlaboratorial**

<b>Módulos/Temas</b>	<b>Duração</b>
Conceitos Básicos de Estatística	1
Estudos Interlaboratoriais	2
Análise Estatística de um Estudo de Aptidão	2
Aplicação Prática dos Valores de Exactidão e Precisão	2
<b>Nº total de horas</b>	<b>7</b>

# CERTIFICADO DE PRESENÇA

Certificamos que

Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga

participou na Acção de Sensibilização

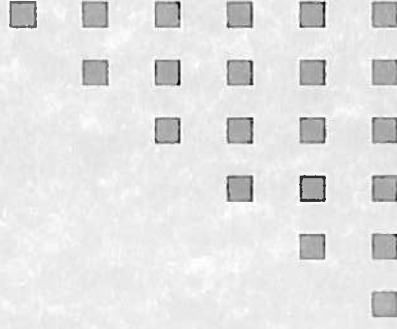
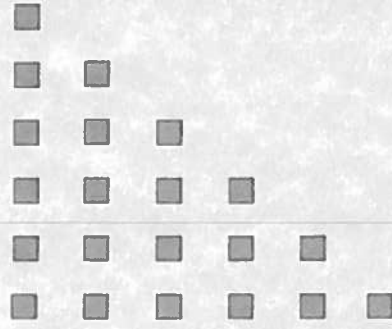
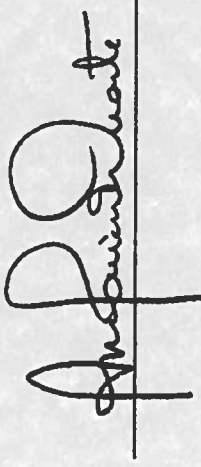
Qualidade da Água-Determinação de Cheiro e Sabor-  
Metodologia de Escolha Não Forçada (EN 1622:2006)

que decorreu em

Lisboa, 30 de Março de 2011

**RELACRE**

Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal  
A DIRECÇÃO TÉCNICA



*Certificados de Formação*  
*(Área Qualidade, Ambiente e Segurança)*

---

# CERTIFICADO

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

Departamento de Formação

  
(Cristina Reis)



## **OBJECTIVOS DA ACÇÃO**

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

## **PLANO CURRICULAR**

### Módulo 1

- Aspectos Globais Ambientais
- Qualidade e Ambiente

### Módulo 2

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

### Módulo 3

- Rotulagem Ecológica

### Módulo 4

- Sistemas de Gestão Ambiental
- Norma ISO 14001
- EMAS

### Módulo 5

- Boas Práticas Ambientais

# CERTIFICADO

Pelo presente se certifica que RUI ALEXANDRE PEREIRA DA COSTA CARQUEIJEIRO frequentou, com assiduidade, o curso "AUDITORIAS AMBIENTAIS" no CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, com duração de 36 horas, entre 03 de Setembro e 05 de Novembro de 2001.

Covilhã, 21 de Dezembro de 2001.

Departamento de Formação

  
\_\_\_\_\_  
(Cristina Reis)

## **OBJECTIVOS DA ACÇÃO:**

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

## **PLANO CURRICULAR:**

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

# CERTIFICADO

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

Covilhã, 8 de Janeiro de 2002.

Departamento de Formação



---

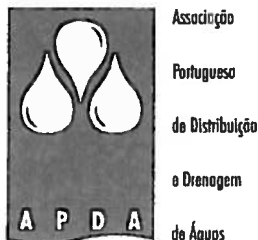
(Cristina Reis)

### **OBJECTIVOS DA ACÇÃO:**

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

### **PLANO CURRICULAR:**

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



Associação  
Portuguesa  
de Distribuição  
e Drenagem  
de Águas

# CERTIFICADO

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

**Rui Alexandre Pereira da Costa Carquejeiro Espiga**

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

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

Lisboa, 15 de Março de 2002

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



PROGRAMA OPERACIONAL EMPREGO,  
FORMAÇÃO E DESENVOLVIMENTO SOCIAL  
(POEFDS)



COMUNIDADE EUROPEIA  
Fundo Social Europeu



# CERTIFICADO DE FREQUÊNCIA DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL

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

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

Certifica-se que **Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga**, natural de Setúbal (São Sebastião), nascido a 17-07-1976, nacionalidade Portuguesa, sexo Masculino, portador do documento de identificação Bilhete de Identidade n.º 10696483, emitido por Aveiro em 17-04-2001, frequentou de 07 de Maio de 2002 a 04 de Julho de 2002 com a duração total de 42 horas, o Curso de Formação Profissional

## IMPLEMENTAÇÃO DE SISTEMAS DA QUALIDADE ISO 9000:2000

Covilhã, 05 de Agosto de 2002

O Responsável pela Entidade Formadora



(Cristina Reis)

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

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

### **PLANO CURRICULAR:**

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

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

Associação  
Empresarial  
da Região de  
Castelo Branco

**NERCAB**

**Cfe**  
centro  
formação  
empresarial

## CERTIFICADO

Certifica-se que **RUI ALEXANDRE ESPIGA**, natural de Setúbal, nascido a 17/07/1976, de nacionalidade Portuguesa, sexo masculino, portador do bilhete de identidade nº 10696483, emitido em 17/04/2001, pelo arquivo de identificação de Aveiro, concluiu com **aproveitamento**, em 26/06/2002, o Curso de Formação Profissional de

### PREPARAR A EMPRESA PARA A CERTIFICAÇÃO DA QUALIDADE

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

O Director

  
(Benjamin Rafael)

Castelo Branco, 3 de Setembro de 2002

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

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

**OBSERVAÇÕES**

Identificação da Entidade Formadora:

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

Entidade Formadora Acreditada pelo INOFOR - Informação n.º AC/702/00

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

Escala de Avaliação para formandos com aproveitamento:

Suficiente

Bom

Muito Bom

Excelente

# CERTIFICADO DE FREQUÊNCIA DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL

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

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

Certifica-se que **Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga**, natural de Setúbal (S. Sebastião), nascido a 17/07/1976, nacionalidade Portuguesa, sexo Masculino, portador do documento de identificação Bilhete de Identidade n.º 10696483, emitido por Aveiro em 17/04/2001, frequentou de 14 de Junho de 2002 a 06 de Julho de 2002 com a duração total de 30 horas, o Curso de Formação Profissional

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

Covilhã, 02 de Setembro de 2002

Certificado N.º 67

O Responsável pela Entidade Formadora



ESTADO PORTUGUÊS  
COMUNIDADE EUROPEIA  
Fundo Social Europeu



  
(Cristina Reis)



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

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

**PLANO CURRICULAR:**

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

**6 horas**

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

**6 horas**

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

**6 horas**

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

**9 horas**

- Requisitos de Gestão;
- Requisitos Técnicos

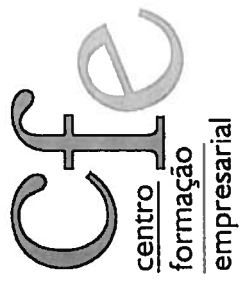
**Módulo V – Exemplos Práticos.**

**3 horas**

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



Associação  
Empresarial  
da Região de  
Castelo Branco



# CERTIFICADO

Certifica-se que **RUI ALEXANDRE ESPIGA**, natural de Setubal, nascido a 17/07/1976, de nacionalidade Portuguesa, sexo masculino, portador do bilhete de identidade nº 10696483, emitido em 17/04/2001, pelo arquivo de identificação de Aveiro, concluiu com **aproveitamento**, em 28/09/2002, o Curso de Formação Profissional de

## AUDITORIAS INTERNAS

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

O Director

  
(Benjamin Rafael)

Castelo Branco, 25 de OUTUBRO de 2002

MODALIDADE DE FORMAÇÃO: Formação Contínua

ÁREA DE FORMAÇÃO: Enquadramento na Organização/Empresa

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

**OBSERVAÇÕES**

Identificação da Entidade Formadora:

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

Entidade Formadora Acreditada pelo INOFOR - Informação n.º AC/702/00

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

Escala de Avaliação para formandos com aproveitamento:

Suficiente

Bom

Muito Bom

Excelente

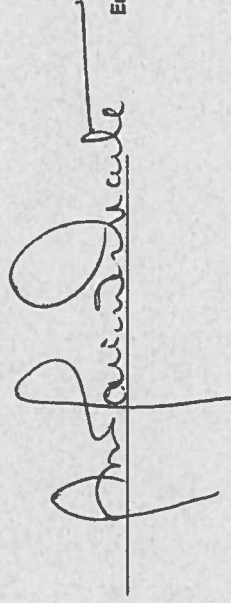
# CERTIFICADO DE PRESENÇA

Certificamos que  
Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga  
frequentou a edição de  
30 de Setembro 1/2/3/4 de Outubro de 2002  
da acção de formação

Acreditação de Laboratórios: Análises Químicas, Clínicas e  
Microbiológicas-35H

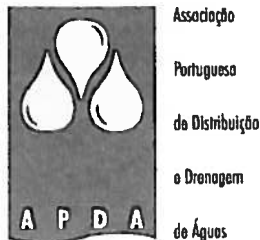
**RELACRE**  
Associação de Laboratórios Acreditados

A DIRECÇÃO TÉCNICA

  
inófor

Entidade Formadora Acreditada





Associação  
Portuguesa  
de Distribuição  
e Drenagem  
de Águas

## CERTIFICADO DE FREQUÊNCIA DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL

(Dec. Reg. n.º 35/2002)

### ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DE DISTRIBUIÇÃO E DRENAGEM DE ÁGUAS

Certifica-se que **Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga** natural de Setúbal nascido a 17-07-1976, nacionalidade Portuguesa, sexo Masculino, portador do Bilhete de Identidade n.º 10696483, emitido pelo Arquivo de Identificação de Aveiro em 17-04-2001, frequentou de 27-11-2002 a 20-12-2002 na Covilhã, com a duração total de 49 horas, o curso de formação profissional

#### Gestão de Etar / Lamas de Etar

Lisboa, 20 de Dezembro 2002

O Responsável pela Entidade Formadora

Ângelo Gromicho  
(Vice-Presidente da APDA)

Certificado n.º 486/2002



PROGRAMA OPERACIONAL EMPREGO,  
FORMAÇÃO E DESENVOLVIMENTO  
SOCIAL (POEFDS)



COMUNIDADE EUROPEIA  
Fundo Social Europeu

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

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

**PLANO CURRICULAR:**

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

**Carga horária:** 49 horas

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

---

# CERTIFICADO DE FREQUÊNCIA DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL

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

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

Certifica-se que **Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijelo Espiga**, natural de Setúbal (S. Sebastião), nascido a 17/07/1976, nacionalidade Portuguesa, sexo Masculino, portador do documento de identificação Bilhete de Identidade n.º 10696483, emitido pelo Arquivo de Identificação de Lisboa em 15/07/2003, frequentou de 10 de Setembro de 2004 a 25 de Setembro de 2004 com a duração total de 30 horas, o Curso de Formação Profissional

## TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

Covilhã, 27 de Setembro de 2004

Certificado N.º 750

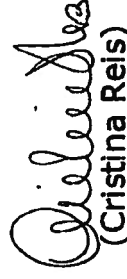
O Responsável pela Entidade Formadora



ESTADO PORTUGUÊS  
FUNDO SOCIAL EUROPEU



COMUNIDADE EUROPEIA  
Fundo Social Europeu

  
(Cristina Reis)

## MODALIDADE DE FORMAÇÃO: Formação de Actualização/Aperfeiçoamento

ÁREA DE FORMAÇÃO: 850 – Protecção do Ambiente

### PLANO CURRICULAR:

<b>1</b>	<b>Recursos hídricos e Meio Ambiente</b> .....	<b>3 horas</b>
1.1	<i>Efluentes líquidos</i>	
1.2	<i>Legislação ambiental específica</i>	
<b>2</b>	<b>Polluição das águas</b> .....	<b>3 horas</b>
2.1	Caracterização da água e águas residuais, parâmetros mais significativos	
2.2	Amostragem e preservação de amostras	
2.3	Parâmetros críticos e carga poluente	
2.4	Exemplos práticos	
<b>3</b>	<b>Boas práticas de racionalização dos consumos de água (prevenção à poluição)</b> .....	<b>3 horas</b>
3.1	Redução na fonte	
3.2	Produtos químicos ambientalmente favoráveis	
3.3	Critérios de selecção das águas mais poluídas e menos poluídas	
3.4	Noções práticas de dimensionamento de tanques de armazenamento/homogeneização	
<b>4</b>	<b>Processos biológicos</b> .....	<b>6 horas</b>
4.1	Tratamentos aeróbios (lamas activadas, tanques percoladores e outros)	
4.2	Tratamentos anaeróbios	
<b>5</b>	<b>Tratamentos físico-químicos</b> .....	<b>12 horas</b>
5.1	Coagulação/floculação ou coagulação/flotação	
5.2	Oxidação com ozono	
5.3	Métodos de filtração por membranas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose Inversa)	
5.4	Adsorção com carvão activado	
5.5	Resinas de permuta iónica	
5.6	Trabalhos práticos	
<b>6</b>	<b>Deposição e tratamento de lamas</b> .....	<b>1 hora</b>
6.1	Transformação das lamas e reutilização	
6.2	Deposição em aterros	
6.3	Tratamentos térmicos	
<b>7</b>	<b>Estudo de casos</b> .....	<b>2 horas</b>

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

  
**RELACRE**

Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

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

Certificamos que

**Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro  
Espiga**

natural de Setúbal, nascido(a) a 17-07-1976,  
nacionalidade Portuguesa, portador(a) do Bilhete de Identidade  
nº 10696483 emitido pelo arquivo de identificação de Lisboa  
em 15-07-2003 frequentou em 27 de Novembro, 3, 4, 6, 10, 11, 13, 17,  
18 e 20 de Dezembro de 2004 com a duração total de 49 horas, a Acção  
de Formação

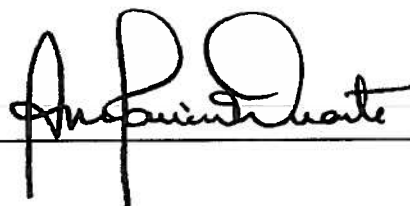

**Segurança em Laboratórios**



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

20 de Dezembro de 2004

A DIRECÇÃO TÉCNICA

# Segurança em Laboratórios

---

## 1. Objectivos

### 1ª Parte (Formação Base):

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

### 2ª Parte (Grupo Avançado):

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

## 2. Metodologia

As sessões seguirão uma metodologia predominantemente prática.

## 3. Destinatários

Directores, Responsáveis Técnicos e Técnicos de Laboratório.

## 4. Formador

Marco Freire  
José Flávio Martins  
Fernando Lucas

## 5. Datas

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

## 6. Duração

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

## 7. Horário

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

## 8. Local

Instalações do CITEVE - Covilhã

## 9. Conteúdo programático

### 1ª Parte (Formação Base):

#### 1. Conceitos Fundamentais:

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

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

#### 2. Prevenção e Combate a Incêndios

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

#### 3. Cuidados de Primeiros Socorros

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

### 2ª Parte (Grupo avançado):

#### 1. Enquadramento legal das actividades de Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho

#### 2. Análise de riscos

#### 3. Prevenção de riscos profissionais

#### 4. Concepção de locais de trabalho

---

# CERTIFICADO


Certifica-se que **RUI ALEXANDRE PEREIRA C. CARQUEJEIRO ESPIGA**, natural de Setúbal, nascido(a) a 17-07-1976, de nacionalidade Portuguesa, sexo Masculino, portador(a) do bilhete de identidade nº 10696483, emitido em 15-07-2003, pelo arquivo de identificação de Lisboa, concluiu com **aproveitamento**, em 07-12-2005, o Curso de Formação Profissional de

## NORMAS HACCP

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

Castelo Branco, 14 de Junho de 2006

O Director



(Benjamim Rafael)

MODALIDADE DE FORMAÇÃO: Formação Contínua

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

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

**OBSERVAÇÕES**

Identificação da Entidade Formadora:

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

Entidade Formadora Acreditada pelo IQF - Informação n.º 569C1\_R2PP de 2005-03-11

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

Escala de Avaliação para formandos com aproveitamento:

Suficiente

Bom

Muito Bom

Excelente



## CERTIFICADO DE FREQUÊNCIA DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL

(Dec. Reg. n.º 35/2002)

### ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DE DISTRIBUIÇÃO E DRENAGEM DE ÁGUAS

Certifica-se que **Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga**, natural de S. Sebastião - Setúbal, nascido a 17-07-1976, nacionalidade Portuguesa, sexo Masculino, portador do Bilhete de Identidade n.º 10696483, emitido pelo Arquivo de Identificação de Lisboa em 15-07-2003, frequentou de 03-10-2005 a 19-10-2005, na Covilhã, com a duração total de 48 horas, o curso de formação profissional

#### Gestão de Sistemas de Água e Saneamento

Lisboa, 19 Outubro 2005

O Responsável pela Entidade Formadora

**Carlos Manuel Martins**  
(Presidente da APDA)



União Europeia

Certificado n.º 296 / 2005

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

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

**Conteúdos Programáticos**

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

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

---

# Associação Empresarial Covilhã, Belmonte e Penamacor

Entidade acreditada pelo INOFOR

## Certificado de Formação Profissional

(Decreto Regulamentar nº 35/2002)

Para os devidos efeitos, a ASSOCIAÇÃO EMPRESARIAL DA COVILHÃ, BELMONTE E PENAMACOR (AECBP), com sede no Largo Senhora do Rosário, 7, 6200 Covilhã, com o NIPC 501352309, acreditada pelo Instituto para a Qualidade na Formação, I.P. (IQF) como entidade formadora, nos termos da Portaria nº 782/97, certifica que RUI ALEXANDRE P.C. CARQUEJEIRO ESPIGA, natural de S. Sebastião, Setúbal, nascido (a) a 17-07-1976, de nacionalidade Portuguesa, sexo Masculino, portador (a) do bilhete de identidade nº 10696483, emitido a 15-07-2003, pelo arquivo de identificação de Lisboa, concluiu com aproveitamento, em 29-07-2005, o Curso de Formação Profissional **GESTÃO DE RESÍDUOS**, co-financiado pelo Fundo Social Europeu (FSE) e Estado Português, ao abrigo do Programa Operacional de Emprego, Formação e Desenvolvimento Social (POEFDS), na sua medida 2.1. Formação Profissional Contínua, Acção Tipo 2121 – Reciclagem, Actualização e Aperfeiçoamento, que decorreu no Gabinete de Formação da AECBP, de 05-07-2005 a 29-07-2005, com a duração total de 42 horas, tendo obtido a classificação final de **BOM**.

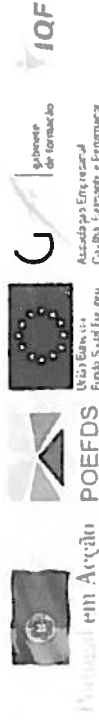
(1) Insuficiente (2) Suficiente (3) Bom 4 (Muito Bom).

A Direcção da AECBP

  
Miguel Lopes Bernardino

Cert. nº  
325/05COVGRS01

Covilhã, 29 de Julho de 2005



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

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

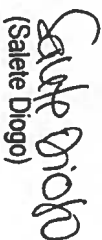
**COMPETÊNCIAS ADQUIRIDAS:** Identificar os requisitos legais associados à gestão de resíduos; caracterizar e classificar os diferentes tipos de resíduos; dar a conhecer alternativas de valorização, processos de tratamento e eliminação.

---

**PLANO CURRICULAR**

Conceitos Básicos	_____	4h.
Legislação sobre resíduos	_____	10h.
Gestão de resíduos urbanos	_____	13h.
Gestão de resíduos industriais	_____	12h.
Visita Técnica a um aterro sanitário ou vídeo sobre o tema	_____	3h.
Total	_____	42h.

O Gabinete de Formação de AECBP

  
(Salette Diogo)



ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DOS RECURSOS HÍDRICOS

SEMINÁRIO SOBRE APLICAÇÃO EM PORTUGAL E NA UNIÃO EUROPEIA DAS  
DIRECTIVAS INCIDENTES NO CICLO URBANO DA ÁGUA

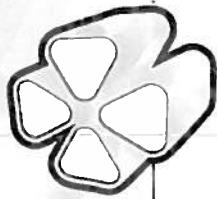
COVILHÃ, 19 A 21 DE SETEMBRO DE 2005

**CERTIFICADO**

Para os devidos efeitos declara-se que *Ju. Alexandra Loupiça*..... esteve presente no Seminário sobre Aplicação em Portugal e na União Europeia das Directivas Incidentes no Ciclo Urbano da Água, realizado na Universidade da Beira Interior, de 19 a 21 de Setembro de 2005.

  
P/la Comissão Organizadora





formação



# CERTIFICADO DE FREQUÊNCIA DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL

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

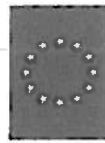
CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, contribuinte n.º 502 201 886, com Residência na Quinta da Corredoura, 6201 - 907 Covilhã

Certifica-se que, **Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga**, natural de Setúbal (S. Sebastião), nascido(a) a 17/07/1976, nacionalidade Portuguesa, sexo Masculino, portador(a) do documento de Identificação Bilhete de Identidade n.º 10696483, emitido por Lisboa em 15/07/2003, frequentou de 01/06/2007 a 22/06/2007, com a duração total de 21 horas, o Curso de Formação Profissional

## NOVA NORMA NP ISO 17025:2005

Covilhã, 22 de Junho de 2007

Certificado N.º 2256/2007



UNIÃO EUROPEIA

Fundo Social Europeu

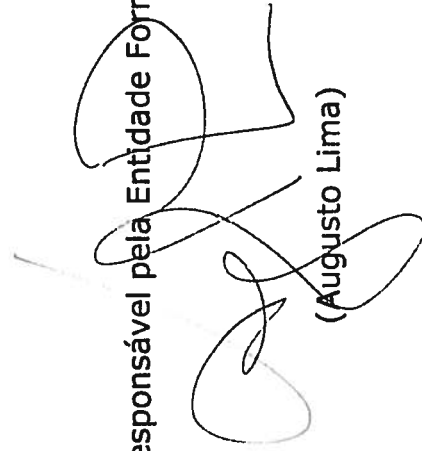


GOVERNO DA REPÚBLICA  
PORTUGUESA

*prime*

Programa de Incentivos à  
Modernização da Economia

O Responsável pela Entidade Formadora



(Augusto Lima)

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

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

**PLANO CURRICULAR:**

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

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





## CERTIFICADO DE FORMACIÓN

**Lugar y Fecha:** PROQUIMIA 18-21 de Junio de 2012

**Trabajador:** Rui Alexandre Espiga

**Descripción Puesto de Trabajo:**

**Sección:**

**Formación recibida:**

- Formación Básica sobre tratamiento y gestión del agua en calderas de vapor, circuitos de refrigeración, circuitos cerrados, ósmosis inversa y centrales humidificadoras
- Duración de la formación: 25 horas.

<b>FORMADOR:</b>	
Firma:	
Nombre: Roger Valdeoriola i Vall Unidad Tecnología Química	



**PROQUIMIA**  
WWW.PROQUIMIA.COM

**PROQUIMIA, S.A. otorga diploma de asistencia y aprovechamiento del curso de formación técnica en:**

---

**TECNOLOGÍA Y GESTIÓN DEL AGUA**

---

**A D./Dña. RUI ALEXANDRE ESPIGA**

---

**PROQUIMIA, S.A.**  
Junio ,2012

# *Certificados de Formação*

*(Área Organizacional e Recursos Humanos)*

---



## CERTIFICADO DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL

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

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

Certifica-se que **Rui Alexandre Pereira da Costa Carqueijeiro Espiga**, natural de Setúbal (S. Sebastião), nascido a 17/07/1976, nacionalidade Portuguesa, sexo Masculino, portador do documento de identificação Bilhete de Identidade n.º 10696483, emitido pelo Arquivo de Identificação de Aveiro em 17/04/2001, concluiu, com aproveitamento, em 20 de Abril de 2002, o Curso de Formação Profissional

### FORMAÇÃO PEDAGÓGICA INICIAL DE FORMADORES

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

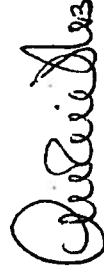
Covilhã, 13 de Maio de 2002

Certificado N.º 427/2002

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

Acção n.º 278/01 DN 06 de 07/02/2002

O Responsável pela Entidade Formadora

  
(Cristina Reis)

**MODALIDADE DE FORMAÇÃO:** Formação Inicial

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

**SAÍDA PROFISSIONAL:** Não Confere

**COMPETÊNCIAS ADQUIRIDAS:**

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

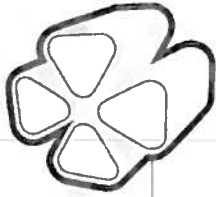
**PLANO CURRICULAR:**

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

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

**ESCALAS DE CLASSIFICAÇÃO**

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



formação



citeve

Centro Tecnológico  
das Indústrias Têxtil  
e do Vestuário  
de Portugal

# CERTIFICADO DE FREQUÊNCIA DE FORMAÇÃO PROFISSIONAL

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

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


Certifica-se que **Rui Alexandre Pereira da Costa C. Espiga**, natural de de Setúbal (S. Sebastião),  
nascido a 17/07/1976, nacionalidade Portuguesa, sexo Masculino, portador do documento de Identificação  
Bilhete de Identidade n.º 10696483, emitido por Lisboa em 15/07/2003, frequentou em 09 de Setembro de  
2004, com a duração total de 4 horas, o Curso de Formação Profissional

## **SENSIBILIZAÇÃO COMERCIAL**

Covilhã, 10 de Setembro de 2004

Certificado N.º 730/2004

O Responsável pela Entidade Formadora

  
(Cristina Reis)

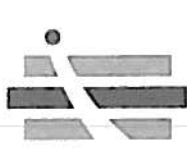
## **MODALIDADE DE FORMAÇÃO: Formação de Atualização/Aperfeiçoamento**

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

### **PLANO CURRICULAR:**

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

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



**NERCAB**  
Associação Empresarial  
Região de Castelo Branco

# CERTIFICADO

**Cfe**  
centro  
formação  
empresarial

Certifica-se que **RUI ALEXANDRE PEREIRA COSTA C. ESPIGA**, natural de Setúbal, nascido(a) a 17/07/1976, de nacionalidade Portuguesa, sexo Masculino, portador(a) do bilhete de identidade nº 10696483, emitido em 15/07/2003, pelo arquivo de identificação de Lisboa, concluiu com **aproveitamento**, em 13/11/2004, o Curso de Formação Profissional de

## Aprovisionamento e Gestão de Stocks

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

Castelo Branco, 07 de Junho de 2005

O Director

  
(Benjamin Rafael)



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



MODALIDADE DE FORMAÇÃO: Formação Contínua  
ÁREA DE FORMAÇÃO: Comércio

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

**OBSERVAÇÕES**

Identificação da Entidade Formadora:

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

Entidade Formadora Acreditada pelo INOFOR - Informação n.º AC/606/02

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

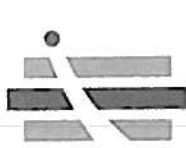
Escala de Avaliação para formandos com aproveitamento:

Suficiente

Bom

Muito Bom

Excelente



**NERcab**

Associação Empresarial  
Região de Castelo Branco

# CERTIFICADO

**Cfe**  
centro  
formação  
empresarial


Certifica-se que **RUI ALEXANDRE P. C. CARQUEJEIRO EPIGA**, natural de Setúbal, nascido(a) a 17/07/1976, de nacionalidade Portuguesa, sexo Masculino, portador(a) do bilhete de identidade nº 10696483, emitido em 15/07/2003, pelo arquivo de identificação de Lisboa, concluiu com **aproveitamento**, em 07/04/2005, o Curso de Formação Profissional de

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

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

Castelo Branco, 14 de Julho de 2005

O Director

  
(Benjamim Rafael)

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

  
Instituto de Qualificação  
de Portugal, I.P.

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

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

**OBSERVAÇÕES**

Identificação da Entidade Formadora:

NERCAB - Associação Empresarial da Região de Castelo Branco, NIF 502 280 360, Av. Do Empresário, Praça NERCAB, 6000-767 Castelo Branco  
Entidade Formadora Acreditada pelo IQF - Informação n.º 669C1\_RZPP de 2005-03-11

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

Escala de Avaliação para formandos com aproveitamento:

- Suficiente
- Bom
- Muito Bom
- Excelente

# Associação Empresarial Covilhã, Belmonte e Penamacor

Entidade acreditada pelo INOFOR

## Certificado de Formação Profissional

(Decreto Regulamentar nº 35/2002)

Para os devidos efeitos, a ASSOCIAÇÃO EMPRESARIAL DA COVILHA, BELMONTE E PENAMACOR (AECBP), com sede no Largo Senhora do Rosário, 7, 6200 Covilhã, com o NIPC 501352309, acreditada pelo Instituto para a Qualidade na Formação, I.P. (IQF) como entidade formadora, nos termos da Portaria nº 782/97, certifica que RUI ALEXANDRE P.COSTA CARQUEIJE, natural de S. Sebastião, Setúbal, nascido (a) a 17-07-1976, de nacionalidade Portuguesa, sexo Masculino, portador (a) do bilhete de identidade nº 10696483, emitido a 15-07-2003, pelo arquivo de identificação de Lisboa, concluiu com aproveitamento, em 22-06-2005, o Curso de Formação Profissional AVALIAÇÃO E GESTÃO DE DESEMPENHO, co-financiado pelo Fundo Social Europeu (FSE) e Estado Português, ao abrigo do Programa Operacional de Emprego, Formação e Desenvolvimento Social (POEFDS), na sua medida 2.1. Formação Profissional Contínua, Acção Tipo 2121 – Reciclagem, Actualização e Aperfeiçoamento, que decorreu no Gabinete de Formação da AECBP, de 30-05-2005 a 22-06-2005, com a duração total de 30 horas, tendo obtido a classificação final de **MUITO BOM**.

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

A Direcção da AECBP

Cart. nº  
217/05COVAGD01

Miguel Lopes Bernardo

Covilhã, 22 de Junho de 2005



MODALIDADE DA FORMAÇÃO: Formação Contínua/de Atualização

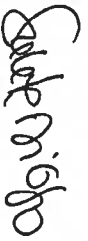
ÁREA DE FORMAÇÃO: Ciências sociais e do comportamento (310)

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

PLANO CURRICULAR

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

O Gabinete de Formação de AECBP

  
(Salete Diogo)



**ena**

ESCOLA DE NEGÓCIOS  
E ADMINISTRAÇÃO

**Morada:**

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

**Telefone:** 22 378 11 00

**Fax:** 22 378 11 09

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

**www.ena.pt**

Certificado n.º 4447 FPIF / 2010

Certificado Homologação n.º EDF/2284/200

Ação N.º 176/2010

# Certificado

## de Formação Profissional

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

A **ENA – Escola de Negócios e Administração**, certifica que **Rui Alexandre Pereira Da Costa Carqueijeiro Espiga**, natural de São Sebastião - Setúbal, nascido(a) a 17-07-1976, nacionalidade Portuguesa, sexo Masculino e portador(a) do Cartão de Cidadão n.º 10696483, concluiu com aproveitamento, em 26/10/2010, o Curso de Formação Profissional, **FORMAÇÃO PEDAGÓGICA INICIAL DE FORMADORES (versão B-Learning)**, que decorreu de 09/09/2010 a 26/10/2010, com a duração total de 123 horas, tendo obtido a classificação final de **MUITO BOM** numa escala de Mau a Muito Bom.

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

Vila Nova de Gaia, 26 de Outubro de 2010

A Direcção

  
Prof. Doutor Aguiar Falcão de Castro



**iena**

ESCOLA DE NEGÓCIOS  
E ADMINISTRAÇÃO

**MODALIDADE DE FORMAÇÃO:** Inicial  
**ÁREA DE FORMAÇÃO:** 146 - Formação de Professores e Formadores  
**SAÍDA PROFISSIONAL:** Não confere  
**COMPETÊNCIAS ADQUIRIDAS:**

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

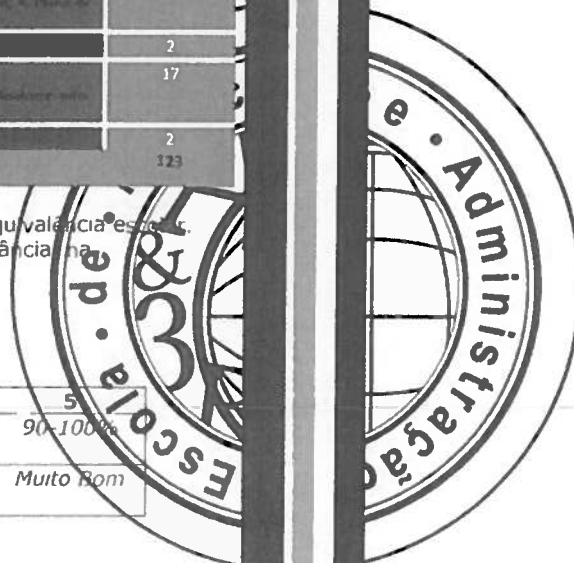
**PLANO CURRICULAR:**

	ESTRUTURA PROGRAMÁTICA	Duração
A	Acóchilimento e integração	
M1	Simulação Pedagógica Inicial	
M2	O formador e o contexto	
M3	Teorias, factores e processos de aprendizagem	
CRA	Comunicação dos resultados da aprendizagem	2
M4	Comunicação e animação de grupos	12
M5	Métodos e técnicas pedagógicas	9
M6	Definir e estruturar objectivos de formação	9
CRA	Comunicação dos resultados da aprendizagem	2
M7	Avaliação da aprendizagem	12
M8	Avaliação da formação	6
M9	Recursos didácticos e TIC	12
M10	Planificação da formação	6
CRA	Comunicação dos resultados da aprendizagem	2
M11	Simulações Pedagógicas Finais	17
E	Encerramento	2
		123

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

**Escalas de Classificação**

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



*Certificados de Participação em  
Congressos*

---



**Departamento de Química**  
**Universidade de Coimbra**

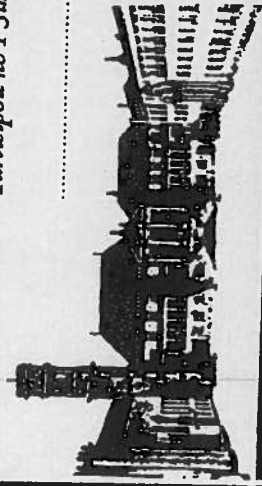


# I SIMPOSIUM NACIONAL DE QUÍMICA INDUSTRIAL

*Audatório da Universidade - Coimbra - Dezembro 12-14, 1995*

*Rui Alexandre P.C.E. Espiga*

*Participou no I Simposium Nacional de Química Industrial*



**P'lo Secretariado do Simposium:**

*Associação Nacional de Industrias Químicas*  
*ATA 351*

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

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

## *Certificado de Participação*

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

Pela UBIQUÍMICA

Pelo Departamento de Química

*Rui Alexandre Espiga*

*António Procência*

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

## *Certificado de Participação*

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

COMPONENTES QUÍMICOS DE *EUCALYPTUS GLOBULUS* L.

Prof. Doutor Jesus Rodilla (Universidade da Beira Interior)

APROVECHAMIENTO DE PRODUCTOS NATURALES POR TRANSFORMACION EN DRIMANOS ACTIVOS

Prof. Doutor David Diez Martín (Universidad de Salamanca)

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

Prof. Doutor Luís Vieira Ferreira (Instituto Superior Técnico)

SÍNTESE DE CIANINAS

Prof. Doutor Paulo Almeida (Universidade da Beira Interior)

RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS - PRESENTE E FUTURO

Eng. Nelson Duarte

TECNOLOGIAS DE MEMBRANA

Prof. Doutora Teresa Amorim (Universidade do Minho)

BIOTECNOLOGIA

Prof. Doutor Manuel Mota (Universidade do Minho)

BIOSENSORES, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Prof. Doutora Maria Helena Gil (Universidade de Coimbra)

BIOCATÁLISE EM SOLVENTES ORGÂNICOS

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

SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE LIPASES

Prof. Doutor João Queiroz (Universidade da Beira Interior)

METALIZAÇÃO QUÍMICA

Prof. Doutora Alice Inocêncio (Universidade da Beira Interior)

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

Professor R. Parsons (University of Southampton)

SOLUÇÕES PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO DE pH

Prof. Doutora Isabel Ferra (Universidade da Beira Interior)

CRONOPOTENCIOMETRIA EM CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

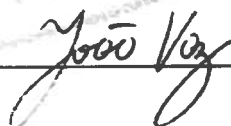
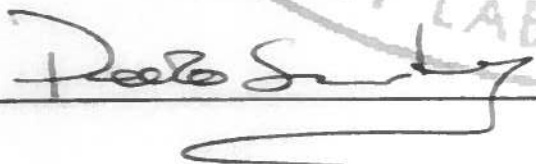
Prof. Doutor Anibal Inocêncio (Universidade da Beira Interior)

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

Prof. Doutor H. Baltruschat (Universität Bonn)

Pela UBIQUÍMICA

Pela UBIQUÍMICA



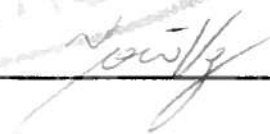
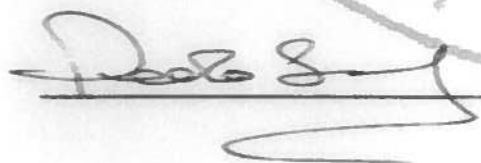
# 2<sup>as</sup> Jornadas Nacionais de Química Industrial

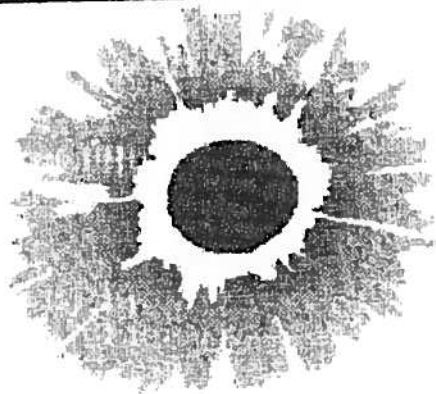
## *Certificado de Participação*

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

Pela UBIQUÍMICA

Pela UBIQUÍMICA





ACADEMIA DOS  
EMPREENDEDORES

## A ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE JOVENS EMPRESÁRIOS

Certifica que

Rei Alexandre Pereira da Costa Carqueijão Espiza  
do Curso de Química Industrial  
participou no Seminário subordinado ao tema "A Necessidade do Espírito  
Empreendedor", organizado pela Associação Nacional de Jovens  
Empresários no âmbito do projecto Academia dos Empreendedores e que  
decorreu na/no Universidade da Beira Interior  
no dia 14 de Janeiro de 1999.

Carimbo da Associação de  
Estudantes



O Presidente da ANJE

Eng. Fernandes Thomaz



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

## *Certificado de Participação*

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

Pela UBIQUÍMICA



# IV JORNADAS NACIONAIS DE QUÍMICA INDUSTRIAL

## CERTIFICADO DE PARTICIPAÇÃO

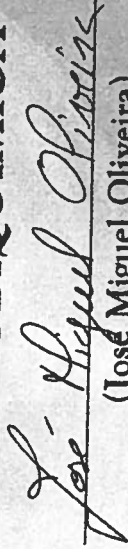
O UBIQUÍMICA - Núcleo de Estudantes de Química da Universidade da Beira Interior certifica que **Rui Alexandre Espiga**, participou nas IV Jornadas Nacionais de Química Industrial que se realizaram nos dias 7, 8 e 9 de Abril de 2000, na Universidade da Beira Interior e que tiveram como temas principais: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

O Presidente do Departamento de Química

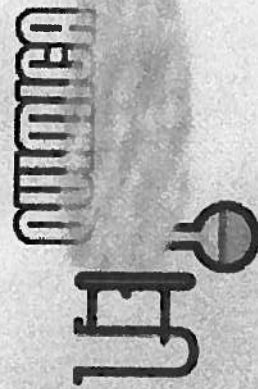


(Prof. João Queiroz)

Pelo UBIQUÍMICA



(José Miguel Oliveira)



# Certificado de Participação

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

**Pelo UBIQUÍMICA**



(Pedro Nunes)

**O Presidente do Departamento de Química**



(Prof. Doutor João Queiroz)

V Jornadas Nacionais de Química Industrial

Universidade da Beira Interior