

# **Relatório de Estágio no Laboratório de Saúde Pública da Guarda: Controlo de Qualidade Físico-químico de Águas e Determinação de Cloretos em Amostras Alimentares**

**Cristiana Tomé Rodrigues Morgado**

Relatório de Estágio para obtenção do Grau de Mestre em  
**Bioquímica**  
(2º ciclo de estudos)

Orientadoras: Dr.<sup>a</sup> Maria Paula Tenreiro da Cruz Matoso Martinho Lourenço  
Dr.<sup>a</sup> Tânia Cristina Afonso Pais  
Coorientador: Prof. Doutor António José Geraldês de Mendonça

**junho de 2023**



## **Declaração de Integridade**

Eu, Cristiana Tomé Rodrigues Morgado, que abaixo assino, estudante com o número de inscrição M11507 de Bioquímica da Faculdade de Ciências, declaro ter desenvolvido o presente trabalho e elaborado o presente texto em total consonância com o **Código de Integridades da Universidade da Beira Interior**.

Mais concretamente afirmo não ter incorrido em qualquer das variedades de Fraude Académica, e que aqui declaro conhecer, que em particular atendi à exigida referenciação de frases, extratos, imagens e outras formas de trabalho intelectual, e assumindo assim na íntegra as responsabilidades da autoria.

Universidade da Beira Interior, Covilhã 12/06 /2023

*Cristiana Tomé Rodrigues Morgado*



# Agradecimentos

À minha mãe e à minha irmã, por todo o apoio ao longo destes anos, sem elas nada seria possível.

Ao meu grande amor, Lauro, obrigado por todo o amor, carinho, respeito, companheirismo e paciência ao longo destes anos.

À minha amiga Patrícia, pela bela e longa amizade que temos, por estar sempre comigo, motivar-me e acompanhar-me em todos os momentos da minha vida.

À Joana, pela amizade, motivação, companhia e boas memórias criadas em todos estes anos de universidade.

A toda a equipa do Laboratório de Saúde Pública da Guarda, pela simpatia, acolhimento e todos os ensinamentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. António Mendonça, pela constante disponibilidade, ajuda e acompanhamento.

Às minhas orientadoras do Laboratório de Saúde Pública da Guarda, Dr.<sup>a</sup> Paula Lourenço e Dr.<sup>a</sup> Tânia Pais, pela ajuda na integração na equipa e no mundo laboral, por todos os esclarecimentos, motivação, disponibilidade e paciência que tiveram comigo todos os dias ao longo destes meses. Foram imprescindíveis na conclusão desta etapa. A elas, um obrigada gigante e infinito.

À Dr.<sup>a</sup> Ana Marília Dionísio, por toda a ajuda e disponibilidade ao longo do trabalho.

No geral, obrigado a toda a minha família e todos os que estiveram junto a mim durante esta importante etapa da minha vida.

**OBRIGADO!**



## **Resumo**

Este trabalho foca-se no controlo de qualidade físico-químico de águas e na determinação de cloretos e de cloreto de sódio em amostras alimentares. Em relação a amostras de água são realizados diversos ensaios, entre eles, pH, condutividade, turvação, nitratos, nitritos, amónio, alumínio, ferro, manganês, cor, teor de ião cloreto e oxidabilidade. As matrizes analisadas no laboratório incluem águas de consumo, piscinas e águas naturais doces. Uma pequena percentagem das amostras analisadas apresenta resultados alterados, por isso a legislação portuguesa estabeleceu frequências de amostragem flexíveis dependendo do tipo de água, podendo variar entre uma e 365 amostragens ao ano. Alterações nos parâmetros físico-químicos poderão indicar contaminação microbiana. As amostras alimentares contemplam alimentos confeccionados e pré confeccionados e cereais e derivados e realiza-se a determinação de cloretos e de cloreto de sódio. É de bastante importância esta análise, uma vez que em Portugal a principal causa de morte são as doenças cardiovasculares, conseqüentes do excessivo consumo de sal na dieta. Foram realizados estudos de comparação entre alimentos processados e alimentos caseiros e os resultados obtidos revelam que os alimentos processados e/ou prontos a consumir apresentam um teor de sal muito superior comparativamente aos alimentos e refeições caseiras. Foram analisadas diversas amostras, incluindo molhos, sopas, pão, refeições completas e acompanhamentos de refeição. No caso das sopas e do pão, as provenientes de estabelecimentos de restauração apresentam teor médio de sal, enquanto as caseiras estão incluídas no nível baixo. Em amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados, os resultados obtidos incluem os alimentos processados no nível alto de teor de sal, enquanto os produtos caseiros se enquadram no nível médio. É por isso recomendada uma alimentação à base de produtos naturais, pouco processados refletindo-se em melhorias na saúde humana.

## **Palavras-chave**

água; controlo de qualidade; físico-química; sal; alimentos; saúde



# **Abstract**

This work focuses on the physical-chemical quality control of water and the determination of chlorides and sodium chloride in food samples. With regard to water samples, various tests are carried out, including pH, conductivity, turbidity, nitrates, nitrites, ammonium, aluminum, iron, manganese, color, chloride ion content and oxidability. The matrices analyzed in the laboratory include drinking water, swimming pools and fresh natural water. A small percentage of the analyzed samples show altered results, which is why portuguese legislation has established flexible sampling frequencies depending on the type of water, which can vary between one and 365 samples per year. Changes in physicochemical parameters may indicate microbial contamination. The food samples include prepared and pre-prepared foods and cereals and derivatives and the determination of chlorides and sodium chloride is carried out. This analysis is very important, since in Portugal the main cause of death is cardiovascular disease, resulting from excessive consumption of salt in the diet. Comparison studies have been carried out between processed and homemade foods and the results show that processed and/or ready-to-eat foods have a much higher salt content compared to homemade foods and meals. A variety of samples were analyzed, including sauces, soups, bread, complete meals and meal accompaniments. In the case of soups and bread, those from catering establishments have a medium salt content, while homemade ones are included in the low level. In samples of prepared and pre-prepared foods, the obtained results include processed foods in the high level of salt content, while homemade products fit in the medium level. Therefore, a diet based on natural products, little processed is recommended, reflecting in improvements in human health.

## **Keywords**

water, quality control, physical chemistry, salt, food, health.



# Índice

1	Introdução	1
2	Caracterização do Laboratório	3
3	Legislação	6
4	Controlo de Qualidade Analítico	9
4.1.	Controlo de Qualidade Interno	9
4.1.1.	Curvas de Calibração	10
4.1.2.	Gama de Trabalho	11
4.1.3.	Linearidade	11
4.1.4.	Sensibilidade	12
4.1.5.	Repetibilidade	12
4.1.6.	Seletividade	13
4.1.7.	Limite de Quantificação	13
4.1.8.	Limite de Detecção	14
4.1.9.	Padrões	14
4.1.10.	Branços	14
4.1.11.	Duplicados	15
4.1.12.	Validação de <i>Software</i>	15
4.1.13.	Cartas de Controlo	16
4.1.14.	Estimativa da Incerteza	17
4.1.15.	Adequação ao uso	21
4.2.	Controlo de Qualidade Externo	24
4.2.1.	Materiais de Referência Certificados	24
4.2.2.	Ensaio Interlaboratoriais	25
5	Controlo de Qualidade das Águas	25
6	Ensaio Físico-Químico nas Águas	26
6.1.	Colheita e transporte das amostras	26
6.2.	Receção das amostras	28
6.3.	Preparação e conservação das amostras	28
6.4.	Ensaio Físico-Químico	30
6.4.1.	Determinação do pH	30
6.4.2.	Determinação da Condutividade	32
6.4.3.	Determinação do Cloro residual livre	34
6.4.4.	Determinação do Ácido isocianúrico	36

6.4.5. Determinação da Turvação	37
6.4.6. Determinação da concentração de Nitratos (método à pequena escala)	39
6.4.7. Determinação da concentração de Nitritos (método à pequena escala)	41
6.4.8. Determinação da concentração de Amónio (método à pequena escala)	43
6.4.9. Determinação da concentração de Alumínio (método à pequena escala)	46
6.4.10. Determinação da concentração de Ferro (método à pequena escala)	48
6.4.11. Determinação da concentração de Manganês (método à pequena escala)	50
6.4.12. Determinação da Cor	53
6.4.13. Determinação da concentração de Cloretos	55
6.4.14. Determinação da Oxidabilidade	58
6.4.15. Determinação da concentração de Nitratos (EAM UV)	60
7 A problemática do sal em Portugal	62
7.1. Estratégia minorsal.saude	63
7.1.1. Projeto pao.come	63
7.1.2. Projeto sopa.come	65
7.2. O caso dos processados	67
8 Ensaio Físico-Químicos nos Alimentos	69
8.1. Colheita, transporte, identificação e preservação	69
8.2. Ensaio Físico-Químicos	70
8.2.1. Determinação de cloretos em amostras de alimentos confeccionados e pré-confeccionados	70
8.2.2. Determinação de cloretos em amostras de cereais e derivados	72
9 Teor de sal obtido <i>vs</i> informação nutricional	74
10 Alimentos processados <i>vs</i> caseiros	77
11 Conclusão	81
Referências bibliográficas	83
Anexos	89



# Lista de Figuras

Figura 1. – Representação do ciclo PDCA (baseado na norma NP ISO 9001:2015)	5
Figura 2. – Constituição de um eletrodo combinado de vidro de pH	31
Figura 3. – Representação gráfica da evolução ao longo dos anos de 3 das instituições participantes no projeto pao.come	65
Figura 4. – Representação gráfica da evolução ao longo dos anos de 3 das instituições participantes no projeto sopa.come	66
Figura 5. – Representação gráfica dos resultados da variação entre os valores obtidos e os valores das tabelas nutricionais em amostras de cereais e derivados	75
Figura 6. – Representação gráfica dos resultados da variação entre os valores obtidos e os valores das tabelas nutricionais em amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados	76
Figura 7. – Representação gráfica dos resultados entre sopas caseiras e de estabelecimentos de restauração	77
Figura 8. – Representação gráfica dos resultados entre pão caseiro e processado	78
Figura 9. – Representação gráfica dos resultados entre alimentos confeccionados e pré confeccionados caseiros e processados	78



# Lista de Equações

Equação (1) – Equação geral de uma reta de calibração	10
Equação (2) – Critério de aceitação de declives	11
Equação (3) – Cálculo do valor teste da homogeneidade de variâncias	11
Equação (4) – Cálculo do declive médio	12
Equação (5) – Cálculo das condições de repetibilidade	12
Equação (6) – Cálculo do coeficiente de variação	13
Equação (7) – Cálculo da taxa de recuperação	13
Equação (8) – Cálculo do limite de deteção	14
Equação (9) – Cálculo do limite superior de controlo no estudo dos brancos	14
Equação (10) – Cálculo do limite inferior de controlo no estudo dos brancos	14
Equação (11) – Cálculo da precisão intermédia	15
Equação (12) – Cálculo do limite superior de controlo nas cartas de controlo de indivíduos	16
Equação (13) – Cálculo do limite inferior de controlo nas cartas de controlo de indivíduos	16
Equação (14) – Cálculo do limite superior de aviso nas cartas de controlo de indivíduos	16
Equação (15) – Cálculo do limite inferior de aviso nas cartas de controlo de indivíduos	16
Equação (16) – Cálculo do limite superior de controlo nas cartas de controlo de amplitudes	17
Equação (17) – Cálculo do limite inferior de controlo nas cartas de controlo de amplitudes	17
Equação (18) – Incerteza associada à reprodutibilidade intra-laboratorial	18
Equação (19) – Incerteza estimada com base na análise de MRC	18
Equação (20) – Incerteza estimada com base nos dados de EIL	19
Equação (21) – Incerteza média dos valores de referência de EIL	19
Equação (22) – Incerteza média utilizando a mediana ou a média robusta	19
Equação (23) – Incerteza média utilizando a média aritmética	19
Equação (24) – Incerteza associada ao <i>bias</i>	20
Equação (25) – Incerteza estimada com base na análise de E.R	20
Equação (26) – Raiz quadrada dos desvios de E.R	20
Equação (27) – Incerteza sistemática padrão do volume adicionado	20

Equação (28) – Incerteza do volume adicionado	21
Equação (29) – Estimativa da incerteza da concentração da solução	21
Equação (30) – Incerteza da concentração do analito adicionado	21
Equação (31) – Incerteza combinada	21
Equação (32) – Incerteza expandida associada ao resultado	21
Equação (33) – Incerteza expandida associada ao resultado com grau de confiança de 95%	21
Equação (34) – CA dos E.R	24
Equação (35) – Cálculo do fator de desempenho z	25
Equação (36) – Definição de pH	30
Equação (37) – Cálculo do título de nitrato de prata na determinação de cloretos das águas	57
Equação (38) – Cálculo da concentração de ião cloreto na determinação de cloretos das águas	57
Equação (39) – Cálculo da oxidabilidade	60
Equação (40) – Cálculo da %Cl <sup>-</sup> na determinação de cloretos em amostras alimentares	72
Equação (41) – Cálculo da concentração de Cl <sup>-</sup> por dose na determinação de cloretos em amostras alimentares	72
Equação (42) – Cálculo da %NaCl na determinação de cloretos em amostras alimentares	72
Equação (43) – Cálculo da concentração de NaCl por dose na determinação de cloretos em amostras alimentares	72



# Lista de Tabelas

Tabela 1. – VP relativos à matriz água de consumo segundo o Decreto-lei 306/2007 de 27. de agosto com as alterações do Decreto-lei 152/2017 de 7 de dezembro.	7
Tabela 2. – VMA e VMR aplicáveis a águas doces superficiais destinadas à produção de consumo humano segundo a legislação em vigor.	8
Tabela 3. – VMA e VMR aplicáveis a ensaios que não têm em conta as classes de tratamento.	8
Tabela 4. – VMR, VL e VI em vigor para águas de piscina segundo a legislação em vigor e a Circular Normativa.	8
Tabela 5. – Adequação ao uso dos métodos físico-químicos e adequação ao CA para água de consumo de acordo com os requisitos do Decreto-lei 306/2017 de 27 de agosto com as alterações do Decreto-lei 152/2017 de 7 de dezembro.	22
Tabela 6. – Adequação ao uso do método de ensaio para a determinação da cor de acordo com o valor paramétrico do Decreto-lei em vigor e tendo em conta a incerteza combinada do método.	23
Tabela 7. – Adequação ao uso do método de ensaio para a determinação do cloro com o valor indicativo definido no Decreto-lei em vigor e tendo em conta a incerteza combinada do método.	23
Tabela 8. – Adequação ao uso dos métodos físico-químicos e adequação ao CA dos E.R.	23
Tabela 9. - Preservação de amostras de água para parâmetros físico-químicos.	28
Tabela 10. – Classificação dos alimentos com base no teor de sal por 100 g de alimento.	69
Tabela 11. – Variação entre o teor de sal obtido e o teor de sal da tabela nutricional em amostras de cereais e derivados.	75
Tabela 12: variação entre o teor de sal obtido e o teor de sal da tabela nutricional em amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados.	76



# Lista de Acrónimos

ANDS	Água Natural Doce Superficial
ARSC	Administração Regional de Saúde do Centro
AVC	Acidente Vascular Cerebral
CA	Critério de Aceitação
CQ	Controlo de Qualidade
CQE	Controlo de Qualidade Externo
CQI	Controlo de Qualidade Interno
CV	Coefficiente de Variação
DGS	Direção Geral de Saúde
E.R.	Ensaio de Recuperação
EA	Ensaio de Aptidão
EAM	Espectrofotometria de Absorção Molecular
EIL	Ensaio Interlaboratorial
ER	Erro Relativo
ETA	Estação de Tratamento de Águas
FQ	Físico-Química
IPAC	Instituto Português de Acreditação
IUPAC	<i>International Union of Pure Applied Chemistry</i>
LD	Limite de Deteção
LIA	Limite Inferior de Aviso
LIC	Limite Inferior de Controlo
LQ	Limite de Quantificação
LSA	Limite Superior de Aviso
LSC	Limite Superior de Controlo
LSPG	Laboratório de Saúde Pública da Guarda
MRC	Material de Referência Certificado
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
OMS	Organização Mundial de Saúde
PC	Padrão de Controlo
PCQA	Plano de Controlo de Qualidade da Água
PV	Padrão de Validação
SIGQ	Sistema Integrado de Gestão da Qualidade
U	Incerteza expandida
UBI	Universidade da Beira Interior
ULSG	Unidade Local de Saúde da Guarda
UNT	Unidade Nefelométrica de Turvação
UV	Ultravioleta
VI	Valor Indicativo
VL	Valor Limite
VMA	Valor Máximo Admissível
VMR	Valor Máximo Recomendado
VP	Valor Paramétrico
VT	Valor Teste



# 1. Introdução

O estágio surgiu no âmbito da conclusão do 2º Ciclo de Estudos em Bioquímica pela Universidade da Beira Interior, contemplou a área da Físico-Química (FQ) das águas e dos alimentos e decorreu no Laboratório de Saúde Pública da Guarda (LSPG), pertencente à Unidade de Saúde Pública da Guarda, parte integrante da Unidade Local de Saúde da Guarda (ULSG), e teve a duração de 1560h. Assumiram a função de orientadoras a Dr.<sup>a</sup> Paula Lourenço, coordenadora do laboratório, e a Dr.<sup>a</sup> Tânia Pais, responsável técnica da área Físico-Química.

Um Laboratório de Saúde Pública é caracterizado por responder a planos de vigilância e monitorização de fatores de risco em articulação com as Unidades de Saúde Pública. O LSPG é acreditado e certificado e realiza análises a águas, alimentos, produtos agroalimentares e produtos biológicos.

Na atualidade é cada vez maior a preocupação com a preservação, o controlo e a utilização nacional e internacional da água, uma vez que é um recurso natural indispensável à vida, pois desempenha um papel de extrema importância nos humanos mas também no equilíbrio dos diversos ecossistemas. A água utilizada para consumo deve apresentar qualidade e não ser suscetível de causar danos à Saúde Pública. [1]

Nos países em desenvolvimento, estima-se que 80 % das doenças sejam causadas pelo consumo de água contaminada. Um dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, implementado em 2016 pela Organização das Nações Unidas, passa por garantir a disponibilidade e a gestão sustentável de água potável e do saneamento para toda a população. Este objetivo visa melhorar a qualidade da água reduzindo a poluição e a libertação de produtos químicos, diminuindo a quantidade de águas residuais não tratadas e pretende-se também proteger e restaurar ecossistemas relacionados com a água, por exemplo florestas e lagos. O ponto de maior importância neste plano foca-se em reduzir o número de pessoas que sofrem com escassez de água própria para consumo, diminuindo assim a ocorrência de doenças provocadas pela água contaminada. [2]

A qualidade química das águas está relacionada com a identificação de substâncias químicas, tais como metais, componentes do ciclo do azoto entre outras, uma vez que não devem estar presentes na água em concentrações elevadas. Por outro lado, a qualidade física das águas engloba parâmetros como a cor, turvação, sabor, odor e temperatura. A análise destes parâmetros torna-se importante, uma vez que, para além de poder ser indicadora de contaminação microbiana, pode afetar a sua aceitabilidade por parte dos consumidores. As águas tratadas são desinfetadas com produtos químicos que, geralmente, originam subprodutos que podem ser potencialmente perigosos. Porém, os riscos de uma desinfecção inadequada são extremamente maiores comparando com os possíveis riscos dos tais subprodutos formados durante o processo. São muitos os componentes químicos que podem estar na água e, se presentes em concentrações

elevadas, têm consequências a nível da saúde humana e dos restantes seres vivos, bem como provocar efeitos negativos nas plantas, pelo que se torna um problema de Saúde Pública, sendo importante a existência de planos de controlo de qualidade de todos os tipos de água. [3 – 5]

A análise do teor de sal em amostras alimentares surgiu no âmbito da estratégia minorsal.saude, fundada pela Administração Regional de Saúde do Centro (ARSC), que tem por objetivo a redução do teor de sal consumido pela população da região Centro de Portugal. Este plano engloba dois projetos regionais que promovem a diminuição progressiva da quantidade de sal na sopa e no pão, projeto sopa.come e projeto pao.come, uma vez que na dieta dos portugueses estes alimentos são consumidos com grande frequência. Estes projetos apresentaram uma elevada adesão por parte das instituições da zona Centro do país e atingiu-se uma população abrangida pelos projetos superior a 90 %. Esta questão tornou-se um problema de Saúde Pública, pois a ingestão excessiva de sal provoca várias doenças, incluindo as cardio cerebrovasculares e a hipertensão, sendo estas as mais prevalentes no país. Além disso, o elevado teor de sal na dieta pode ter consequências a nível de doenças neoplásicas, agravamento da asma, doenças hepáticas e obesidade. No final do projeto pao.come espera-se uma redução de sal de 2 % para 1 % adicionado ao pão durante a confeção. Relativamente ao projeto sopa.come o objetivo final será obter resultados inferiores a 0,2 g NaCl/100 g de alimento. [6 – 8]

Em Portugal, a principal causa de morte recai sobre os Acidentes Vasculares Cerebrais (AVC), que advém, em grande parte dos casos, de maus hábitos alimentares. Uma em cada 3 crianças sofre de obesidade devido ao fácil acesso a alimentos processados e prontos a consumir, que possuem um teor de sal elevado. É urgente começar a atuar persistentemente na redução de sal na dieta dos portugueses, consciencializando a população dos riscos para a saúde provenientes deste composto, uma vez que a Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda 5 g NaCl/dia e Portugal apresenta uma média de ingestão diária que ronda o dobro deste valor, 10,7 g NaCl/dia. [6, 9]

No decorrer do estágio foram realizadas análises físico-químicas em águas de consumo, águas naturais doces superficiais e águas de piscina, abordadas no Capítulo 6 do presente documento. Realizaram-se também estudos de comparação entre o teor de sal obtido em laboratório e o teor de sal fornecido nas tabelas nutricionais dos alimentos processados e estudou-se a variação entre os valores, informação presente no Capítulo 9, efetuou-se também a determinação da concentração de Cloretos em alimentos/refeições processadas e em alimentos/refeições caseiras com objetivo de verificar as diferenças, que serão abordadas no Capítulo 10 deste documento.

## 2. Caracterização do Laboratório

A equipa do LSPG é coordenada pela Dr.<sup>a</sup> Paula Lourenço e é constituída por dez Técnicos e três Assistentes Operacionais.

O principal objetivo do LSPG é responder a planos de vigilância, controlo e monitorização de fatores de risco em articulação com os programas de Saúde Pública, desenvolvendo assim atividades em termos da avaliação da qualidade de amostras de água, alimentos e produtos agroalimentares, com a finalidade de melhorar o estado de saúde da população. O LSPG participa em vários projetos da Direção Geral de Saúde (DGS), ARSC da ULSG e colabora também com várias instituições de ensino superior, sendo uma delas a Universidade da Beira Interior (UBI). O LSPG presta serviços analíticos nos distritos da Guarda, Viseu e Castelo Branco, a clientes externos e a entidades públicas e privadas.

O LSPG é acreditado pelo Instituto Português de Acreditação (IPAC) e certificado pela *Bureau Veritas Certification*. A acreditação foi obtida a 21-10-2011 segundo a norma NP EN ISO/IEC 17025: 2018 com o anexo técnico L0570-1. A certificação foi obtida a 12-07-2019 de acordo com os requisitos da norma ISO 9001:2015 com a emissão do certificado N° PT005832.

A acreditação consiste na avaliação e reconhecimento da competência técnica de entidades para efetuar atividades específicas de avaliação de conformidade. O processo de acreditação tem como finalidade transmitir confiança na execução das técnicas e é regido por normas internacionais, que visam demonstrar que um produto, processo ou serviço cumpre os requisitos que lhe são aplicáveis. [10]

Atualmente, o LSPG possui 49 ensaios acreditados e o regime de acreditação em vigor é a acreditação flexível intermédia e estão abrangidas amostras alimentares, agroalimentares e de águas. A acreditação flexível intermédia reconhece a capacidade do laboratório para implementar novas versões de documentos normativos no âmbito da acreditação, pressupondo-se que se assemelhe às versões anteriores. Em suma, corresponde ao reconhecimento da competência para otimizar métodos já acreditados. [11, 12]

A certificação é um processo de garantia da conformidade de uma organização com determinadas normas e é um exercício efetuado por entidades externas e independentes que atestam essa conformidade permitindo às entidades melhorar os seus sistemas de gestão. Este processo é fundamental para a entidade alcançar destaque nacional e internacional, pois demonstra que é credível e competente. [13]

O âmbito da certificação do LSPG é colheitas de amostras de águas, análises físico-químicas de águas e de produtos alimentares, análises microbiológicas de águas, utensílios e manipuladores e análises a produtos biológicos no âmbito de rastreios de Saúde Pública. A manutenção do certificado é garantida através de auditorias periódicas da entidade certificadora, por forma a

avaliar o SIGQ. Entenda-se por SIGQ um modelo que configura a estrutura organizacional do laboratório no que respeita ao trabalho o mesmo que executa e que compreende os colaboradores, a organização e a toda a documentação relativa ao laboratório, integrando os requisitos das normas já referidas. [14, 15]

O LSPG desenvolve a sua atividade no âmbito da avaliação da qualidade de águas, alimentos e produtos agroalimentares, de acordo com as exigências da legislação nacional e comunitária, com as recomendações da OMS e com as expectativas e necessidades dos seus clientes, de forma a dar cumprimento não só aos requisitos das normas mas também aos requisitos regulamentares aplicáveis. [16]

O LSPG tem como missão a prestação integrada de serviços analíticos e de consultoria à população da sua área de influência tendo em vista o incremento dos níveis de saúde e bem-estar da comunidade envolvente, através da execução de análises com qualidade e rigor, de forma a conseguir uma prestação profissional dentro dos mais elevados padrões de prática laboratorial de acordo com os requisitos legais e normativos aplicáveis reconhecidos pela comunidade científica. Assegura ainda a melhoria contínua da eficácia do sistema de gestão e colabora frequentemente com outras entidades em atividades de investigação, formação e ensino. Pretende ser reconhecido por clientes, colaboradores e demais entidades como um laboratório de referência da zona centro do país, que assegura uma resposta de elevada qualidade às necessidades dos seus clientes, pautando-se por rigorosos princípios de eficiência e responsabilidade na vertente económica, financeira, social e ambiental. Rege-se por vários valores, entre eles o profissionalismo, a equidade, cooperação, rigor, inovação e ética e deontologia profissional. [16]

A qualidade pode ser descrita como um conjunto de propriedades ou características de um bem ou serviço que confere capacidade para satisfazer as necessidades do cliente. Um dos requisitos das normas NP EN ISO/IEC 17025:2018 e ISO 9001:2015 é a garantia da qualidade dos resultados de ensaios e calibração. Segundo a norma NP ISO 9001:2015, os princípios da gestão da qualidade são:

- Foco no cliente;
- Liderança;
- Comprometimento das pessoas;
- Abordagem dos processos;
- Melhoria;
- Tomada de decisão baseada em evidências;
- Gestão das relações.

O ciclo PDCA (*Plan-Do-Check-Act*), representado na figura 1, permite a uma organização assegurar que os seus processos são dotados com recursos adequados e devidamente geridos e que as oportunidades de melhoria são determinadas e implementadas. Este ciclo é baseado em

estabelecer os objetivos do sistema e definir os recursos necessários para obter os resultados de acordo com os requisitos de cliente e necessidades e expectativas das partes relevantes interessadas e as políticas de organização e identificar e tratar de riscos e oportunidades, de seguida implementar o planeado e monitorizar o processo. Por fim, empreender ações para melhorar o desempenho, obtendo a satisfação do cliente e produtos e serviços de acordo com as expectativas das partes relevantes interessadas. [17]

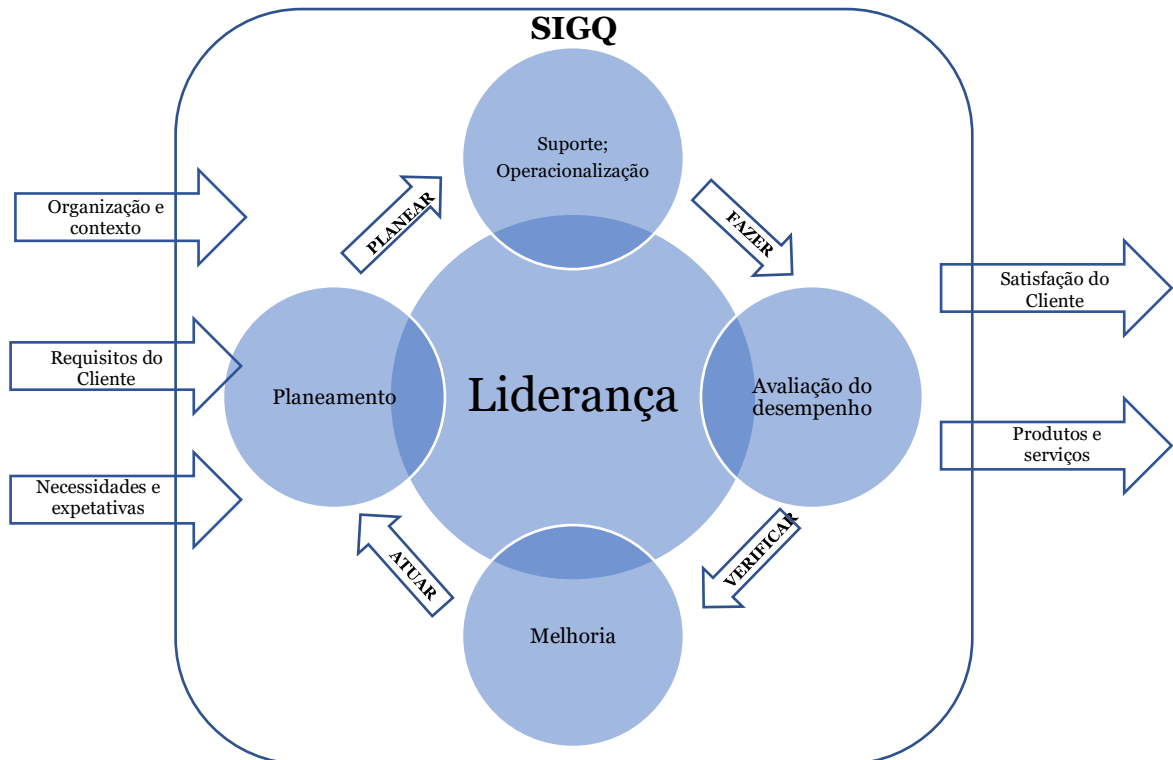


Figura 1: representação do ciclo PDCA (baseado na norma NP ISO 9001:2015) [17]

O Controlo de Qualidade (CQ) é um componente do SIGQ que pode ser definido como toda a ação sistemática necessária para dar confiança aos serviços do laboratório de maneira a cumprir corretamente os pedidos do cliente, tendo como principais funções: monitorizar o desempenho de todos os materiais, equipamentos, instrumentos, métodos e sistemas analíticos; criar sinais de alerta de forma a prevenir a saída de resultados não conformes e indicar a necessidade de ações corretivas; orientar os colaboradores de maneira a melhorar os processos analíticos e consciencializá-los de que a qualidade é um dever para com o cliente. [18]

O LSPG engloba principalmente duas vertentes analíticas, a vertente FQ e a vertente microbiológica. Este relatório de estágio foca-se nas análises FQ em amostras de água e em amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados e cereais e derivados.

Relativamente a amostras de água, são recebidas no laboratório águas de consumo, águas de piscina e águas naturais doces (superficiais, subterrâneas, termais e balneares).

Os principais métodos de análise utilizados na FQ são a fotometria (determinação do Cloro (Cl) residual livre e do ácido isocianúrico), método eletrométrico (medição do pH e da condutividade),

nefelometria (determinação da turvação), método espectrofotométrico de absorção molecular no visível (determinação do teor de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ), amónio ( $\text{NH}_4^+$ ), alumínio (Al), ferro (Fe), manganês (Mn), determinação da cor), método espectrofotométrico de absorção molecular no ultravioleta (determinação do teor de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ )) e a titulometria (determinação da oxidabilidade e da concentração do ião cloreto ( $\text{Cl}^-$ )).

### 3. Legislação

O Decreto-lei nº 306/2007 de 27 de agosto com as alterações do Decreto-lei 152/2017 de 7 de dezembro estabelece o regime da qualidade da água para consumo humano, tendo por objetivo proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes da eventual contaminação dessa água e assegura a disponibilização tendencialmente de água salubre, limpa e equilibrada na sua composição. Define também a apresentação de um PCQA por parte das entidades gestoras, onde é definida a frequência de amostragem com base na população e no tipo de matriz e os Valores Paramétricos (VP). [4, 19]

O PCQA é estabelecido anualmente de modo a abranger toda a extensão do sistema, tendo em conta o cumprimento da legislação em vigor, a proteção da saúde do consumidor e o nível de segurança do serviço prestado. Deve conter, entre outros, os seguintes elementos:

- Identificação da entidade gestora responsável;
- Identificação e localização das origens da água com indicação da sua natureza superficial ou subterrânea;
- Identificação e localização dos pontos de entrega entre entidades gestoras e, no caso de entidades gestoras em baixa, indicar e localizar as zonas de abastecimento;
- População servida pela zona de abastecimento;
- Identificação dos pontos de amostragem;
- Cronograma de amostragem;
- Lista de parâmetros a analisar por tipo de controlo;
- Laboratório responsável pelo controlo de qualidade da água. [19]

Um valor paramétrico é definido como um valor máximo ou mínimo fixado para cada um dos parâmetros a controlar. No anexo I – parte II do Decreto-lei em vigor constam os VP estabelecidos para efeitos da verificação da conformidade da qualidade da água destinada ao consumo humano fornecida por redes de distribuição, por fontanários não ligados à rede de distribuição, por pontos de entrega, por camiões ou navios-cisterna, por reservatórios não ligados à rede de distribuição e águas utilizadas em empresas de indústria alimentar. Os parâmetros realizados no LSPG são os listados na tabela 1.

Tabela 1: VP relativos à matriz água de consumo, segundo o Decreto-lei 306/2007 de 27 de agosto com as alterações do Decreto-lei 152/2017 de 7 de dezembro. [4]

Parâmetros	VP	Unidades
Alumínio	200	µg Al/L
Amónio	0,5	mg NH <sub>4</sub> /L
Cloretos	250	mg Cl /L
Condutividade	2500	µS/cm, 20°C
Cor	20	mg/L Pt/Co
Ferro	200	µg Fe/L
Manganês	50	µg Mn/L
Nitratos	50	mg NO <sub>3</sub> /L
Nitritos	0,5	mg NO <sub>2</sub> /L
Oxidabilidade	5,0	mg O <sub>2</sub> /L
pH	≥6,5 e ≤9,5	unidades de pH
Turvação	4	UNT

O Decreto-lei nº 236/1998 de 1 de agosto estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos, numa perspetiva de Saúde Pública, de gestão integrada dos recursos hídricos e de preservação do ambiente. Este diploma define os requisitos a observar na utilização de águas para os seguintes fins: águas para consumo humano, que englobam águas doces superficiais destinadas à produção de águas para consumo humano, águas subterrâneas destinadas à produção de águas para consumo humano e águas de abastecimentos para consumo humano, águas para suporte da vida aquícola, que englobam águas piscícolas e águas conquícolas, águas balneares e águas de rega. Este documento inclui os Valores Máximos Admissíveis (VMA), definidos como valores da norma de qualidade que não devem ser ultrapassados, e Valores Máximos Recomendados (VMR), que são valores da norma que, preferencialmente, devem ser respeitados ou não excedidos, de acordo com os valores das tabelas 2 e 3. [20]

As águas superficiais são classificadas em três classes de acordo com o tipo de tratamento:

- Classe A1: tratamento físico e desinfeção;
- Classe A2: tratamento físico, químico e desinfeção;
- Classe A3: tratamento físico, químico de afinação e desinfeção.

Tabela 2: VMA e VMR aplicáveis a águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano, segundo a classificação com base no tratamento. [20]

Parâmetros	Unidades	Classe A1		Classe A2		Classe A3	
		VMA	VMR	VMA	VMR	VMA	VMR
Amónio	mg NH <sub>4</sub> /L	0,05	---	1,00	1,50	2,00	4,00
Condutividade	µS/cm, 20°C	1000	---	1000	---	1000	---
Cor	mg/L Pt/Co	10	20	50	100	50	200
Nitratos	mg NO <sub>3</sub> /L	25	50	---	50	---	50
pH	unidades de pH	6,5-8,5	---	5,5-9,0	---	5,5-9,0	---

Tabela 3: VMA e VMR aplicáveis para ensaios que não têm em conta as classes de tratamento. [20]

Parâmetros	Unidades	VMA	VMR
Nitritos	mg NO <sub>2</sub> /L	0,1	---
Oxidabilidade	mg O <sub>2</sub> /L	5	2
Turvação	UNT	4	0,4

Relativamente às águas de piscina, os parâmetros de controlo de qualidade da água estão descritos no Decreto Regulamentar nº 5/1997 de 31 de março e na Circular Normativa nº 14DA de 21 de agosto de 2009 da DGS. Segundo a legislação, a água de abastecimento de tanques tem que ser água potável proveniente de uma rede de distribuição e deve ser filtrada, desinfetada e possuir um poder desinfetante residual de modo que as características físico-químicas e bacteriológicas correspondam ao requerido pela legislação em vigor. O referido Decreto-lei e a Circular Normativa estabelecem os VMR, Valores Limite (VL) e Valores Indicativos (VI) para os parâmetros analíticos do controlo de qualidade da água, de acordo com a tabela 4. [21, 22]

Tabela 4: VMR, VL, VI em vigor para águas de piscina segundo a legislação em vigor e a Circular Normativa da DGS. [21, 22]

Parâmetros	Unidade	VMR	VL	VI
Ácido Isocianúrico	mg C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H <sub>3</sub> /L	---	75	≤ 75
Cloretos	mg Cl /L	500	---	---
Cloro residual livre	mg Cl <sub>2</sub> /L	---	0,5 - 1,2 se pH 7 - 7,4	---
		---	1 - 2 se pH 7,4 - 8	---
Condutividade	µS/cm	< 900	1700	1500
Oxidabilidade	mg O <sub>2</sub> /L	---	6	6
pH	unidades de pH	7,4 - 7,6	7,0 - 8,0	6,9 - 8,0
Turvação	UNT	---	6	0,5 - 4

No âmbito das amostras alimentares, a Lei nº75/2009 de 12 de agosto estabelece normas com vista à redução do teor de sal no pão bem como informação na rotulagem de alimentos embalados destinados ao consumo humano e abrange todos os tipos de pão. A legislação estabelece o limite máximo para o conteúdo de sal no pão, após confeccionado, de 1,4 g por 100 g de amostra. Caso haja incumprimento deste valor por partes das indústrias panificadoras, existe punição por coima. [23]

O Despacho nº 11418/2017 de 29 de dezembro estabelece uma estratégia integrada para a promoção da alimentação saudável e define eixos estratégicos, objetivos e medidas a tomar de forma a obter uma redução significativa e sustentável do consumo excessivo de açúcar, sal e gorduras e promover uma maior disponibilidade dos alimentos enquadrados num padrão alimentar saudável. Este documento determina que se deve monitorizar o teor de sal em diversas categorias de alimentos, carne e seus derivados, refeições prontas a consumir, *snacks* salgados, conservas e refeições produzidas pela restauração (sopa e prato principal). Para a sopa e prato principal define-se que a quantidade de sal presente deve ser inferior ao valor de referência 0,2 g de sal por 100 g de alimento. [24]

## **4. Controlo de Qualidade Analítico**

Do ponto de vista laboratorial, define-se como sendo a criação, implementação e validação de condições/requisitos para que todos os métodos realizados forneçam resultados confiáveis. Sendo o CQ uma ferramenta indispensável nos laboratórios para validar métodos é imprescindível a existência de um programa rigoroso de controlo de qualidade interno e externo com o objetivo de verificar a qualidade e consistência dos procedimentos e assegurar a fiabilidade dos resultados obtidos a partir dos métodos utilizados. [18]

### **4.1. Controlo de Qualidade Interno**

Segundo a OMS, o Controlo de Qualidade Interno (CQI) é um conjunto de procedimentos que garantem a emissão de resultados confiáveis e foca-se na avaliação da precisão dos métodos e corresponde às ações realizadas internamente pelo laboratório, o que engloba principalmente padrões de trabalho, estudo de duplicados, reforços de amostras e estudo de brancos. [18, 25]

A partir de planos de CQI adequados é possível avaliar a cada momento o desempenho de cada método e detetar possíveis erros a fim de corrigi-los e evitar a sua repetição. De realçar que todos os documentos envolventes ao CQI se devem encontrar devidamente arquivados e com uma visão clara de toda a informação e mantendo-se sempre atualizados. [18]

No geral, o principal objetivo do CQI é a uniformização de critérios utilizados para demonstrar que um método de ensaio, nas condições em que é realizado, tem as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida. No LSPG, aplica-se a todos os métodos

analíticos dos parâmetros na área FQ, com a finalidade de verificar o desempenho de cada método. [26]

Um método de ensaio é definido como um procedimento técnico para a realização de um ensaio que, por sua vez, é definido como uma operação técnica que consiste em determinar uma ou mais características de um produto, processo ou serviço segundo um modo operativo específico. Desta forma, um método de ensaio envolve manipulações suscetíveis de acumulação de erros e, conseqüentemente, poderá haver uma alteração do resultado. É fundamental que existam meios e critérios objetivos para se demonstrar que os métodos internos de ensaio que se executam conduzem a resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida. Para isso, a cada sessão de trabalho são verificados diversos itens. [26, 27]

Recomenda-se a utilização de cartas de controlo estatístico para apresentar de uma forma fácil, clara e eficiente os resultados das ações do CQI. Assim, podem ser registados em cartas de controlo os resultados obtidos nas análises de brancos, padrões de calibração, desvio de duplicados, reforços de amostras e/ou dados referentes a parâmetros instrumentais ou de calibração. A seleção do tipo de cartas (indivíduos, médias, amplitudes, ...) a usar deve ser feita tendo em conta as características que se pretendem controlar e as ações de CQI adotadas. [28]

#### **4.1.1. Curvas de Calibração**

A calibração é um processo pelo qual a resposta dum sistema de medida se relaciona com uma concentração ou uma quantidade de substância conhecida. Em métodos instrumentais de análise, a calibração começa pela preparação de uma série de soluções padrão em que a concentração do analito é conhecida. As soluções são lidas no equipamento que se utiliza na determinação desse mesmo analito, nas mesmas condições das amostras a analisar. Após a leitura, estabelece-se um gráfico de calibração e determina-se a concentração do analito nas amostras, por interpolação. O gráfico é dado pelo sinal do equipamento em função da concentração teórica e a equação da reta é dada por:

$$y = mx + b \quad (1)$$

Em que:

m corresponde ao declive da reta;

y corresponde aos valores do sinal instrumental;

x corresponde à concentração teóricas das soluções padrão

b corresponde à ordenada na origem.

O LSPG executa no mínimo cinco curvas de calibração para a implementação do método de ensaio, que são aceites pelo cálculo do coeficiente de correlação ( $r^2$ ), que deverá ser superior ou igual a 0,995. Numa folha de cálculo, denominada Estabilidade de Declives, registam-se os

valores obtidos pela equação da reta e os respectivos coeficientes de correlação e calcula-se a média ( $\bar{x}$ ) e o desvio padrão ( $s$ ) e estabelece-se o critério de aceitação (CA) de declives, dado por:

$$\bar{x} - 3s \leq m \leq \bar{x} + 3s \quad (2)$$

Após a implementação do método, é feita uma curva de calibração com periodicidade anual ou quando os valores obtidos para as soluções padrão não se incluam nos limites de aceitação. [26]

#### **4.1.2. Gama de Trabalho**

A gama de trabalho corresponde ao intervalo de concentrações onde o analito pode ser determinado com precisão, exatidão e linearidade através desse método analítico. [27]

É avaliada através de um teste de homogeneidade de variâncias que consiste em analisar o sinal instrumental do primeiro e do último padrão em 10 réplicas. Calcula-se a variância para cada um dos padrões e verifica-se se existem diferenças significativas entre elas efetuando o cálculo do valor teste (VT):

$$VT = \frac{s_M^2}{s_m^2} \quad (3)$$

Em que:

$s_M^2$  corresponde à maior variância do sinal instrumental;

$s_m^2$  corresponde à menor variância do sinal instrumental.

Compara-se o valor de VT com o valor tabelado da distribuição F de Fisher, para n-1 graus de liberdade, para um intervalo de confiança de 99%. O VT deve ser sempre superior a 1.

Se  $VT < F$  as diferenças de variâncias não são significativas e a gama de trabalho está bem ajustada.

Se  $VT \geq F$  as diferenças de variâncias são significativas e a gama de trabalho deve ser reduzida até que a diferença entre as variâncias relativas ao primeiro e último padrão permitam obter  $VT \leq F$ . [26]

#### **4.1.3. Linearidade**

A linearidade de um método indica a sua aptidão em fornecer valores de medida proporcionais à quantidade de analito a dosear, numa certa gama de trabalho. A linearidade do método pode ser avaliada recorrendo à visualização da curva de calibração em que o coeficiente de correlação deverá ter um valor superior ou igual a 0,995. Porém deve ter-se em atenção que este fator é um bom indicador de correlação, mas não necessariamente de linearidade. [25, 29]

Para avaliar se o método é linear procede-se à análise dos valores teóricos das soluções padrão utilizados na curva de calibração e do sinal instrumental. Registam-se numa folha de cálculo e

realiza-se uma regressão linear. O método diz-se linear quando os valores teóricos e práticos não apresentam uma diferença estatística significativa. O valor teórico do declive = 1 deve estar contido no intervalo de confiança do mesmo e o valor teórico = 0 da ordenada deve estar contido no intervalo de confiança da ordenada na origem, pela análise estatística ANOVA. [26]

#### 4.1.4. Sensibilidade

A sensibilidade avalia a capacidade de um método (ou equipamento) para distinguir pequenas diferenças de concentração de um analito e corresponde ao quociente entre o acréscimo do valor lido e a variação da concentração correspondente a esse acréscimo. Assim, a sensibilidade é definida como sendo a derivada de primeira ordem da curva de calibração na gama de trabalho em estudo. [3]

Se a curva de calibração for definida por um método linear, a sensibilidade será constante ao longo de toda a gama de trabalho e igual ao declive dessa reta de calibração. Para avaliar a sensibilidade registam-se dez declives e determina-se a sua média e desvio padrão. Calculando o intervalo entre a média menos dois desvios padrão e a média mais dois desvios padrão e a sensibilidade é o declive médio, ou seja:

$$\text{Declive médio} = \frac{(\text{média}-2S)+(\text{média}+2S)}{2} \quad (4)$$

O declive da curva de calibração é verificado a cada sessão de trabalho registando os valores do sinal instrumental na folha de trabalho e verificando se o valor do declive está dentro do critério de aceitação. [26]

#### 4.1.5. Repetibilidade

A repetibilidade exprime a precisão de um método de ensaio efetuado em condições idênticas, isto é, ensaios efetuados sobre uma mesma amostra em condições tao estáveis quanto possível, tais como o mesmo laboratório, analista, equipamento, reagentes e um curto intervalo de tempo. Para estudar a repetibilidade, efetuam-se pelo menos dez medições sobre uma amostra ou padrão, em condições de repetibilidade e é apresentada como o desvio padrão associado à média dos resultados obtidos e o limite de repetibilidade é o valor máximo permitido para a diferença entre dois ensaios obtidos em condições de repetibilidade ( $r$ ) calculada para um nível de confiança a 95%, através da equação:

$$r = 2,8 \times \sqrt{S_{ri}} \quad (5)$$

Em que:

$S_{ri}$  corresponde à variância de repetibilidade associada aos resultados considerados;

A repetibilidade considera-se aceite se  $r < 5\%$ .

O Coeficiente de Variação (CV), expresso em percentagem, é dado por:

$$CV = \frac{S_{ri}}{\bar{x}} \times 100 \quad (6)$$

O valor do CV deve ser inferior à incerteza combinada padrão associada ao método de ensaio ou inferior a 10% quando não existe uma incerteza associada. A repetibilidade é realizada para cada tipo de matriz e para cada método de ensaio com uma periodicidade de 2 anos. [26]

#### 4.1.6. Seletividade

A seletividade refere-se à capacidade que um método tem de identificar e distinguir um analito em particular numa mistura complexa, sem interferência dos outros componentes. Na prática, são realizados Ensaio de Recuperação (E.R.). A seletividade deve ser o primeiro parâmetro a ser estudado, pois se o método não for seletivo, os parâmetros da linearidade, a exatidão e precisão estarão comprometidos. Diz-se que um método é seletivo quando apresenta taxas de recuperação próximas de 100%. No LSPG, as taxas de recuperação aceitáveis são entre os 90% e os 110% e o reforço realiza-se com o padrão intermédio da gama de trabalho. [3, 25, 26]

A taxa de recuperação é dada por:

$$E.R. = \frac{C(\text{amostra reforçada}) \times f - C(\text{amostra})}{C(\text{padrão})} \times 100 \quad (7)$$

Em que:

f corresponde à correção do fator de diluição.

#### 4.1.7. Limite de Quantificação (LQ)

O LQ estabelece a concentração mínima que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão satisfatórias de acordo com uma certa gama de trabalho. Assume-se que o LQ corresponde ao primeiro padrão de controlo da curva de calibração. [25, 26]

É analisado efetuando uma série de padrões internos (no mínimo 10 medições) preparados a partir de uma solução padrão comercial de lote diferente dos utilizados na curva de calibração. Procede-se ao cálculo da média e do desvio padrão e avalia-se a precisão através do CV e a justeza recorrendo ao cálculo do Erro Relativo (ER). Quanto ao critério de aceitação, o LSPG respeita os valores de referência definidos nas legislações e normas, porém, caso não existam valores de referência descritos, a recomendação IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) e que o critério de aceitação deve ser igual ou inferior a 10%. Quando a incerteza do parâmetro está determinada, o critério de aceitação deve ser igual ou inferior à incerteza expandida ( $2 \times CV \leq \mu$ ). Ao cumprir um destes requisitos, o método está validado quando ao LQ. [26]

#### 4.1.8. Limite de Detecção (LD)

É definido como o teor mínimo medido a partir do qual é possível detetar a presença do analito com uma certeza estatística razoável. Sendo assim, corresponde à mais pequena quantidade de substância a analisar que pode ser detetada numa amostra, mas não necessariamente quantificada como valor exato. Uma leitura inferior ao LD não significa a ausência do analito. Em termos qualitativos, diz-se que o conceito de LD é a concentração mínima que é possível distinguir do branco (definido como uma amostra que contém a mesma matriz, mas com ausência de analito). [26] O LD é determinado de acordo com a fórmula:

$$LD = \frac{LQ}{3,3} \quad (8)$$

#### 4.1.9. Padrões

Registam-se entre 10 e 20 medições referentes à concentração do primeiro padrão, do padrão intermédio (Padrão de Controlo (PC) de concentração correspondente ao valor intermédio da gama de trabalho) e do último padrão da curva de calibração. Para cada um dos padrões determina-se a média e o desvio padrão e avalia-se a precisão através do cálculo do CV, que exprime a componente de erros aleatórios. O LSPG definiu que, para métodos sem incerteza combinada padrão calculada o valor de CV deve ser igual ou inferior a 10% e para métodos em que a incerteza está definida o valor de CV deve ser inferior à mesma. A precisão associada aos PC é atualizada a cada ciclo de acreditação. [26]

Nota: os extremos da curva de calibração (primeiro e último padrão) são definidos como Padrões de Validação (PV) e são de lotes ou casas comerciais diferentes dos PC.

Geralmente, o LQ corresponde ao PC de menor concentração.

Os valores do PC são registados em cartas de controlo de indivíduos com o objetivo de avaliar se se encontram dentro dos critérios e se apresentam tendências.

#### 4.1.10. Brancos

O estudo de brancos é importante para a deteção de eventuais contaminações ou deterioração de reagentes permitindo controlar indiretamente o LD e/ou o LQ. Nos ensaios em brancos estão presentes todos os reagentes pertencentes ao método exceto o analito e os resultados obtidos têm de ser inferiores ao LD do método. O LSPG realiza um estudo de brancos, quando aplicável ao método, em que se faz o registo de 10 medições, calcula-se a média e o desvio padrão e definem-se os critérios de aceitação. São definidos dois limites: Limite Superior de Controlo (LSC) e Limite Inferior de Controlo (LIC) e são calculados da seguinte forma:

$$LSC = \bar{x} + 3s \quad (9)$$

$$LIC = \bar{x} - 3s \quad (10)$$

Numa folha de cálculo, faz-se a representação gráfica e verifica-se se o critério  $3 \times LSC \text{ Branco} < LQ$  é cumprido. [26]

#### **4.1.11. Duplicados**

Duplicados de uma amostra correspondem à realização de um mesmo procedimento em duas tomas diferentes da mesma amostra. O estudo de duplicados permite a avaliação da precisão intermédia, que é reconhecida como a precisão mais representativa da variabilidade dos resultados num laboratório. Para determinar a precisão intermédia analisam-se  $n$  amostras em duplicado, para as várias matrizes, e os resultados são analisados recorrendo a cartas de controlo de amplitudes e ao cálculo da precisão intermédia [3, 26]:

$$\text{Precisão intermédia} = \frac{\overline{AR}}{d_2} \quad (11)$$

Em que:

$\overline{AR}$  corresponde à média das amplitudes relativas

$d_2$  corresponde à constante 1,128. [26]

No LSPG, para cada método existe um plano CQI onde consta a periodicidade dos duplicados. No entanto, geralmente realizam-se duplicados por matriz e a cada 20 amostras. Quando, na sessão de trabalho, não há amostras superiores ao LQ, faz-se o reforço de uma amostra com o primeiro padrão de controlo ou com o padrão intermédio da gama de trabalho (de forma que a concentração seja quantificável com precisão e exatidão) e realiza-se o duplicado. Os resultados dos duplicados são registados em cartas de controlo de amplitudes.

#### **4.1.12. Validação do Software**

Esta validação realiza-se para confirmar que os resultados obtidos através de programas informáticos específicos são equivalentes aos obtidos por outro método de cálculo. [26]

Na prática, a validação é feita introduzindo no Excel os dados da curva de calibração (concentração teórica *vs.* sinal instrumental) e calcula-se o coeficiente de correlação e a equação da reta. De seguida, através do sinal instrumental de uma amostra aleatória determina-se a concentração de analito através da equação da reta. No final, compara-se o valor obtido no equipamento e o valor obtido na folha de Excel devendo ser equivalentes. Se assim for, o método encontra-se validado quanto ao *software*. Faz-se também a comparação do declive da reta de calibração e o coeficiente de correlação. Todos os cálculos inerentes à validação do *software* são, da mesma forma, feitos manualmente em papel e comparados com os resultados obtidos na folha de Excel. [26, 29]

#### 4.1.13. Cartas de Controlo

Uma carta de controlo é definida como uma representação gráfica de linhas que estabelecem os limites de aceitação definidos a partir do tratamento estatístico dos resultados do CQ. Têm como principal objetivo avaliar tendências e antecipar situações de incumprimento. A representação gráfica contém um limite superior e inferior e evidencia uma linha central que permite a deteção de tendências de valores obtidos, ao longo do tempo, em relação a qualquer um dos limites. [30, 31]

O registo dos pontos é feito de forma sequencial à medida que os resultados são obtidos e deve ser feito de imediato de modo a agir-se caso se detetem resultados fora dos limites ou caso se observem tendências.

No LSPG realizam-se 3 tipos de cartas de controlo: carta de controlo de indivíduos, carta de controlo de amplitudes e carta de aceitação. [31]

##### a) Carta de controlo de Indivíduos

Aplica-se ao registo dos resultados dos PC. No período inicial da construção destas cartas devem obter-se 20 resultados da solução padrão com periodicidade análoga à da utilização em rotina. Os resultados são confrontados com o valor de referência com um ER inferior a 10% (nos métodos que exista uma incerteza associada inferior a 10% deve ajustar-se o critério de aceitação para esse valor). Os valores que não cumpram os critérios são eliminados. Após os primeiros 20 registos calcula-se a média (linha central) e o desvio padrão e procede-se ao cálculo do LSC, LIC, Limite Superior de Aviso (LSA) e Limite Inferior de Aviso (LIA).

$$LSC = \bar{x} + 3s \quad (12)$$

$$LIC = \bar{x} - 3s \quad (13)$$

$$LSA = \bar{x} + 2s \quad (14)$$

$$LIA = \bar{x} - 2s \quad (15)$$

As regras de avaliação das cartas de controlo são baseadas na norma ISO/TS13530 e são as seguintes:

- 1 valor fora dos limites de controlo;
- 2 valores consecutivos fora de um dos limites de aviso;
- 7 valores com tendência ascendente ou descendente;
- 7 valores em 8 consecutivos de um dos lados da linha central.

Caso um ponto exceda uma das regras deve-se repetir a análise do mesmo. Se o novo resultado for aceite, regista-se e continua-se o ensaio. Se o valor da repetição quebrar novamente uma regra investiga-se a causa. As cartas são atualizadas sempre que se justifique, por exemplo, por motivos de mudança nas condições do método. [31]

### **b) Carta de Controlo de Amplitudes**

Aplica-se ao registo das amplitudes entre dois ensaios em condições semelhantes de duas tomas da mesma amostra (duplicados). A implementação deste tipo de cartas baseia-se nos mesmo critérios das cartas de controlo de indivíduos.

Nas cartas de controlo de amplitudes apenas existem o LSC e o LSA que são calculados da seguinte forma:

$$LSC = \text{valor da linha central} \times 3.267 \quad (16)$$

$$LSA = \text{valor da linha central} \times 2.515 \quad (17)$$

As regras de avaliação são iguais às das cartas de controlo de indivíduos. As cartas são atualizadas sempre que seja necessário. [31]

### **c) Carta de Aceitação**

Definida como uma representação gráfica de linhas que estabelecem os limites de aceitação com base num determinado critério, em que a linha central corresponde ao valor alvo. Aplicam-se, por exemplo, ao registo de declives das curvas de calibração, ensaios de aptidão e seletividade. Relativamente aos limites, estas cartas não têm uma base específica, pois os seus limites são estabelecidos por imposições específicas de natureza legal, requisito do método ou imposição do laboratório. Não se aplica a análise de tendências, uma vez que os resultados apenas se devem encontrar entre os dois limites. Se um ponto exceder um dos limites repete-se a sua análise, se o resultado for aceite e continua-se o ensaio, se o novo ponto se encontrar fora dos limites deve identificar-se as causas. [31]

#### **4.1.14. Estimativa da incerteza**

A incerteza é definida como um parâmetro, associado ao resultado da medição, que caracteriza a dispersão dos valores, que podem ser razoavelmente atribuídos a mensuranda. Por sua vez, a incerteza expandida designa-se como a quantidade que define um intervalo de um resultado de uma medição no qual é esperado que inclua uma grande fração da distribuição dos valores que podem razoavelmente ser atribuídos a mensuranda. [32]

A norma ISO 11352:2012 especifica procedimentos para o cálculo da estimativa da incerteza tendo em conta o âmbito do método analítico, sendo geralmente necessário ter em conta erros sistemáticos e aleatórios. O cálculo da incerteza é baseado nos resultados do controlo de qualidade analítico e nos dados de validação do método, os quais representam a reprodutibilidade intra-laboratorial. Por outro lado, o cálculo da incerteza também tem por base o *bias* (erro sistemático) do método e do laboratório. [32]

Segundo a norma ISO 11352:2012, o cálculo da estimativa da incerteza engloba duas componentes:

- Incerteza associada à reprodutibilidade intra-laboratorial,  $u$ ;
- Incerteza associada à veracidade (*bias*),  $u_b$ ; [32, 33]

#### a) Incerteza associada à reprodutibilidade intra-laboratorial - precisão

A nível intra-laboratorial, a precisão é avaliada em condições de repetibilidade, em que os ensaios são realizados pelo mesmo operador usando a mesma calibração e equipamento num curto espaço de tempo, e em condições de precisão intermédia, em que uma das condições anteriores é alterada. [32]

No LSPG, a incerteza associada à precisão é avaliada recorrendo a dados de controlo de qualidade, como a análise de duplicados e padrões). Como a componente derivada da carta de amplitudes de duplicados,  $u_{r,range}$ , cobre apenas a componente da repetibilidade, deve ser combinada com a incerteza dos resultados das soluções padrão utilizadas no CQI,  $u_{Rw,stand}$ , de modo a obter uma estimativa da incerteza intra-laboratorial confiável [32, 33]:

$$u = \sqrt{u_{Rw,stand}^2 + u_{r,range}^2} \quad (18)$$

#### b) Incerteza associada à veracidade (*bias*) - exatidão

O *bias*, erro sistemático, de um método analítico mede a diferença entre os valores produzidos pelo método em estudo e o valor de referência. Esta componente da incerteza engloba o *bias* em si, como sendo a diferença entre o valor certificado e o nominal, e a incerteza do valor de referência certificado ou nominal. [32]

Relativamente à estimativa da incerteza associada ao *bias* podem ser utilizadas três abordagens:

- Incerteza estimada com base na análise de Materiais de Referência Certificados (MRC):

Esta componente da incerteza pode ser obtida através do certificado do fabricante. No entanto, pode ser necessário converter essa incerteza nos casos em que é expressa como incerteza expandida ou num intervalo de confiança. Para que a estimativa desta componente da incerteza seja confiável, deve-se utilizar diversos MRC de forma a cobrir toda a gama de trabalho do método analítico. [32]

$$u_b = \sqrt{b^2 + \left(\frac{S_b}{\sqrt{n_M}}\right)^2 + u_{Cref}^2} \quad (19)$$

Em que:

$b$  é a diferença entre o valor médio obtido do MRC e o valor de referência;

$S_b$  é o coeficiente de variação dos valores medidos do MRC;

$n_M$  é o número de medições do MRC;

$u_{Cref}$  é o valor da incerteza no certificado do fabricante. [32, 33]

- Incerteza estimada com base nos dados dos Ensaios de Aptidão (EA):

Os resultados dos EA são utilizados da mesma forma que os resultados dos MRC. Deve-se ter em conta que se deve utilizar, no mínimo, 6 resultados diferentes de EA para o cálculo da incerteza. É assumido que o valor de referência ( $X_{ref}$ ) na comparação interlaboratorial é uma estimativa suficientemente boa do valor verdadeiro. A diferença ( $D_i$ ) entre o valor de referência e o valor obtido ( $X_{lab}$ ) pode ser positiva ou negativa. Estes valores são utilizados para calcular a raiz quadrada da média das diferenças,  $D_{rms}$ :

$$D_{rms} = \sqrt{\frac{\sum D_i^2}{n_{ilc}}} \quad (20)$$

Em que:

$n_{ilc}$  corresponde ao número de ensaios efetuados na comparação interlaboratorial.

A incerteza da média dos valores de referência de EA pode ser calculada a partir de uma média aritmética ou robusta dos resultados dos laboratórios participantes:

$$u_{Cref} = \frac{\sum u_{Cref,i}}{n_{ilc}} \quad (21)$$

Em que, no caso de ser utilizada a mediana ou a média robusta:

$$u_{Cref,i} = 1,25 \times \frac{S_{r,i}}{\sqrt{n_{p,i}}} \quad (22)$$

No caso de ser utilizada a média aritmética:

$$u_{Cref,i} = \frac{S_{r,i}}{\sqrt{n_{p,i}}} \quad (23)$$

Em que:

$u_{Cref,i}$  corresponde à incerteza do valor de referência da amostra interlaboratorial  $i$ ;

$n_{ilc}$  é o número de participações nos EA;

$S_{r,i}$  corresponde ao desvio padrão da reprodutibilidade da amostra  $i$  de EA;

$n_{p,i}$  é o número de laboratórios participantes para a amostra  $i$ . [32, 33]

Se o valor da incerteza de referência não puder ser calculado como descrito, a incerteza deve ser obtida diretamente do organizador dos EA.

Tendo em conta os cálculos anteriores, a incerteza associada ao *bias*,  $\mu_b$ , é dada por:

$$u_b = \sqrt{D_{rms}^2 + \bar{u}_{Cref}^2} \quad (24)$$

- Incerteza estimada com base na análise de E.R.:

Neste caso, a incerteza engloba duas componentes: a diferença entre a recuperação obtida e a recuperação completa do analito e a incerteza da concentração do analito adicionado. Devem ser realizados pelo menos 6 E.R. para cada matriz.

A incerteza padrão associada ao *bias* estimada através dos E.R. é calculada através de fórmula:

$$u_b = \sqrt{b_{rms}^2 + u_{add}^2} \quad (25)$$

Em que:

$u_{add}$  é a incerteza na concentração do analito adicionado;

$b_{rms}$  é a raiz quadrada dos desvios dos E.R. e é dada por:

$$b_{rms} = \sqrt{\frac{\sum b_i^2}{n_\eta}} \quad (26)$$

Onde:

$b_i$  corresponde ao desvio da recuperação completa (100 %) do  $i$  E.R. ou da média da recuperação, se os resultados forem corrigidos com esta média;

$n_\eta$  corresponde ao número de E.R. [32, 33].

A incerteza na concentração do analito adicionado,  $u_{add}$ , tem em conta duas componentes, a incerteza do volume adicionado,  $u_v$ , e a incerteza na concentração da solução adicionada,  $u_{conc}$ . O cálculo da incerteza do volume adicionado pode ser estimado através da informação fornecida pelos fornecedores do material volumétrico e os erros sistemáticos, também definido como erro máximo admissível, e aleatórios devem ser tidos em conta. Quando a informação é suficiente é necessário assumir uma distribuição retangular e, para isso, a incerteza sistemática padrão do volume adicionado é dada por:

$$u_{v,b} = \frac{\varepsilon_{v,max}}{\sqrt{3}} \quad (27)$$

Em que  $\varepsilon_{v,max}$  é o erro máximo admissível para um volume específico, obtido através do fornecedor [32, 33].

A componente da incerteza aleatória do volume adicionado,  $u_{v,rep}$  é muitas vezes dada como um desvio padrão. Então, a incerteza do volume adicionado é dada por:

$$u_v = \sqrt{u_{v,b}^2 + u_{v,rep}^2} \quad (28)$$

Se a solução utilizada nos E.R. for um MRC, a incerteza da concentração pode ser obtida no certificado. Se a solução for preparada no LSPG, a estimativa da incerteza da concentração é dada por:

$$u_{conc} = \sqrt{\sum u_{v,b}^2 + \sum u_{v,rep}^2} \quad (29)$$

A incerteza da concentração do analito adicionado é calculada através da equação:

$$u_{add} = \sqrt{u_v^2 + u_{conc}^2} \quad (30)$$

**c) Incerteza combinada,  $u_c$**

A incerteza combinada tem em conta a incerteza de precisão e a incerteza da exatidão e é dada por:

$$u_c = \sqrt{u_{Rw}^2 + u_b^2} \quad (31)$$

**d) Incerteza expandida associada ao resultado,  $U_{exp}$**

$$U_{exp} = k \times u_c \quad (32)$$

Para um grau de confiança de cerca de 95 %,  $k = 2$ . Assim,

$$U_{exp} = 2 \times u_c \quad (33)$$

**e) Apresentação do resultado**

A incerteza associada ao resultado deve ser apresentada com tantas casas decimais quantas as determinadas na validação do método analítico.

O resultado mais provável é dado por  $C \pm U_{exp}$ , em que C corresponde à concentração de analito na amostra para o qual se reporta a incerteza. [32]

**4.1.15. Adequação ao uso**

O objetivo da adequação ao uso é cumprir as características mínimas de desempenho de cada método de ensaio e é realizada recorrendo aos requisitos da legislação em vigor para cada tipo de matriz, que elucida as características para cada componente, tais como a incerteza da medição, LQ, LD, precisão e exatidão. Esta fase da validação encontra-se concluída com sucesso quando os resultados obtidos para cada componente são inferiores ou iguais aos valores presentes na legislação. [4, 19]

A adequação ao uso varia consoante a matriz e os ensaios realizados em cada tipo de água. No LSPG, foi realizado, aquando da validação dos métodos de ensaio, um documento de adequação ao uso que contem os métodos de ensaio e as características de desempenho para cada tipo de matriz, águas de consumo, piscinas, ANDS e Águas Naturais Doces Balneares.

Nas tabelas 5, 6 e 7 está representada a adequação ao uso para água de consumo como modelo. É realizado um estudo do mesmo tipo para todas as matrizes. Na tabela 8 está representada a adequação ao uso para águas de consumo e piscinas relativamente aos ensaios de recuperação.

Tabela 5: Adequação ao uso dos métodos físico-químicos e adequação ao CA para água de consumo de acordo com os requisitos do Decreto-lei 306/2017 de 27 de agosto com as alterações do Decreto-lei 152/2017 de 7 de dezembro. [4, 19, 34]

Ensaio	VP	VP ± U	LQ		LD		Incerteza		Precisão (CV)		Exatidão	
			LSPG	CA (< 30% VP)	LSPG	CA (< 10% VP)	LSPG	CA	LSPG	CA	LSPG	CA
pH	6,5 - 9	6,5 ± 0,11	----	----	----	----	0,017	< 0,2 Unid	pH 6 (CV=0,003)	0,2 Unid	-0,13	< 0,2 Unid
		9 ± 0,16							pH 9,180 (CV=0,008)	0,2 Unid		
Condutividade	2500 µS/cm	$2,5 \times [10]^3 \pm 1,8 \times [10]^2$	18,06	< 750	5,47	< 250	7%	< 20%	2,0%	< 10%	1,5%	< 10%
Cloretos	250 mg/L	$2,5 \times [10]^2 \pm 32$	25	< 75	7,5	< 25	13%	< 15%	2,7%	< 10%	3,4%	< 10%
Alumínio	200 µg/L	$2,0 \times [10]^2 \pm 45$	50	< 60	15	< 20	23%	< 25%	5,6%	< 10%	4,3%	< 10%
Ferro	200 µg/L	$2,0 \times [10]^2 \pm 53$	50	< 60	15	< 20	26%	< 30%	6,0%	< 10%	7,9%	< 10%
Amónio	0,5 mg/L	0,5 ± 0,10	0,05	< 0,15	0,015	< 0,05	20%	< 40%	6,1%	< 10%	0,9%	< 10%
Manganes	50 µg/L	50 ± 8,6	10	< 15	3	< 5	17%	< 30%	5,6%	< 10%	0,8%	< 10%
Nitratos EAM Vis	50 mg/L	50 ± 6	2	< 15	0,6	< 5	11%	< 15%	5,2%	< 10%	-0,3%	< 10%
Nitratos EAM UV	0,5 mg/L	50 ± 7	1	< 15	0,3	< 5	14%	< 15%	3,5%	< 10%	2,0%	< 10%
Nitritos	0,5 mg/L	0,5 ± 0,09	0,01	< 0,15	0,003	< 0,05	19%	< 20%	7,5%	< 10%	1,5%	< 10%
Oxidabilidade	5 mg/L	5 ± 1,2	1,1	< 1,5	0,33	< 0,5	24%	< 50%	5,9%	< 10%	- 11,0%	< 10%
Turvação	4 UNT	4 ± 0,6	0,5	< 1,2	0,15	< 0,4	16%	< 30%	5,2%	< 10%	-3,8%	< 10%

Tabela 6: Adequação ao uso do método de ensaio para a determinação da cor de acordo com o valor paramétrico do Decreto-lei em vigor e tendo em conta a incerteza combinada do método. [4, 19, 34]

Ensaio	VP	U	VP ± U	LQ		LD		Precisão (CV)		Exatidão	
				LSPG	CA (< 30% VP)	LSPG	CA (< 10% VP)	LSPG	CA (uc)	LSPG	CA (uc)
Cor	20 mg/L Pt/Co	16%	20 ± 3,1	5	< 6	1,5	< 2	6	< 8	-0,7	< 8

Tabela 7: Adequação ao uso do método de ensaio para a determinação do cloro com o valor indicativo definido no Decreto-lei em vigor e tendo em conta a incerteza combinada do método. [4, 19, 34]

Ensaio	VI	LQ		Precisão (CV)		Exatidão	
		LSPG	CA (< 50% VI)	LSPG	CA (uc)	LSPG	CA (uc)
Cloro	0,2 mg/L	0,1	< 0,1	8	11	-3,9	11

Tabela 8: Adequação ao uso dos métodos físico-químicos e adequação ao CA dos E.R. [34]

Ensaio	Água de Consumo	Piscinas
Cor	U = 16%; uc = 8%	
	5,8 < 8	
Amónio	U = 20%; uc = 10%	
	5,8 < 10	
Nitratos EAM Vis	U = 11%; uc = 6%	
	5,8 < 6	
Nitratos EAM UV	U = 14%; uc = 7%	
	5,8 < 7	
Nitritos	U = 19%; uc = 9,5%	
	5,8 < 9,5	
Alumínio	U = 23%; uc = 11,5%	
	5,8 < 11,5	
Ferro	U = 26%; uc = 13%	
	5,8 < 13	
Manganês	U = 17%; uc = 8,5%	
	5,8 < 8,5	
Cloretos	U = 13%; uc = 6,5%	
	5,8 < 6,5	
Oxidabilidades	U = 24%; uc = 12%	
	5,8 < 12	
Turvação	U = 16%; uc = 8%	
	5,8 < 8	

O CA dos E.R. é dado por:

$$CA (E. R.) = \frac{CA}{\sqrt{3}} = \frac{10}{\sqrt{3}} \approx 5.8 \quad (34)$$

Em que:

CA = 10%, definido internamente pelo LSPG.

Para o método se encontrar validado quanto à adequação ao uso, este valor deve ser inferior à incerteza combinada de cada ensaio.

A exatidão no LSPG é calculada através da média do *bias* dos EA. [34]

## 4.2. Controlo de Qualidade Externo

O Controlo de Qualidade externo (CQE) foca-se na avaliação da exatidão dos resultados de métodos quantitativos. Entende-se por exatidão a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceite como verdadeiro. O CQE tem por objetivo final garantir a fiabilidade dos resultados, bem como verificar a calibração dos sistemas analíticos e a ocorrência de não conformidades que, posteriormente, desencadearão ações corretivas. [18, 25, 27]

Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão são: MRC, EIL e testes comparativos. Em Portugal, é uma obrigatoriedade legal estabelecida no Manual de Boas Práticas Laboratoriais e os organismos de acreditação esperam uma participação regular e satisfatória. Nesse sentido, a norma NP EN ISO/IEC 17025:2018 estabelece que os laboratórios devem participar desde que existam programas adequados. Assim, com uma participação efetiva num programa de avaliação externa da qualidade, o laboratório poderá assegurar que os seus resultados se aproximam o máximo possível do valor real dentro de uma variabilidade analítica permitida. [18, 27, 35]

A periodicidade do CQE deve ser estabelecida em função da complexidade e dificuldades dos métodos, da sua frequência em rotina e da experiência anterior. O LSPG participa em pelo menos um EA por ano para cada ensaio acreditado, desde que disponíveis para as matrizes no âmbito da acreditação. [28, 35]

### 4.2.1. Materiais de Referência Certificados

Os MRC estabelecem a rastreabilidade das medições analíticas e permitem controlar a exatidão do ensaio e, sempre que possível, devem ser utilizados na fase inicial de implementação e validação de métodos. Possuem um valor de concentração para cada parâmetro e uma incerteza associada. O valor obtido deve ser comparado com o valor certificado, determinando-se o erro e a exatidão. [27, 28]

#### 4.2.2. Ensaio Interlaboratoriais

Os EIL requerem a participação de vários laboratórios e, estatisticamente, só são conclusivos resultados obtidos com pelo menos cinco laboratórios participantes. Existem cinco tipos de EIL: Ensaio de Aptidão ou Competência, Ensaio Colaborativo, Ensaio Comparativo, Ensaio de Consenso ou Conformidade e Ensaio de Certificação. [36]

No LSPG, realizam-se frequentemente Ensaio de Aptidão, que são definidos como a avaliação do desempenho dos participantes face a critérios pré-estabelecidos por meio de comparação interlaboratorial. [35]

A manipulação das amostras deve ser análoga às amostras vulgares e fazer a sua análise usando os mesmos métodos. O próprio laboratório deve analisar também os resultados do seu desempenho fazendo, por exemplo, o diagnóstico e identificação de desvios inaceitáveis e deve definir e implementar ações corretivas com posterior confirmação da sua eficácia. [36]

Uma vez que as amostras dos EA são processadas como qualquer amostra, o LSPG apresenta os resultados conforme a rotina estabelecida, que são enviados e validados pela Responsável Técnica da área e pela Responsável Técnica Coordenadora. A avaliação dos resultados dos EA realiza-se recorrendo ao teste do fator de desempenho  $z$  ( $z$ -score):

$$z = \frac{X_{lab} - X_{verd}}{s} \quad (35)$$

Em que:

$X_{lab}$  corresponde ao valor obtido pelo laboratório;

$X_{verd}$  corresponde ao valor aceite como verdadeiro;

$s$  corresponde ao desvio padrão.

A interpretação do valor do  $z$ -score é feita da seguinte forma:

$|z| \leq 2,0$ , o resultado é satisfatório;

$2,0 < |z| < 3,0$ , o resultado é questionável;

$|z| \geq 3,0$ , o resultado é insatisfatório. [35]

Os fornecedores das amostras dos EA devem ser entidades certificadas e acreditadas. No caso particular do LSPG, a área da FQ participa em ensaios organizados pela RELACRE, IELAB e LGC Standards.

## 5. Controlo de Qualidade das Águas

O controlo de qualidade da água é feito a partir de um conjunto de critérios e normas tendo em conta a sua finalidade, seja ela para consumo, uso industrial ou agrícola, lazer ou manutenção do

equilíbrio ambiental. A água destinada ao consumo deve ser objeto de controle permanente por parte do distribuidor de modo a garantir ao consumidor o fornecimento de água conforme as exigências de qualidade legalmente estabelecidas. [3]

Desde 2004, a OMS tem desenvolvido uma abordagem relativa aos planos de segurança da água com base na avaliação de risco e nos princípios de gestão de risco estabelecidos nas suas diretrizes para a qualidade da água potável. Tendo em conta o objetivo de controlar os riscos para a saúde humana os programas de vigilância e controle devem assegurar a existência de medidas ao longo de toda a cadeia de abastecimento de água e analisar as informações provenientes de massas de água utilizadas para a captação de água potável. [4]

Relativamente a águas de consumo, a experiência tem demonstrado que, especialmente para os parâmetros físico-químicos, os resultados raramente envolvem uma violação dos valores limite. Dessa forma, foram introduzidas medidas de monitorização flexível sem comprometer a proteção da saúde humana. A frequência mínima de amostragem depende se a água é fornecida por entidades gestoras em alta ou em baixa, do número de habitantes da região e do grupo de controle de rotina, pelo que, pode variar entre uma a 365 amostragens ao ano. [4]

Em relação a águas de piscina, o recomendado é vigiar e controlar duas vezes por mês, com pelo menos dez dias de diferença. [21]

No que diz respeito às águas naturais doces, a frequência anual mínima de amostragem é função da categoria das águas e dos grupos de parâmetros de qualidade. As amostras devem ser colhidas no mesmo local, próximo ao local de captação e em intervalos de tempo regulares sendo a amostragem repartida ao longo do ano e tendo em atenção o número de habitantes e a variabilidade sazonal da zona. Tendo em conta estes fatores, a frequência mínima de amostragem pode variar entre uma a 12 vezes por ano. [20]

## **6. Ensaio Físico-químicos nas águas**

A qualidade química das águas está relacionada com a identificação de substâncias químicas, uma vez que, algumas delas não devem estar presentes na água em concentrações elevadas. Por outro lado, a qualidade física das águas engloba parâmetros como a cor, turvação, sabor, odor e temperatura. [3]

### **6.1. Colheita e transporte das amostras**

O procedimento de colheitas de amostras de água é um elemento importante do programa de controle de qualidade porque, se a amostra for colhida indevidamente, mesmo que o método utilizado seja rigoroso, o resultado da análise não corresponderá ao valor real. A colheita deve ser feita utilizando os frascos adequados e nas condições de transporte e conservação apropriadas para que seja mantida a integridade da amostra até à chegada ao laboratório. [37]

No LSPG, realizam-se colheitas das seguintes matrizes:

- Águas de Consumo, as quais incluem águas tratadas e não tratadas destinadas ao consumo, onde se associam, por exemplo águas de poços, fontanários, furos, águas de diferentes fases das Estações de Tratamento de Águas (ETA);
- Águas naturais doces, onde se associam por exemplo águas subterrâneas (poços, furos), águas superficiais (rios, lagos), águas balneares;
- Águas de processo, onde se incluem por exemplo águas de hemodiálise, águas para uso industrial;
- Águas de piscina, as quais incluem por exemplo piscinas, jacúzi. [38]

Na área da FQ, todos os frascos utilizados no LSPG são reutilizáveis, estando sujeitos a um processo de lavagem e secagem onde posteriormente são criados lotes internos. Os frascos são em polietileno de 250 mL ou 1000 mL, consoante o fim a que se destinam. [37]

Para colheitas de águas de consumo, os frascos utilizados são um de 250mL (FQ 02), e um de 1000mL (FQ 03). A colheita inicia-se mantendo constante o escoamento da água e enxaguando o frasco com a própria água. O frasco FQ 02 deve ser cheio deixando uma margem de 2 cm para a adição de preservante e o frasco FQ 03 enche-se completamente, de modo a que contenha o mínimo de ar possível, evitando assim as trocas gasosas. [37]

Em águas de piscina, as colheitas para a FQ devem ser efetuadas junto ao rebordo interno, no ponto mais afastado da entrada de água na piscina. O frasco utilizado é o FQ 03 e deve enxaguar-se com a água da piscina, tal como a tampa. De seguida, mergulha-se o frasco em posição vertical a uma profundidade de 10 a 30 cm, inclinando-o de modo a ficar completamente cheio. O frasco deve ser tapado debaixo de água, inclinando-o para reduzir a presença de bolhas de ar. Deve inverter-se o frasco de modo a verificar a ausência de bolhas. [37]

No LSPG, realizam-se ainda colheitas de amostras de água para monitorização de cianobactérias, que abrangem águas balneares interiores, sistemas de abastecimento de água com origem superficial destinadas ao consumo e águas à saída da ETA. Para águas balneares interiores, a colheita deve ser feita na massa de água num ponto próximo da zona balnear. O frasco utilizado frasco é de 250 mL envolto em papel alumínio (FQ 01) e a colheita é realizada à superfície, entre 0,5 e 1 m da margem, nos locais habitualmente usados pelos banhistas e em atividades recreativas. Relativamente a colheitas em sistemas de abastecimento de água para consumo com origem superficial (captação), o escoamento da água deve ser constante e enxagua-se o frasco com a própria água. O frasco utilizado é de 1000 mL escuro (FQ 04) e deve encher-se completamente. Em águas à saída da ETA, o procedimento é análogo ao da matriz água de consumo, tendo em atenção que o local da colheita deve ser na torneira de purga à saída da ETA ou no depósito que armazena a água tratada antes da entrada no sistema de distribuição. As amostras devem ser transportadas em malas térmicas que garantam a sua refrigeração, sem congelar. [37, 39]

## 6.2. Receção das amostras

No LSPG, o técnico que receciona as amostras deve verificar se a folha de registo da colheita está devidamente preenchida, de forma legível e com a seguinte informação:

- Identificação do requisitante/cliente;
- Descrição do ponto de amostragem;
- Data e hora da colheita;
- Registo da temperatura da primeira colheita de cada mala térmica;
- Registo da temperatura aquando da chegada ao laboratório, por mala térmica;
- Identificação do fotómetro;
- Registo dos resultados dos ensaios em campo;
- Registo do duplicado do ensaio em campo e assinalar se está aceite ou não;
- No caso da colheita para *Legionella*, registar a temperatura da colheita e a temperatura máxima que o sistema atinge;
- Identificação do tipo de matriz;
- Identificação dos parâmetros a analisar em cada amostra;
- Identificação do técnico responsável pela colheita.

O técnico que recebe as amostras deve ainda verificar se os frascos usados são os corretos para o tipo de colheita, se o volume é adequado e se os frascos estão fechados corretamente. O técnico responsável pela colheita deve registar, na folha de campo, a temperatura de chegada ao laboratório e verificar se é inferior à temperatura na hora da colheita, por mala térmica, e o técnico que receciona deve verificar e registar no impresso da receção de amostras as condições da amostra à chegada ao laboratório (ver anexo I). [40]

A codificação das amostras habitualmente é feita por dois técnicos, no sentido de minimizar erros e as amostras são numeradas de forma sequencial. Nos frascos deve ficar escrita essa numeração, o tipo de matriz e outras informações consideradas relevantes. Desta forma, garante-se o cumprimento do requisito 4 – Imparcialidade e Confidencialidade da norma NP EN ISO/IEC 17025:2018. [40]

## 6.3. Preparação e Conservação de Amostras

No LSPG, as amostras são analisadas após a sua receção. Em situações excecionais em que as amostras não possam ser logo analisadas, devem ser conservadas de acordo com as especificações de cada ensaio. [39]

As condições de preservação e o período máximo de conservação recomendável estão descritos na tabela 9, de acordo com o tipo de ensaio e frasco.

Tabela 9: Preservação de amostras de água para ensaios físico-químicos [39]

Ensaio	Frasco	Condições de Preservação	Período máximo de conservação recomendável
pH	Poliétileno (encher completamente até excluir o ar)	----	24h
Condutividade			
Cloretos	Poliétileno	Acidificadas entre pH 1 e pH 2 com HNO <sub>3</sub>	1 mês
Metais (alumínio, ferro, manganês)			
Nitritos		Refrigeradas ≤ 6 °C	48h
Nitratos		Acidificadas entre pH 1 e pH 2 com HCl	7 dias
		Congelar a -18°C	1 mês
		Refrigeradas ≤ 6 °C	24h
Oxidabilidades		Refrigeradas ≤ 6 °C, mantidas no escuro	48h
		Acidificadas entre pH 1 e pH 2 com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
		Congelar a -18°C	1 mês
Cor		Mantidas no escuro	5 dias
Amônio	Acidificadas a pH 2 com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e refrigeradas ≤ 6 °C	7 dias	
	Congelar a -18°C	1 mês	

Nota: no caso dos metais, as amostras, assim que chegam ao laboratório, são acidificadas com HNO<sub>3</sub> (65%-69%) na proporção de 1,5 mL de HNO<sub>3</sub> para 1000mL de amostra. [39]

## **6.4. Ensaios Físico-Químicos**

### **6.4.1. Determinação do pH**

#### **Fundamento teórico:**

Este parâmetro é usado para especificar o grau de acidez ou alcalinidade de uma solução aquosa a uma determinada temperatura, sendo que os valores se situam entre 1 e 14 em que o pH 7 indica a neutralidade da amostra. Valores abaixo de 7 indicam acidez e acima indicam alcalinidade. [41 – 43]

O pH exprime a concentração de iões hidrogénio de uma solução aquosa e é definido como:

$$pH = -\log[H^+] \quad (36)$$

O pH de uma água destinada ao consumo deve situar-se entre 6,5 e 9 unidades de pH, uma vez que fora desta gama pode surgir odor, sabor e aspeto desagradável. De facto, o pH tem interação direta na maioria das etapas de tratamento de águas, como a neutralização ácido base, precipitação, coagulação, amaciamento de água bruta, desinfecção e controlo de corrosão. Relativamente à coagulação e floculação, quando o pH se encontra no intervalo desejado, as partículas coloidais apresentam menor carga eletrostática superficial, o que leva à sua precipitação facilitando a sua remoção. [43, 44]

No caso particular da desinfecção com cloro, o pH deve ser mantido inferior a 8 nas redes de distribuição, pois em meio ácido ocorre menos a dissociação do ácido hipocloroso formando iões hipoclorito, logo a desinfecção torna-se mais eficiente. Assim, variações nos seus valores podem indicar possíveis contaminações. Valores extremos de pH, água muito ácida ou muito básica, podem originar reacções adversas provocando a degradação dos materiais em contacto com a água. [43]

O Decreto-lei 306/2007 de 27 de agosto com as alterações do Decreto-lei 152/2017 de 7 de dezembro define como valor paramétrico para o pH valores entre 6,5 e 9,0 unidades de pH. A OMS recomenda valores situados entre 6,5 e 9,5 unidades de pH. [19, 43]

Geralmente, os valores de pH não têm repercussões diretas na saúde do consumidor porque, como todas as etapas do tratamento de águas dependem do seu valor, este parâmetro deve ser regularmente controlado e corrigido caso se observem alterações. A exposição a valores elevados de pH pode causar irritação na pele, olhos e mucosas, principalmente quando o seu valor ultrapassa as 11 unidades de pH ou é inferior às 4 unidades de pH. A severidade destes sintomas aumenta com a diminuição do pH, podendo causar lesões irreversíveis. [43, 45]

**Método:** potenciometria. O sistema de medição do pH consiste numa sonda de medição, uma sonda de referência, um sensor de temperatura e um potenciómetro. Estes componentes geralmente estão combinados num eléctrodo, denominado de eléctrodo combinado (Figura 2). [46]

As sondas de referência devem ser construídas usando componentes que sejam estáveis com variações de temperatura e ao longo do tempo. Uma das mais comuns é a sonda de referência Ag/AgCl, que é composta por um fio de prata e revestida com uma camada de cloreto de prata sólido. Quando a sonda de pH está em contacto com uma solução, forma-se uma diferença de potencial entre a sonda de pH e a sonda de referência. Por sua vez, o potenciómetro, mede a diferença de potencial e converte-a, usando os parâmetros da calibração, em valor de pH. [46, 47]

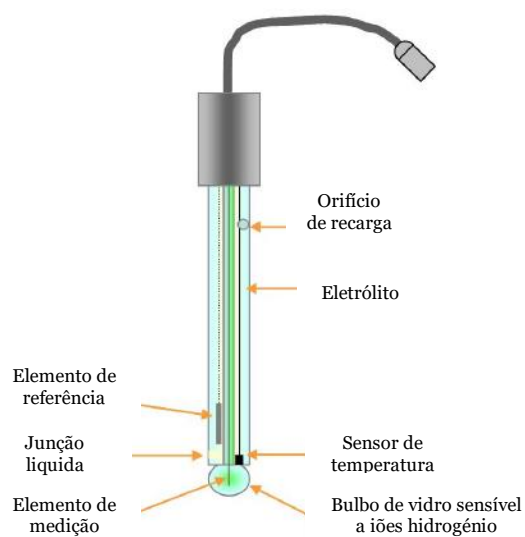


Figura 2: Constituição de um eléctrodo de vidro combinado de pH. [46]

**Eletrólito:** Solução de KCl 3M.

**Gama de trabalho:** Escala de Sorensen (0 a 14 unidades de pH). [48]

**Matrizes aplicáveis:** águas de consumo, Água Natural Doce Superficial (ANDS), Piscina e Balneares. [42]

**Calibração:** a cada 24h, com soluções padrão pH 7,0 e pH 4,01 ou pH 9,21. Avalia-se a sensibilidade (95%-105%) e o potencial de assimetria (+/- 15mV). [48]

**CQI:**

- Padrões de controlo pH 3, pH 6 e pH 9,18: no início de cada sessão de trabalho são lidas as soluções pH 6 e pH 9,18 e os valores são registados e validados nas cartas de controlo correspondentes. No final da sessão de trabalho e a cada 10 amostras é lido um padrão de acordo com os resultados da sessão em questão;

- Duplicados: a cada sessão de trabalho, um por matriz e a cada 20 amostras da mesma matriz;
- Controlo dos Élix 3 e 5 (desionizadores da água). [48]

#### **Materiais:**

Potenciómetro GLP 22.4 CRISON;

Eléctrodo de vidro combinado, acoplado com sonda de temperatura 50 21 T Hach Lange (eléctrodo de referência Ag/AgCl e solução eletrolítica de KCl 3M);

*Sampler 20+20* CRISON;

Computador com *Software ComLabo*;

Material de laboratório de uso corrente. [48]

#### **Metodologia:**

- Iniciação do sistema ComLabo;
- Calibração do pH (faz-se a programação de calibração no software e coloca-se os padrões a utilizar nas respetivas posições e faz-se a leitura)
- Leitura dos padrões controlo (colocam-se as soluções nos recipientes e programa-se o ComLabo identificando os padrões) Nota: O eléctrodo volta à posição de lavagem após cada leitura.
- Após a leitura, os valores são registados e validados nas cartas de controlo de indivíduos correspondentes.
- Procede-se de igual forma para as amostras, identificando nos recipientes e no *software* com a numeração que foi atribuída na codificação de amostras. [48]

**Interferências:** sabe-se que o pH é influenciado pela temperatura, sendo que são inversamente proporcionais, pelo que, no LSPG, regista-se sempre a temperatura a que é efetuada a leitura de cada amostra. [42]

**Apresentação de resultados:** são apresentados arredondados à décima e expressos em unidades de pH à temperatura de leitura. A temperatura é expressa em graus Celsius. [42]

### **6.4.2. Determinação da Condutividade**

#### **Fundamento teórico:**

A condutividade é definida como a capacidade de um material conduzir corrente eléctrica. Em soluções aquosas, a corrente é transportada por iões. A condutividade depende de vários fatores:

- Concentração dos iões;
- Mobilidade dos iões;
- Natureza dos iões;
- Valência dos iões;
- Temperatura da solução;

- Carga microbiana;
- Viscosidade da solução. [46, 49]

A medição da condutividade é dependente da temperatura, pois são diretamente proporcionais. As temperaturas de referência são 20 °C ou 25 °C, pelo que, as sondas utilizadas devem fazer a compensação da temperatura das soluções para um destes valores. [46] No caso do LSPG, a temperatura utilizada é 20 °C.

Trata-se de um parâmetro indicador e o seu valor, de acordo com o Decreto-lei 306/2007 de 27 de agosto com as alterações do Decreto-lei 152/2017 de 7 de dezembro, não deve exceder 2500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 20 °C. A avaliação da condutividade permite, de uma forma rápida, avaliar a concentração de sólidos dissolvidos na água e a sua importância prende-se com a facilidade de identificar eventuais variações nessa concentração, o que poderá indicar uma potencial fonte de poluição. [50]

Alterações nos valores de condutividade, por si só, não apresentam riscos à saúde humana, contudo com base no seu valor pode-se calcular a concentração de sólidos totais dissolvidos. Estes, quando se encontram em excesso, tornam a água desagradável ao paladar e pode ocorrer a corrosão e a formação de depósitos na tubagem. A condutividade afeta, sobretudo, a água que se destina à rega ou ao uso industrial. [45, 50]

**Gama de trabalho:** 18,06  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 9052  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 20 °C. [51]

**Matrizes aplicáveis:** águas de consumo, ANDS e águas de piscina. [49]

**Calibração:** quinzenalmente. Utiliza-se a solução padrão de KCl 0,01 M com valor de condutividade conhecido de 1278  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 20 °C. Programar o ComLabo para a calibração e coloca-se esta solução na primeira posição do *sampler*. No final da calibração é efetuada uma leitura da constante da célula com a mesma solução e os valores são registados e validados na respetiva carta de controlo. Os parâmetros a avaliar na calibração são o valor da constante da célula (CA de 0.765 a 0.935  $\text{cm}^{-1}$ ) e o resultado da leitura (CA de 1252 a 1286  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). [49, 51]

**CQI:**

- Padrões de Controlo a 20 °C 18,06  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 75,80  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 132,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 913,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 1276  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 4523  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 9052  $\mu\text{S}/\text{cm}$ : no início de cada sessão de trabalho são lidos os padrões 132,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 1276  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e os valores são registados e validados nas cartas de controlo correspondentes. No final da sessão de trabalho e a cada 10 amostras é lido um padrão de acordo com os resultados da sessão em questão;
- Duplicados: a cada sessão de trabalho, um por matriz e a cada 20 amostras da mesma matriz;
- Controlo dos Élix 3 e 5; [51]

**Método:** eletrometria. A condutividade é medida aplicando uma corrente elétrica e alternada a 2 eletrodos imersos numa solução e medindo a tensão resultante em Volts (V). Durante este processo, os cátions migram para o polo negativo e os aniões para o polo positivo e a solução atua como um condutor elétrico. Este método de determinação da condutividade não indica quais os iões presentes na água, porém é um bom indicador de possíveis fontes poluidoras. [45, 46]

O uso de células de platina é uma ferramenta minimizante de erros de medição, uma vez que, como os polos estão cobertos com platina, a superfície do polo aumenta e a densidade da corrente diminui. Portanto, o efeito de polarização é menor. Estas células apresentam uma desvantagem relativa à constante da célula, pois o seu valor tende a desviar mais rapidamente. Desta forma, são necessárias calibrações frequentes. [46]

**Materiais:**

Conduvímetero GLP 31.3 CRISON;

Computador com *software* ComLabo;

*Sampler* 20+20 CRISON;

Célula condutimétrica 50 70 Hach Lange com sonda de temperatura acoplada;

Material de laboratório de uso corrente. [49]

**Metodologia:** análoga ao pH;

**Interferências:** os valores da condutividade podem ser alterados por possíveis contaminações na célula de medição (por exemplo, amostras com matérias grosseiras em suspensão, com gorduras ou óleos, podem contaminar a célula). Quando se formam bolhas de ar na célula condutimétrica, também podem surgir resultados não verdadeiros. [49]

**Apresentação de resultados:** a unidade de medida é  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Amostras que apresentem valores inferiores ao padrão  $18,06\ \mu\text{S}/\text{cm}$ , mas contidos na incerteza deste limiar analítico, o resultado é expresso como  $\leq \text{LQ}$  e quando se encontram fora da incerteza e abaixo do LQ, são apresentados como  $< \text{LQ}$ ; [49]

### 6.4.3. Determinação do Cloro Residual Livre

**Fundamento teórico:**

O Cloro (Cl) é usado com segurança e eficácia na desinfecção de águas, sendo um importante contributo para a Saúde Pública mundial, na medida em que permitiu o desaparecimento de muitas doenças transmissíveis na água. Quando adicionado à água, parte do Cl é absorvida no tratamento, enquanto a outra parte se mantém como Cloro Residual Livre. [52]

O Cl e os seus compostos são fortes agentes oxidantes e, em geral, a sua reatividade diminui com o aumento de pH e a sua velocidade de reação aumenta com a temperatura. A reação do Cl com alguns compostos leva à formação de trihalometanos, que podem ter efeitos negativos na saúde

humana. Por este facto, torna-se importante a determinação da concentração de Cl e o seu controlo. [53]

**Matrizes aplicáveis:** águas de consumo tratadas e piscinas. [54]

**CQI:**

- Padrões de controlo 0,23 mg Cl<sub>2</sub>/L e 1 mg Cl<sub>2</sub>/L: são lidos no início de cada sessão de trabalho;
- Duplicados: a cada sessão de trabalho, um por matriz e a cada 20 amostras da mesma matriz; [55]

**Método:** fotometria. Neste método, o cloro reage com o DPD (N, N-dietil-p-fenilenodiamina) a pH 6,2-6,5 originando uma cor rosa suscetível de medição fotométrica. A cor é derivada da oxidação do DPD a ácido hipocloroso e ião hipoclorito. A intensidade da cor e a concentração de Cl são diretamente proporcionais. [54]

**Materiais e reagentes:**

- Fotómetro Lovibond PCheckit, LED filtro ( $\lambda = 528\text{nm}$ );
- Células de leitura de vidro de 24 mm de 10 mL;
- Material de laboratório de uso corrente;
- Tampão DPD 1;
- Reagente DPD 1;
- Kit de padrões de verificação DPD Lovibond;

**Metodologia:**

Leitura dos padrões:

- Ligar o fotómetro e escolher o modo Cl;
- Colocar a célula do zero no fotómetro e pressionar a tecla ZERO/TEST, para definir a *baseline* do equipamento;
- Sem desligar o equipamento, colocar cada um dos padrões e clicar na mesma tecla;
- Registar os resultados colocar no impresso do CQI.

Leitura das amostras:

- Numa célula limpa, colocar 10 mL de amostra e inserir no fotómetro. Premir a tecla ZERO/TEST para acertar o zero;
- Retirar a célula e esvaziá-la;
- Colocar 6 gotas de tampão DPD 1 e 2 gotas de reagente DPD 1;
- Encher a célula com a amostra até perfazer os 10 mL;
- Homogeneizar o conteúdo e colocar no fotómetro;
- Clicar na tecla ZERO/TEST;
- Registar o valor na folha de trabalho. [54]

**Interferências:** devido à volatilidade do cloro, há alterações na sua concentração assim que entra em contacto com o ar. Desta forma, o frasco só deve ser aberto na hora da medição. [54]

**Apresentação de resultados:** mg Cl<sub>2</sub>/L. [54]

#### 6.4.4. Determinação do Ácido Isocianúrico

##### **Fundamento teórico:**

O Ácido Isocianúrico (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) é um aditivo químico que se incorpora nas águas de piscina e atua como estabilizador do Cl. [56]

Quando são usados compostos clorados na desinfecção das águas de piscina, deve-se considerar o efeito da ação solar sobre o cloro, uma vez que os raios ultravioleta (UV) transformam o Cl no seu íon cloreto, o que dificulta a manutenção de uma concentração correta de cloro. Dessa forma, o ácido isocianúrico aumenta a permanência do cloro e a sua eficácia na desinfecção. O problema surge quando as concentrações de ácido estão em excesso ( $\geq 75$  mg/L), pois ocorre a inibição da ação do cloro e, por consequência, causa problemas na eliminação da carga microbiana da água. [22, 55, 56]

**Matrizes aplicáveis:** águas de piscina. [56]

**CQI:** a cada sessão de trabalho, um duplicado por matriz e a cada 20 amostras. [56]

**Método:** fotometria. O ácido isocianúrico reage com a triazina – 2, 4, 6 – triol originando uma turvação com aspeto leitoso suscetível de medição fotométrica. A intensidade da turvação é proporcional à concentração de C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>H<sub>3</sub>. [56]

##### **Materiais e reagentes:**

- Fotómetro Lovibond PCheckit;
- Células de leitura de vidro de 24 mm de 10 mL;
- Material de laboratório de uso corrente;
- Reagente CyA – test;

##### **Metodologia:**

- Ligar o fotómetro e seleccionar o modo CYS;
- Numa célula limpa, colocar 10 mL de amostra e inserir no fotómetro. Premir a tecla ZERO/TEST para acertar o zero;
- Adicionar uma pastilha de CyA – test e esmagá-la com uma vareta limpa.
- Fechar bem a célula e agitar até dissolução completa da pastilha;
- Clicar na tecla ZERO/TEST;

- Registrar o valor na folha de trabalho. [56]

**Interferências:** há alterações na sua concentração assim que entra em contacto com o ar. Desta forma, o frasco só deve ser aberto na hora da medição. [56]

**Apresentação de resultados:** mg  $C_3N_3O_3H_3$ /L. [56]

#### 6.4.5. Determinação da Turvação

##### **Fundamento teórico:**

A turvação é definida como a redução da transparência de um líquido causada pela matéria não dissolvida e deve-se à presença de partículas coloidais e/ou em suspensão, finamente divididas, que obstruem a transmissão de luz através da água. A sua presença pode ter origem num tratamento inadequado, na ressuspensão de sedimentos, no desprendimento de biofilmes, na entrada de matéria exterior em situações de intervenção ou na degradação dos materiais do sistema de distribuição. Este parâmetro revela-se um indicador muito útil na monitorização operacional de água bruta, do tratamento, da desinfeção e dos sistemas de distribuição. [57 – 59]

O facto de uma água estar turva, por si só, não representa um risco para a saúde populacional, porém, valores elevados podem interferir nos processos de desinfeção físicos e químicos e, por consequência, estimular o crescimento bacteriano aumentando as necessidades de cloro. Alterações nos resultados da turvação podem ser ainda indicadoras da presença de metais na água. [57, 58]

Por ser visível, a turvação pode ter um impacto negativo na aceitabilidade da água pelos consumidores, uma vez que, quando em excesso pode causar cheiro e sabores desagradáveis. [57]

Os métodos quantitativos utilizados para a determinação da turvação são a nefelometria e a turbidimetria. A nefelometria é o procedimento para a medição da radiação difusa, ou seja, a luz dispersada em ângulos entre  $45^\circ$  e  $90^\circ$  e as unidades de medida são Unidade Nefelométrica de Turvação (UNT), aplicável a águas de baixa turbidez, por exemplo águas de consumo. A turbidimetria é definida como a medição da atenuação de um fluxo radiante, ou seja, a luz não dispersada e as unidades de medida são Unidades de Atenuação de Formazina, mais adequada para águas altamente turvas. [59]

O método utilizado no LSPG é o equivalente à norma ISO 7027-1:2016. Realizou-se um estudo de comparação com as características de desempenho da norma em questão e, de acordo com os resultados do estudo, concluiu-se que os métodos são equivalentes. [58]

**Gama de trabalho:** entre 0,5 UNT e 20 UNT. [58]

**Matrizes aplicáveis:** águas de consumo, águas de piscina e ANDS. [58]

**CQI:**

- Branco: no início de cada sessão de trabalho;
- Padrões de controlo: 0,5 UNT e 5 UNT, faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho;
- Padrões de validação: 0,5 UNT e 20 UNT, faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho;
- Duplicados: a cada sessão de trabalho, um por matriz e a cada 20 amostras da mesma matriz;
- Seletividade: realiza-se um ensaio de recuperação mensalmente, para cada matriz. [60]

**Método:** nefelometria.

**Materiais e reagentes:**

- Material de laboratório de uso corrente;
- Turbidímetro RATIO – Hach Model 18900 Hach Lange;
- Células de vidro;
- Solução padrão de formazina primária estabilizada de 200 UNT (PC);
- Padrão de turvação de formazina de 4000 UNT (PV). [58]

**Metodologia:**

- Preparação dos PC e PV: em balões volumétricos de 50 mL, coloca-se a quantidade a pipetar correspondente a cada padrão e afere-se com água desionizada;
  - Exemplo: preparação do PC 0,5 UNT  
A solução inicial tem uma concentração de 200 UNT, portanto, para um balão de 50 mL pipeta-se 0,125 mL da solução inicial e perfaz-se até ao menisco com água desionizada.
- Colocar os padrões/amostras nas células de vidro previamente lavadas;
- Limpar a célula de modo a ficar seca no exterior;
- Inverter a célula devagar evitando a permanência de bolhas de ar;
- Introduzir a célula no orifício ótico, de acordo com a marca de referência do turbidímetro;
- Aguardar que a leitura estabilize e registar os valores. [58]

**Interferências:** o material mal lavado e a presença de bolhas de ar contribuem para um resultado superior ao real. Pelo contrário, quando a matéria em suspensão tem a capacidade de absorver luz, o resultado é inferior ao real. Este efeito é desprezível em águas tratadas. [58]

**Apresentação de resultados:** UNT. Amostras que apresentem valores inferiores ao LQ (0,5 UNT), mas contidos na incerteza, o resultado é expresso como  $\leq$  LQ e quando o resultado está fora da incerteza,  $<$  LQ. [58]

#### **6.4.6. Determinação da concentração de Nitratos (método à pequena escala)**

##### **Fundamento teórico:**

A formação de nitratos ( $\text{NO}_3$ ) é parte integrante do ciclo do azoto. O azoto é um elemento essencial à vida e ao desenvolvimento de plantas e animais, pois faz parte de diversas moléculas. É um elemento não metálico, presente na natureza na forma gasosa, sob a forma de compostos orgânicos e sob a forma mineral. O íão nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) trata-se da forma estável do azoto e quando encontrado em baixas concentrações nas águas e alimentos torna-se um elemento inofensivo para a saúde humana. [29, 61, 62]

Por vezes, os teores de  $\text{NO}_3$  encontram-se elevados nos ambientes aquáticos derivado de algumas atividades humanas, tal como o uso abusivo de fertilizantes na agricultura, o que torna os nitratos num contaminante relevante em águas subterrâneas e superficiais destinadas à produção de água de consumo. [29, 62]

Relativamente aos efeitos na saúde da população, o principal problema surge em recém-nascidos e crianças, uma vez que altos níveis de  $\text{NO}_3$  podem causar meta-hemoglobinémia. Esta doença surge quando a hemoglobina se transforma na sua forma oxidada, devido à alta capacidade oxidante dos nitratos. A meta-hemoglobina dificulta o transporte de oxigénio, que resulta na falta de oxigenação nos tecidos vitais. Porém, adultos saudáveis podem ingerir moderadamente este composto, uma vez que é facilmente absorvido e excretado na urina. [61]

Segundo o Decreto-Lei 236/1998 de 1 de agosto, os métodos analíticos de referência para a determinação de nitratos em amostras de água são a cromatografia iónica, a espectrofotometria de absorção molecular (EAM) e a utilização de elétrodos específicos. [20]

**Gama de trabalho:** 2 mg  $\text{NO}_3/\text{L}$  a 50 mg  $\text{NO}_3/\text{L}$ . Quando as amostras ultrapassam esta concentração, procede-se à sua diluição de modo que o resultado se enquadre na gama de trabalho anteriormente estudada e se possa garantir a fiabilidade do valor. [63, 64]

**Matrizes aplicáveis:** águas de consumo e ANDS; [63]

##### **CQI:**

- Curvas de calibração: anualmente (ou quando os padrões saírem dos critérios de aceitação), usando os PV 2 mg  $\text{NO}_3/\text{L}$ , 5 mg  $\text{NO}_3/\text{L}$ , 10 mg  $\text{NO}_3/\text{L}$ , 20 mg  $\text{NO}_3/\text{L}$ , 30 mg  $\text{NO}_3/\text{L}$ , 40 mg  $\text{NO}_3/\text{L}$  e 50 mg  $\text{NO}_3/\text{L}$ ;
- Declive da curva de calibração: verificado a cada sessão de trabalho, recorrendo aos extremos (PV 2 mg  $\text{NO}_3/\text{L}$  e 50 mg  $\text{NO}_3/\text{L}$ ) e ao intermédio (PC 10 mg  $\text{NO}_3/\text{L}$ ) da gama

de trabalho. Registam-se as absorvâncias no excel e verifica-se se estão dentro do intervalo dos critérios de aceitação de declives;

- Branco: a cada sessão de trabalho;
- Padrões de validação: registam-se e validam-se os valores dos extremos da curva no impresso do CQI. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma.
- Padrões de controlo: garantir a leitura do LQ (PC 2 mg NO<sub>3</sub>/L) mensalmente. O valor do padrão intermédio regista-se e aceita-se na carta de controlo correspondente. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma. No final da sessão de trabalho e a cada 10 amostras é lido um padrão de acordo com os resultados da sessão em questão;
- Duplicados: a cada sessão de trabalho, um por matriz e a cada 20 amostras da mesma matriz. Se o histórico das amostras é inferior ao LQ, garantir um duplicado reforçado mensalmente;
- Seletividade: realiza-se um ensaio de recuperação mensalmente, para cada matriz. [64]

**Método:** EAM Visível (método à pequena escala). Em solução contendo ácido fosfórico e ácido sulfúrico, os iões NO<sub>3</sub><sup>-</sup> existentes na amostra reagem com o 2,6 dimetilfenol presente no reagente e dão origem ao composto 4, nitro – 2,6 dimetilfenol, cuja absorvância se lê a um comprimento de onda de 345 nm. [63, 65]

#### **Material e reagentes:**

- Material de laboratório de uso corrente;
- Espectrofotómetro VIS DR 3900 Hach Lange;
- Kit de doseamento de nitratos LCK 339 Hach Lange, que contém a solução A (água e propanol) e a cuvete (ácido sulfúrico e ácido fosfórico);
- Soluções padrão NO<sub>3</sub> rastreável a MRC pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST) NaNO<sub>3</sub> em H<sub>2</sub>O 1000 mg/L, de lotes ou casas comerciais diferentes. [63]

#### **Metodologia:**

- Ligar o equipamento e programá-lo para a curva de calibração atualmente em vigor;
- Preparação dos padrões: em balões volumétricos de 10 mL, preparar os padrões PC 2 mg NO<sub>3</sub>/L, PV 2 mg NO<sub>3</sub>/L, PC 10 mg NO<sub>3</sub>/L e PV 50 mg NO<sub>3</sub>/L, a partir de uma solução intermédia de 100 mg NO<sub>3</sub>/L, preparada a partir da solução mãe de 1000 mg NO<sub>3</sub>/L;
- Pipetar 1 mL de padrão/amostra para a cuvete do kit;
- Adicionar 0,2 mL da solução A do kit;
- Fechar a cuvete e inverter várias vezes até homogeneização completa do conteúdo;
- Aguardar 15 minutos;
- Definir o zero (cuvete apenas com água desionizada);

- Ler o branco (cuvete com todos os reagentes e água desionizada) e confirmar se está dentro dos critérios de aceitação e registrar o resultado e a absorvância no impresso do CQI correspondente;
- Limpar bem o exterior da célula e inseri-la no *cell holder*;
- Como o equipamento guarda os resultados, no final da leitura, imprime-se a sessão de trabalho e inserem-se os resultados no sistema informático. [64, 65]

**Interferências:** concentrações de nitritos superiores a 2 mg NO<sub>2</sub>/L podem interferir na determinação dos nitratos. O pH da amostra deve-se situar entre 3 e 10 e a temperatura deve estar entre os 20 °C e 24 °C. [63, 65]

**Apresentação de resultados:** mg NO<sub>3</sub>/L. Amostras que apresentem valores inferiores ao LQ (2 mg NO<sub>3</sub>/L), mas contidos na incerteza, o resultado é expresso como ≤ LQ e quando o resultado está fora da incerteza, < LQ. [63]

#### 6.4.7. Determinação da concentração de Nitritos (método à pequena escala)

##### Fundamento teórico:

Os nitritos (NO<sub>2</sub>) derivam do ciclo do azoto, são produtos da oxidação do amónio ou da redução de nitratos. A sua presença na água deverá ser pontual e temporária, uma vez que a conversão de nitritos em nitratos é quase imediata. Qualquer acumulação é sugestiva da existência de processos inibitórios da formação de nitratos. A sua origem pode ser biológica, resultante da redução microbiana dos nitratos, ou química, por oxidação do amónio proveniente, por exemplo da desinfecção das águas através de cloraminas. Relativamente a efeitos na saúde humana, são semelhantes ao caso dos nitratos. [66, 67]

Segundo a legislação, o método analítico de referência para os nitritos é a espectrofotometria de absorção molecular, pelo que, no LSPG é o método utilizado. [20, 67]

**Gama de trabalho:** 0,01 mg NO<sub>2</sub>/L a 0,1 mg NO<sub>2</sub>/L. Quando as amostras ultrapassam esta concentração, procede-se à sua diluição de modo que o resultado se enquadre na gama de trabalho anteriormente estudada e se possa garantir a fiabilidade do valor. [67, 68]

**Matrizes aplicáveis:** água de consumo e ANDS. [68]

##### CQI:

- Curvas de calibração: anualmente (ou quando os padrões saírem dos critérios de aceitação), usando os PV 0,01 mg NO<sub>2</sub>/L, 0,02 mg NO<sub>2</sub>/L, 0,05 mg NO<sub>2</sub>/L, 0,075 mg NO<sub>2</sub>/L e 0,1 mg NO<sub>2</sub>/L;

- Declive da curva de calibração: verificado a cada sessão de trabalho, recorrendo aos extremos (PV 0,01 mg NO<sub>2</sub>/L e 0,1 mg NO<sub>2</sub>/L) e ao intermédio (PC 0,02 mg NO<sub>2</sub>/L) da gama de trabalho. Registam-se as absorvâncias no excel e verifica-se se estão dentro do intervalo dos critérios de aceitação de declives;
- Branco: a cada sessão de trabalho;
- Padrões de validação: registam-se e validam-se os valores dos extremos da curva no impresso do CQI. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma;
- Padrões de controlo: garantir a leitura do LQ (PC 0,02 mg NO<sub>2</sub>/L) mensalmente. O valor do padrão intermédio regista-se e aceita-se na carta de controlo correspondente. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma. No final da sessão de trabalho e a cada 10 amostras é lido um padrão de acordo com os resultados da sessão em questão;
- Duplicados: a cada sessão de trabalho, um por matriz e a cada 20 amostras da mesma matriz. Se o histórico das amostras é inferior ao LQ, garantir um duplicado reforçado mensalmente;
- Seletividade: realiza-se um ensaio de recuperação mensalmente, para cada matriz. [68]

**Método:** EAM Visível (método à pequena escala). Os iões NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, em solução ácida, reagem com as aminas primárias e aromáticas originando sais diazónio, que, por sua vez, formam, com os compostos aromáticos (contendo um grupo amino ou um grupo hidroxilo), um corante azoico de cor intensa, cuja absorvância se lê a um comprimento de onda de 515 nm. [67, 69]

#### **Material e reagentes:**

- Material de laboratório de uso corrente;
- Espectrofotómetro VIS DR 3900 Hach Lange;
- Cuvetes de plástico 50 mm (LZP 341);
- Kit de doseamento de nitritos LCK 541 Hach Lange, contendo a Microcap A (D (-) - Mannitol) e a Solução B (água e ácido cítrico monohidrato)
- Soluções padrão NO<sub>2</sub> rastreável a MRC pelo NIST NaNO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>O 1000 mg/L, de lotes ou casas comerciais diferentes. [67]

#### **Metodologia:**

- Ligar o equipamento e programá-lo para a curva de calibração atualmente em vigor;
- Preparação dos padrões: em balões volumétricos de 10 mL, preparar os padrões PC 0,01 mg NO<sub>2</sub>/L, PV 0,01 mg NO<sub>2</sub>/L, PC 0,02 mg NO<sub>2</sub>/L e PV 0,1 mg NO<sub>2</sub>/L, a partir de uma solução intermédia de 1 mg NO<sub>2</sub>/L, preparada a partir da solução mãe de 1000 mg NO<sub>2</sub>/L;
- Abrir o frasco da Microcap A, introduzir uma cápsula na tampa do dispensador;
- Introduzir a cápsula diretamente na cuvette;

- Pipetar para a cuvete 0,5 mL da solução B e 5 mL de padrão/amostra (ter o cuidado de não tocar com as soluções na cápsula);
- Fechar imediatamente a cuvete e inverter algumas vezes até dissolução completa dos conteúdos da cápsula;
- Esperar 10 minutos;
- Definir o zero;
- Ler o branco e confirmar se está dentro dos critérios de aceitação e registrar o resultado e a absorvância no impresso do CQI correspondente;
- Inverter algumas vezes, limpar a cuvete e colocar a célula no *cell holder* do espectrofotômetro;
- Como o equipamento guarda os resultados, no final da leitura, imprime-se a sessão de trabalho e inserem-se os resultados no sistema informático. [67, 69]

**Interferências:** os íons crômio e cobre podem interferir na determinação de nitritos. O pH da amostra deve estar entre pH 3 e pH 10 e a temperatura entre 15°C e 25°C. [67, 69]

**Apresentação de resultados:** mg NO<sub>2</sub>/L. Amostras que apresentem valores inferiores ao LQ (0,01 mg NO<sub>2</sub>/L), mas contidos na incerteza, o resultado é expresso como ≤ LQ e quando o resultado está fora da incerteza, < LQ. [67]

#### **6.4.8. Determinação da concentração de Amónio (método à pequena escala)**

##### **Fundamento teórico:**

O amónio (NH<sub>4</sub>) é uma das principais formas de azoto inorgânico e pode estar presente naturalmente em águas superficiais e subterrâneas, geralmente encontrado em pequenas quantidades devido à sua fácil absorção por partículas do solo e também devido à oxidação a nitratos e nitritos. Encontra-se dissolvido na água do mar desempenhando um papel importante em ecossistemas marítimos e provem, maioritariamente, do uso de fertilizantes e da degradação de materiais residuais, de origem animal ou vegetal. [29, 70]

No geral, as águas não apresentam quantidades elevadas de NH<sub>4</sub>, contudo, caso existam concentrações significantes poderá ser indício de eventuais processos de contaminação orgânica, de origem humana ou industrial. [71]

A presença de amónio na água, em quantidades baixas, não apresenta riscos à saúde humana, pois os efeitos toxicológicos apenas são observados em exposições acima de 200 mg NH<sub>4</sub>/Kg de peso corporal. A nível ecológico, em águas superficiais, cujo pH se situe entre 6,5 e 8,5, o amónio encontra-se na sua forma não ionizada, pouco tóxica. Contudo, a formação de amoníaco, por reação da água com a forma iónica do amónio, em águas piscícolas, pode originar processos graves de toxicidade para a maioria dos peixes, que sofrem inúmeras alterações metabólicas, uma vez

que, compostos azotados influenciam o transporte de oxigénio, causando um problema de Saúde Pública. [70, 71]

Concentrações elevadas de amónio poderão provocar a corrosão das condutas e são ainda capazes de afetar os processos de desinfeção da água devido à sua reação com o Cl Residual Livre, onde há a formação de cloraminas e outros compostos organoclorados eventualmente cancerígenos. [3, 71]

De acordo com o Decreto-lei 236/1998 de 1 de agosto, o método analítico de referência para determinação de amónio em amostras de água é a EAM. [20]

**Gama de trabalho:** 0,05 mg NH<sub>4</sub>/L a 0,5 mg NH<sub>4</sub>/L. [72]

**Matrizes aplicáveis:** águas de consumo e ANDS. [73]

**CQI:**

- Curvas de calibração: anualmente (ou quando os padrões saírem dos critérios de aceitação), usando os PV 0,05 mg NH<sub>4</sub>/L, 0,1 mg NH<sub>4</sub>/L, 0,2 mg NH<sub>4</sub>/L, 0,25 mg NH<sub>4</sub>/L e 0,5 mg NH<sub>4</sub>/L;
- Declive da curva de calibração: verificado a cada sessão de trabalho, recorrendo aos extremos (PV 0,05 mg NH<sub>4</sub>/L e 0,5 mg NH<sub>4</sub>/L) e ao intermédio (PC 0,2 mg NH<sub>4</sub>/L) da gama de trabalho. Registam-se as absorvâncias no Microsoft Excel™ e verifica-se se estão dentro do intervalo dos critérios de aceitação de declives;
- Branco: a cada sessão de trabalho;
- Padrões de validação: registam-se e validam-se os valores dos extremos da curva no impresso do CQI. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma;
- Padrões de controlo: garantir a leitura do LQ (PC 0,05 mg NH<sub>4</sub>/L) mensalmente. O valor do padrão intermédio regista-se e aceita-se na carta de controlo correspondente. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma. No final da sessão de trabalho e a cada 10 amostras é lido um padrão de acordo com os resultados da sessão em questão;
- Duplicados: a cada sessão de trabalho, um por matriz e a cada 20 amostras da mesma matriz. Se o histórico das amostras é inferior ao LQ, garantir um duplicado reforçado mensalmente;
- Seletividade: realiza-se um ensaio de recuperação mensalmente, para cada matriz. [72]

**Método:** EAM Visível (método à pequena escala). A um pH 12,6, os iões amónio reagem com os iões hipoclorito e os iões salicilato formando azul de indofenol. Esta reação é catalisada pelo

nitroprussiato de sódio. A 20 °C, o pH das amostras deve encontrar-se no intervalo entre 4 e 9. A leitura no espectrofotómetro é realizada a 690 nm. [73, 74]

**Materiais e reagentes:**

- Material de laboratório de uso corrente;
- Espectrofotómetro VIS DR 3900 Hach Lange;
- Kit de doseamento de amónio LCK 304 Hach Lange, as cuvetes do kit contém sódio salicilato e hidróxido de sódio, o dosicap (presente nas tampas das cuvetes) incluem D (-) – Mannitol, dicloroisocianurato sódico dihidrato e nitroprussiato de sódio;
- Soluções padrão NH<sub>4</sub> rastreável a MRC pelo NIST NH<sub>4</sub>Cl em H<sub>2</sub>O 1000 mg/L, de lotes ou casas comerciais diferentes. [73]

**Metodologia:**

- Ligar o equipamento e programá-lo para a curva de calibração atualmente em vigor;
- Preparação dos padrões: em balões volumétricos de 10 mL, preparar os padrões PC 0,05 mg NH<sub>4</sub>/L, PV 0,05 mg NH<sub>4</sub>/L, PC 0,2 mg NH<sub>4</sub>/L e PV 0,5 mg NH<sub>4</sub>/L, a partir de uma solução intermédia de 10 mg NH<sub>4</sub>/L, preparada a partir da solução mãe de 1000 mg NH<sub>4</sub>/L;
- Retirar com cuidado a proteção do dosicap e tirar as tampas das cuvetes;
- Pipetar 5 mL de padrão/amostra para dentro da cuvete;
- Enroscar a tampa da cuvete, permitindo que o dosicap entre em contacto com o padrão/amostra;
- Agitar vigorosamente até dissolução completa dos conteúdos;
- Aguardar 15 minutos;
- Definir o zero;
- Ler o branco e confirmar se está dentro dos critérios de aceitação e registar o resultado e a absorvância no impresso do CQI correspondente;
- Homogeneizar por inversão 2 a 3 vezes;
- Limpar bem o exterior da cuvete e inseri-la na *cell holder* do espectrofotómetro;
- Como o equipamento guarda os resultados, no final da leitura, imprime-se a sessão de trabalho e inserem-se os resultados no sistema informático. [73, 74]

**Interferências:** a presença de aminas primárias pode alterar os resultados, elevando-os e todos os agentes redutores podem resultar em valores mais baixos do que o real. [74]

**Apresentação de resultados:** mg NH<sub>4</sub>/L. Amostras que apresentem valores inferiores ao LQ (0,05 mg NH<sub>4</sub>/L), mas contidos na incerteza, o resultado é expresso como  $\leq$  LQ e quando o resultado está fora da incerteza,  $<$  LQ. [73]

#### **6.4.9. Determinação da concentração de Alumínio (método à pequena escala)**

##### **Fundamento teórico:**

O alumínio (Al) é o elemento metálico mais abundante e constitui cerca de 8% da crosta terrestre. É um metal inorgânico e está presente na natureza, águas e alimentos. [75, 76]

O Al é utilizado no fabrico de produtos de uso doméstico, materiais de construção, peças para veículos, embalagens alimentares, entre outros e os sais de alumínio são utilizados pela indústria farmacêutica. [75]

Os níveis de Al nas águas dependem da sua ocorrência nas origens da água e da sua utilização como coagulante no tratamento da água para redução dos níveis de matéria orgânica, cor, turvação e microrganismos. Para minimizar a concentração residual de alumínio na água tratada e, uma vez que, durante o processo de tratamento o Al sofre várias transformações influenciadas pelo pH, temperatura e turvação, a etapa da coagulação deve ser otimizada e controlada à saída da ETA e na rede de distribuição. Quando os níveis residuais permanecem elevados, o Al precipita e pode haver a ressuspensão dos sedimentos, que terá como consequência aumento de cor e turvação. [75, 76]

Os alimentos são a principal fonte de contacto com o alumínio, sendo que, a contribuição pelo consumo de água constitui menos de 5 % da ingestão total diária. Segundo a OMS, o teor deste composto acima do qual se sentem efeitos na saúde populacional é 900 µg Al/L. Este metal mostra baixa toxicidade aguda, porém, relativamente a exposição crónica, vários estudos concluem a relação entre a exposição ao Al e o desenvolvimento de doenças neurodegenerativas, tais como a esclerose lateral amiotrófica, doença de Parkinson e lesões cerebrais características da doença de Alzheimer. Existem também estudos referentes à interferência que o Al consegue ter na absorção do fósforo causando fraqueza, dor óssea e anorexia. Até ao momento, não há evidências sobre a sua carcinogenicidade, mutagenicidade ou teratogenicidade. [75, 76]

**Gama de trabalho:** 50 µg Al/L a 500 µg Al/L. [77]

**Matrizes aplicáveis:** águas de consumo. [78]

**CQI** (ver anexo II):

- Curvas de calibração: anualmente (ou quando os padrões saírem dos critérios de aceitação), usando os PV 50 µg Al/L, 100 µg Al/L, 200 µg Al/L, 300 µg Al/L, 400 µg Al/L e 500 µg Al/L;
- Declive da curva de calibração: verificado a cada sessão de trabalho, recorrendo aos extremos (PV 50 µg Al/L e 500 µg Al/L) e ao intermédio (PC 200 µg Al/L) da gama de

trabalho. Registam-se as absorvâncias no excel e verifica-se se estão dentro do intervalo dos critérios de aceitação de declives;

- Branco: a cada sessão de trabalho;
- Padrões de validação: registam-se e validam-se os valores dos extremos da curva no impresso do CQI. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma;
- Padrões de controlo: garantir a leitura do LQ (PC 50 µg Al/L) mensalmente. O valor do padrão intermédio regista-se e aceita-se na carta de controlo correspondente. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma. No final da sessão de trabalho e a cada 10 amostras é lido um padrão de acordo com os resultados da sessão em questão;
- Duplicados: a cada sessão de trabalho, um por matriz e a cada 20 amostras da mesma matriz. Se o histórico das amostras é inferior ao LQ, garantir um duplicado reforçado mensalmente;
- Seletividade: realiza-se um ensaio de recuperação mensalmente, para cada matriz. [77]

**Método:** EAM Visível (método à pequena escala). Em solução fracamente ácida e tamponizada com acetato, o alumínio e o cromazurol S formam um composto verde-azulado, cuja absorvância se lê no espectrofotómetro a um comprimento de onda de 620 nm. [78, 79]

#### **Materiais e reagentes:**

- Material de laboratório de uso corrente;
- Espectrofotómetro VIS DR 3900 Hach Lange;
- Kit de doseamento do alumínio LCK 301 Hach Lange, que contém a solução A (água, acetato de amónio, metanol e acetato de sódio), a solução B (ácido ascórbico e tiosulfato de sódio) e as cuvets possuem D (-) – Mannitol e cromazurol S;
- Soluções padrão Al 1000 mg/L rastreável a MRC pelo NIST  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  em  $\text{HNO}_3$  0,5 M, de lotes ou casas comerciais diferentes. [78]

#### **Metodologia:**

- Acertar o pH das amostras para o intervalo entre 2,5 e 3,5 recorrendo a uma solução de hidróxido de sódio 5 N;
- Ligar o equipamento e programá-lo para a curva de calibração atualmente em vigor;
- Preparação dos padrões: em balões volumétricos de 10 mL, preparar os padrões PC 50 µg Al/L, PV 50 µg Al/L, PC 200 µg Al/L e PV 500 µg Al/L, a partir de uma solução intermédia de 10 mg Al/L, preparada a partir da solução mãe de 1000 mg Al/L;
- Pipetar 2 mL da solução A para a cuvete;
- Adicionar 3 mL de padrão/amostra;
- Acrescentar uma colher rasa de reagente B;
- Fechar a cuvete e invertê-la até dissolução completa dos reagentes;

- Esperar 25 minutos;
- Definir o zero;
- Ler o branco e confirmar se está dentro dos critérios de aceitação e registrar o resultado e a absorvância no impresso do CQI correspondente;
- Limpar bem o exterior da cuvete e colocar no *cell holder*;
- Como o equipamento guarda os resultados, no final da leitura, imprime-se a sessão de trabalho e inserem-se os resultados no sistema informático. [78, 79]

**Interferências:** concentrações altas de metais pesados, tais como fluoretos, fosfatos e alguns elementos raros (por exemplo, vanádio e titânio) interferem na determinação do Al. [79]

**Apresentação de resultados:**  $\mu\text{g Al/L}$ . Amostras que apresentem valores inferiores ao LQ ( $50 \mu\text{g Al/L}$ ), mas contidos na incerteza, o resultado é expresso como  $\leq \text{LQ}$  e quando o resultado está fora da incerteza,  $< \text{LQ}$ . [78]

#### 6.4.10. Determinação da concentração de Ferro (método à pequena escala)

##### Fundamento teórico:

O ferro (Fe) é classificado como o segundo metal mais abundante da crosta terrestre. A sua forma elementar raramente se encontra na natureza, pois o ferro total pode ser ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ou férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e estes iões rapidamente se combinam formando óxidos, hidróxidos, carbonatos e sulfuretos. [80, 81]

Nas águas de abastecimento, o ferro ocorre normalmente em consequência da sua utilização nos tratamentos como agente de coagulação, ou no transporte e distribuição, quando há corrosão dos materiais usados, como ferro fundido ou aço. Nas redes de abastecimento os sais de ferro (II) são instáveis e precipitam na forma de hidróxido de ferro (III) que gera uma coloração acastanhada. [80]

Em águas subterrâneas, em condições anaeróbias, existe Fe (II) em concentrações consideráveis que se podem traduzir em turvação e cor visíveis, embora estes problemas apenas surjam após exposição atmosférica. Na rede de distribuição, o ferro pode surgir da tubagem e/ou reservatórios. [80]

O ferro é um elemento essencial aos organismos vivos e as necessidades nutricionais nos humanos dependem do sexo, idade, condição física, entre outros fatores. A maior parte do Fe está presente na hemoglobina, mas também se encontra no baço, fígado, ossos e fibras musculares. Portanto, em condições normais, o ferro não apresenta problemas para a saúde, exceto quando há uma ingestão muito superior às recomendações e necessidades. A dose média letal é na ordem de 200-

250 mg Fe/Kg de peso corporal e resulta em hemacromatose e, como consequências, danos nos tecidos. [80]

**Gama de trabalho:** 50 µg Fe/L a 1000 µg Fe/L. [82]

**Matrizes aplicáveis:** águas de consumo. [81]

**CQI:**

- Curvas de calibração: anualmente (ou quando os padrões saírem dos critérios de aceitação), usando os PV 50 µg Fe/L, 100 µg Fe/L, 200 µg Fe/L, 500 µg Fe/L, 750 µg Fe/L e 1000 µg Fe/L;
- Declive da curva de calibração: verificado a cada sessão de trabalho, recorrendo aos extremos (PV 50 µg Fe/L e 1000 µg Fe/L) e ao intermédio (PC 200 µg Fe/L) da gama de trabalho. Registam-se as absorvâncias no excel e verifica-se se estão dentro do intervalo dos critérios de aceitação de declives;
- Branco: a cada sessão de trabalho;
- Padrões de validação: registam-se e validam-se os valores dos extremos da curva no impresso do CQI. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma;
- Padrões de controlo: garantir a leitura do LQ (PC 50 µg Fe/L) mensalmente. O valor do padrão intermédio regista-se e aceita-se na carta de controlo correspondente. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma. No final da sessão de trabalho e a cada 10 amostras é lido um padrão de acordo com os resultados da sessão em questão;
- Duplicados: a cada sessão de trabalho, um por matriz e a cada 20 amostras da mesma matriz. Se o histórico das amostras é inferior ao LQ, garantir um duplicado reforçado mensalmente;
- Seletividade: realiza-se um ensaio de recuperação mensalmente, para cada matriz. [82]

**Método:** EAM Visível (método à pequena escala). Os iões de ferro presentes na amostra vão reagir com a fenantrolina formando um composto alaranjado, cuja absorvância se lê a 510 nm. [81]

**Materiais e reagentes:**

- Material de laboratório de uso corrente;
- Espectrofotómetro VIS DR 3900 Hach Lange;
- Células de vidro 10 mL;
- Kit de doseamento do ferro: FerroVer Iron Reagent Powder Pillows da Hach Lange que possui ditionito de sódio, 1, 10 – fenantrolina e dissulfito de sódio;

- Soluções padrão Fe 1000 mg/L rastreável a MRC pelo NIST Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em HNO<sub>3</sub> 0,5 M, de lotes ou casas comerciais diferentes. [81]

#### **Metodologia:**

- Acertar o pH das amostras para o intervalo entre 3 e 5 recorrendo a uma solução de hidróxido de sódio 5 N;
- Ligar o equipamento e programá-lo para a curva de calibração atualmente em vigor;
- Preparação dos padrões: em balões volumétricos de 20 mL, preparar os padrões PC 50 µg Fe/L, PV 50 µg Fe/L, PC 200 µg Fe/L e PV 1000 µg Fe/L, a partir de uma solução intermédia de 10 mg Fe/L, preparada a partir da solução mãe de 1000 mg Fe/L;
- Pipetar 10 mL de padrão/amostra para a célula de vidro;
- Adicionar o FerroVer;
- Homogeneizar;
- Aguardar 3 minutos;
- Definir o zero;
- Ler o branco e confirmar se está dentro dos critérios de aceitação e registar o resultado e a absorvância no impresso do CQI correspondente;
- Limpar bem o exterior da célula e colocar no *cell holder*;
- Como o equipamento guarda os resultados, no final da leitura, imprime-se a sessão de trabalho e inserem-se os resultados no sistema informático. [81]

**Interferências:** a turvação e a cor podem alterar os resultados.

**Apresentação de resultados:** µg Fe/L. Amostras que apresentem valores inferiores ao LQ (50 µg Fe/L), mas contidos na incerteza, o resultado é expresso como  $\leq$  LQ e quando o resultado está fora da incerteza,  $<$  LQ. [81]

#### **6.4.11. Determinação da concentração de Manganês (método à pequena escala)**

##### **Fundamento teórico:**

O manganês (Mn) é o terceiro metal mais abundante na natureza e, normalmente, surge na presença de ferro. Ocorre nas rochas e no solo e é encontrado nos alimentos, ar e água. Nas águas superficiais surge em concentrações baixas, no entanto, em águas subterrâneas profundas, pode aparecer em concentrações mais altas, pois apresentam um baixo teor de oxigénio. [83, 84]

É utilizado na produção de aço e aço inoxidável. Os óxidos e outros compostos de Mn são usados na produção de baterias, vidros e pirotécnicas. [84]

O Mn é um elemento essencial aos seres humanos, sendo que a ingestão através da água é variável, mas é muito menor quando comparada com a ingestão através dos alimentos. É considerado dos

elementos com menor toxicidade e a sua presença em águas de consumo, em geral, não é prejudicial à Saúde Pública. Porém, existem estudos que indicam a possibilidade de que a exposição prolongada a altas concentrações de manganês resultará, em crianças e adultos, défice de memória, atenção e habilidades motoras e em bebés com menos de um ano, poderá ter como consequência problemas de aprendizagem e comportamento. [83, 84]

Concentrações superiores a 0,1 mg Mn/L originam cor e sabor nas águas, assim como há a formação de depósitos nas canalizações, na rede de distribuição e no interior dos reservatórios de água. [84]

**Gama de trabalho:** 10 µg Mn/L a 100 µg Mn/L. [85]

**Matrizes aplicáveis:** águas de consumo. [86]

**CQI:**

- Curvas de calibração: anualmente (ou quando os padrões saírem dos critérios de aceitação), usando os PV 10 µg Mn/L, 20 µg Mn/L, 50 µg Mn/L, 75 µg Mn/L e 100 µg Mn/L;
- Declive da curva de calibração: verificado a cada sessão de trabalho, recorrendo aos extremos (PV 10 µg Mn/L e 100 µg Mn/L) e ao intermédio (PC 20 µg Mn/L) da gama de trabalho. Registam-se as absorvâncias no excel e verifica-se se estão dentro do intervalo dos critérios de aceitação de declives;
- Branco: a cada sessão de trabalho;
- Padrões de validação: registam-se e validam-se os valores dos extremos da curva no impresso do CQI. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma;
- Padrões de controlo: garantir a leitura do LQ (PC 10 µg Mn/L) mensalmente. O valor do padrão intermédio regista-se e aceita-se na carta de controlo correspondente. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma. No final da sessão de trabalho e a cada 10 amostras é lido um padrão de acordo com os resultados da sessão em questão;
- Duplicados: a cada sessão de trabalho, um por matriz e a cada 20 amostras da mesma matriz. Se o histórico das amostras é inferior ao LQ, garantir um duplicado reforçado mensalmente;
- Seletividade: realiza-se um ensaio de recuperação mensalmente, para cada matriz. [85]

**Método:** EAM Visível (método à pequena escala). O ácido ascórbico reduz todas as formas oxidadas de manganês a  $Mn_2^+$ . Estes reagem, em soluções alcalinas fracas, com o 1 - (2 - piridilazo) - 2 - naftol (PAN) formando um complexo vermelho alaranjado, mensurável a 560 nm. [86, 87]

**Materiais e reagentes:**

- Material de laboratório de uso corrente;
- Espectrofotómetro VIS DR 3900 Hach Lange;
- Células de plástico LZP 341;
- Kit de doseamento de Mn LCW 532 Hach Lange que contém o reagente A (ácido ascórbico em pó), reagente B (cianeto de potássio e hidróxido de potássio) e o reagente C (etanol e Triton-X 100);
- Soluções padrão Mn 1000 mg/L rastreável a MRC pelo NIST  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  em  $\text{HNO}_3$  0,5 M, de lotes ou casas comerciais diferentes. [86]

**Metodologia:**

- Acertar o pH das amostras para o intervalo entre 3 e 10 recorrendo a uma solução de hidróxido de sódio 5 N;
- Ligar o equipamento e programá-lo para a curva de calibração atualmente em vigor;
- Preparação dos padrões: em balões volumétricos de 20 mL, preparar os padrões PC 10  $\mu\text{g}$  Mn/L, PV 10  $\mu\text{g}$  Mn/L, PC 20  $\mu\text{g}$  Mn/L e PV 100  $\mu\text{g}$  Mn/L, a partir de uma solução intermédia de 1 mg Mn/L, preparada a partir da solução mãe de 1000 mg Mn/L;
- Adicionar a cada tubo de ensaio uma colher rasa de ácido ascórbico;
- Pipetar 10 mL de padrão/amostra;
- Homogeneizar até dissolução completa;
- Adicionar 1 mL de reagente B e homogeneizar;
- Adicionar 1 mL de reagente C e homogeneizar;
- Aguardar 2 minutos;
- Transferir os conteúdos de cada tubo de ensaio para as células de plástico correspondentes;
- Definir o zero;
- Ler o branco e confirmar se está dentro dos critérios de aceitação e registar o resultado e a absorvância no impresso do CQI correspondente;
- Limpar bem o exterior da célula e colocar no *cell holder*;
- Como o equipamento guarda os resultados, no final da leitura, imprime-se a sessão de trabalho e inserem-se os resultados no sistema informático. [86]

**Apresentação de resultados:**  $\mu\text{g}$  Mn/L. Amostras que apresentem valores inferiores ao LQ (10  $\mu\text{g}$  Mn/L), mas contidos na incerteza, o resultado é expresso como  $\leq$  LQ e quando o resultado está fora da incerteza,  $<$  LQ. [86]

#### **6.4.12. Determinação da Cor**

##### **Fundamento teórico:**

A cor de uma amostra de água está associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la, devido à presença de sólidos dissolvidos e em suspensão, principalmente material em estado coloidal orgânico e inorgânico. O material suspenso pode ser resultado de causas naturais e/ou atividades humanas. Rochas e solos alterados, atividades agrícolas e tipos de árvores ou plantas que crescem junto a bacias hidrográficas influenciam os tipos e a quantidade de materiais dissolvidos. [88, 89]

Os ambientes mais favoráveis à alta coloração da água incluem elevada atividade orgânica, com crescimento de algas e presença de minerais solúveis. Os colóides orgânicos os ácidos húmicos e fúlvicos, substâncias naturais resultantes da decomposição parcial de compostos orgânicos presentes, por exemplo, em folhas. Também os esgotos sanitários são caracterizados por apresentarem predominantemente matéria em estado coloidal, além de diversos efluentes industriais que contêm taninos (efluentes de curtumes, por exemplo), anilinas (efluentes das indústrias têxteis, por exemplo), lignina e celulose (efluentes de indústrias de papel e madeira, por exemplo). [88, 89]

Para além dos compostos orgânicos, os inorgânicos também possuem propriedades que provocam alterações na cor da água. Os principais são os óxidos de ferro e manganês, que são abundantes em vários tipos de solo. [89]

Embora a cor na água possa ser indício de alguma fonte de contaminação, geralmente, para a saúde humana, por si só, a cor não causa problemas, no entanto, há receio por parte do consumidor ingeri-la, pois, a água pura é incolor. [88]

O facto de a água apresentar coloração tem efeitos significativos nos ambientes aquáticos, no crescimento das plantas e das algas devido à redução da penetração da luz, o que pode levar a comprometimentos nos ecossistemas. [88]

A cor pode ser expressa como cor “aparente” ou cor “verdadeira”. A primeira resulta de materiais dissolvidos e matéria em suspensão. A segunda é resultado da remoção de matérias suspensas através de centrifugação ou filtração. [89]

**Gama de trabalho:** 5 mg/L Pt/Co a 50 mg/L Pt/Co. [90]

**Matrizes aplicáveis:** águas de consumo e ANDS. [89]

##### **CQI:**

- Curvas de calibração: anualmente (ou quando os padrões saírem dos critérios de aceitação), usando os PV 5 mg/L Pt/Co, 10 mg/L Pt/Co, 20 mg/L Pt/Co, 30 mg/L Pt/Co, 40 mg/L Pt/Co e 50 mg/L Pt/Co;

- Declive da curva de calibração: verificado a cada sessão de trabalho, recorrendo aos extremos (PV 5 mg/L Pt/Co e 50 mg/L Pt/Co) e ao intermédio (PC 10 mg/L Pt/Co) da gama de trabalho. Registam-se as absorvâncias no excel e verifica-se se estão dentro do intervalo dos critérios de aceitação de declives;
- Branco: a cada sessão de trabalho;
- Padrões de validação: registam-se e validam-se os valores dos extremos da curva no impresso do CQI (ver anexo III). Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma;
- Padrões de controlo: garantir a leitura do LQ (PC 5 mg/L Pt/Co) mensalmente. O valor do padrão intermédio regista-se e aceita-se na carta de controlo correspondente. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma. No final da sessão de trabalho e a cada 10 amostras é lido um padrão de acordo com os resultados da sessão em questão;
- Duplicados: a cada sessão de trabalho, um por matriz e a cada 20 amostras da mesma matriz. Se o histórico das amostras é inferior ao LQ, garantir um duplicado reforçado mensalmente;
- Seletividade: realiza-se um ensaio de recuperação mensalmente, para cada matriz. [90]

**Método:** EAM Visível. A um comprimento de onda de 455 nm determina-se a cor “aparente”. [89]

**Materiais e reagentes:**

- Material de laboratório de uso corrente;
- Espectrofotómetro VIS DR 3900 Hach Lange;
- Células de vidro 10 mL;
- Soluções padrão 500 mg/L Pt/Co, de lotes ou casas comerciais diferentes; [89]

**Metodologia:**

- Ligar o equipamento e programá-lo para a curva de calibração atualmente em vigor;
- Preparação dos padrões: em balões volumétricos de 20 mL, preparar os padrões PC 5 mg/L Pt/Co, PV 5 mg/L Pt/Co, PC 10 mg/L Pt/Co e PV 50 mg/L Pt/Co, a partir da solução mãe de 500 mg/L Pt/Co;
- Definir o zero;
- Ler o branco e confirmar se está dentro dos critérios de aceitação e registar o resultado e a absorvância no impresso do CQI correspondente;
- Pipetar 10 mL de padrão/amostra;
- Limpar bem o exterior da célula e colocar no espectrofotómetro;
- Como o equipamento guarda os resultados, no final da leitura, imprime-se a sessão de trabalho e inserem-se os resultados no sistema informático. [89]

**Apresentação de resultados:** mg/L Pt/Co. Amostras que apresentem valores inferiores ao LQ (5 mg/L Pt/Co), mas contidos na incerteza, o resultado é expresso como  $\leq$  LQ e quando o resultado está fora da incerteza,  $<$  LQ. [89]

### 6.4.13. Determinação da concentração de Cloretos

#### Fundamento teórico:

O ião cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) encontra-se normalmente associado aos catiões sódio, cálcio, magnésio e potássio e aparece em maior percentagem nos oceanos. A presença de cloretos em águas naturais pode ser proveniente das descargas de águas residuais urbanas e industriais e da intrusão salina ou do próprio solo por dissolução do sal-gema. [91, 92]

Concentrações elevadas deste anião nas águas aumentam a velocidade de corrosão dos materiais metálicos instalados nos sistemas de abastecimento, dependo das características da água, como a temperatura e o pH. Este facto pode levar a um aumento da concentração de metais na água distribuída. [92]

O  $\text{Cl}^-$  é o anião mais abundante no corpo humano e a adição de sal aos alimentos é a maior fonte, usualmente muito superior à sua ingestão pela água. Não existe nenhuma evidência que a ingestão de cloretos seja prejudicial aos seres humanos. No entanto, concentrações acima de 250 mg  $\text{Cl}^-$  /L originam sabor detetável na água, o que pode gerar dificuldades na aceitabilidade por parte do consumidor. [92]

Segundo a legislação, os métodos analíticos de referência para a determinação de cloretos são a titulação (método de *Mohr*) ou a EAM. No LSPG, o método utilizado é a titulação com base no método de *Mohr*, que dá o teor total de cloretos, brometos e iodetos. Porém, como nas águas naturais, com exceção das raras águas minerais que existem em Portugal, as quantidades de brometos e iodetos são desprezáveis em relação ao teor de cloretos. [20, 93]

**Gama de trabalho:** 25 mg  $\text{Cl}^-$  /L a 500 mg  $\text{Cl}^-$  /L. [92]

**Matrizes aplicáveis:** águas de consumo e águas de piscina. [93]

#### CQI:

- Branco: a cada sessão de trabalho;
- Padrões de controlo: PC 25 mg  $\text{Cl}^-$  /L, 50 mg  $\text{Cl}^-$  /L, 100 mg  $\text{Cl}^-$  /L, 200 mg  $\text{Cl}^-$  /L e 500 mg  $\text{Cl}^-$  /L. Os padrões 25 mg  $\text{Cl}^-$  /L, 100 mg  $\text{Cl}^-$  /L e 200 mg  $\text{Cl}^-$  /L são realizados a cada sessão de trabalho, uma vez que as amostras que chegam ao laboratório se enquadram, maioritariamente, entre estes valores. Garantir a leitura do PC 50 mg  $\text{Cl}^-$  /L e 500 mg  $\text{Cl}^-$  /L mensalmente. Os valores dos padrões de controlo registam-se e aceitam-se nas cartas de controlo correspondentes. A cada 10 amostras é lido um padrão de acordo com os resultados da sessão em questão;

- Duplicados: a cada sessão de trabalho, um por matriz e a cada 20 amostras da mesma matriz. Se o histórico das amostras é inferior ao LQ, garantir um duplicado reforçado mensalmente;
- Seletividade: realiza-se um ensaio de recuperação mensalmente, para cada matriz. [92]

**Método:** titulação segundo o método de *Mohr*. Este método consiste no doseamento do teor de Cl<sup>-</sup> com uma solução de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>), cuja concentração é conhecida, na presença do indicador cromato de potássio (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>):



No ponto final da reação, o excesso de Ag<sup>+</sup> reagirá com o indicador originando a precipitação do cromato de prata vermelho:



#### **Materiais e reagentes:**

- Material de laboratório de uso corrente;
- Bureta digital automática;
- Balança digital;
- Solução certificada pelo NIST de nitrato de prata 0,1 N;
- Solução padrão de Cloretos rastreável a MRC pelo NIST NaCl em H<sub>2</sub>O 1000 mg Cl<sup>-</sup>/L, de lotes ou casas comerciais diferentes;
- Solução de cromato de potássio 10 %;
- Solução alcoólica de fenolftaleína 1 %;
- Solução certificada pelo NIST de hidróxido de sódio 1 N;
- Solução de ácido sulfúrico 1 N. [93]

#### **Metodologia:**

- Preparação do indicador: pesar rigorosamente 10 g de cromato de potássio e dissolver num pouco de água purificada e agitar suavemente num agitador magnético. Adicionar solução de AgNO<sub>3</sub> até à formação de um precipitado vermelho. Deixar em repouso 12 h no escuro e, de seguida, filtrar e perfazer até 100 mL com água desionizada. Guardar ao abrigo da luz.
- Preparação dos padrões: em balões de 100 mL, pipetar a quantidade correspondente a cada padrão e aferir com água desionizada. Os padrões de controlo são preparados a partir da solução mãe de 1000 mg Cl<sup>-</sup>/L. Preparar o de maior concentração primeiro e seguidamente, por diluições sucessivas, preparar os restantes;
- Aferição do título de nitrato de prata: em balões volumétricos de 50 mL, preparar 2 brancos (1 mL de indicador e aferir com água desionizada) e 2 padrões (1 mL de indicador

mais 2 mL de padrão e aferir com água desionizada). Titular, em balões Erlenmeyer de 50 mL, com a solução de  $\text{AgNO}_3$  0,1 N até ao ponto de viragem para cor de tijolo; O valor do título é aceite consoante os critérios de aceitação definidos;

$$t \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{2}{\bar{v}_p - \bar{v}_b} * \frac{1}{35,5} \quad (37)$$

Em que:

t corresponde ao valor do título de nitrato de prata;

$\bar{V}_p$  corresponde à média dos volumes gastos na titulação dos padrões;

$\bar{V}_b$  corresponde à média dos volumes gastos na titulação dos brancos;

35,5 corresponde à massa atómica do ião cloreto.

- Para os padrões/amostras, pipetar 50 mL de padrão/amostra para balões Erlenmeyer de 50 mL e adicionar 0,5 mL de indicador.
- Realizar um ensaio em branco em duplicado;
- Titular as amostras com  $\text{AgNO}_3$  0,1 N até ao ponto de viragem de cor de tijolo. [93]

#### **Cálculos:**

Para determinar a concentração do ião cloreto recorre-se à seguinte fórmula:

$$\frac{\text{mg Cl}^-}{\text{L}} = \frac{(v' - v_{br}) * 35,5 * 1000}{V} * t \quad (38)$$

Em que:

35,5 corresponde à massa atómica do ião cloreto;

V corresponde ao volume da toma de amostra a analisar (mL);

V' corresponde ao volume de nitrato de prata gasto na titulação da amostra (mL);

$v_{br}$  corresponde à média dos volumes de nitrato de prata gastos na titulação do branco e do seu duplicado;

t corresponde ao título da solução de nitrato de prata; [93]

**Interferências:** como o método se aplica numa argentometria, o pH do titulado deve ser inferior a 10, no entanto, o meio ácido também é desfavorável à titulação, pelo que deve estar compreendido entre 7 e 10. Caso o pH das amostras não se encontre neste intervalo, deve ajustar-se adicionando 2 gotas de fenolftaleína às amostras e juntar 2 gotas de hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico (dependendo se o pH se encontra abaixo ou acima do intervalo) até uma viragem de cor para rosa pálido. [93]

**Apresentação de resultados:** mg Cl<sup>-</sup>/L. Amostras que apresentem valores inferiores ao LQ (25 mg Cl<sup>-</sup>/L), mas contidos na incerteza, o resultado é expresso como ≤ LQ e quando o resultado está fora da incerteza, < LQ. [93]

#### 6.4.14. Determinação da Oxidabilidade

##### Fundamento teórico:

Um dos parâmetros químicos associados a compostos orgânicos mensuráveis na água é a oxidabilidade, ou índice de permanganato, consiste num ensaio convencional para medição indireta e avaliação da contaminação por matéria orgânica e inorgânica quimicamente oxidável em amostras de água. O índice de permanganato é definido como a concentração mássica de oxigénio equivalente à quantidade de permanganato consumida no tratamento da amostra. [94, 95]

Este parâmetro, geralmente, é usado para efeitos de vigilância da qualidade da água, uma vez que, a presença de matéria oxidável nas águas não tem consequências diretas na saúde. Não obstante, e dependendo do tipo de compostos presentes na amostra, poderão existir efeitos indiretos associados, por exemplo, à formação de compostos organoclorados resultantes da desinfecção com cloro. Um aumento nos resultados da oxidabilidade é indicador de contaminações, quer químicas quer microbiológicas. [95, 96]

No LSPG, a norma seguida atualmente é a NP 731:1969, que define a determinação da oxidabilidade. O método recomendado pela legislação para determinar a matéria orgânica nas águas de consumo é a digestão ácida em presença de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ). O LSPG efetuou um estudo de comparação com as características de desempenho da norma EN ISO 8467:1993 e, de acordo com as conclusões do estudo, os métodos são equivalentes. [95]

**Gama de trabalho:** 1,1 mg  $\text{O}_2$ /L a 5 mg  $\text{O}_2$ /L. [97]

**Matrizes aplicáveis:** ANDS, águas de consumo e águas de piscina. [95]

##### CQI:

- Branco: a cada sessão de trabalho;
- Padrões de controlo: PC 1,1 mg  $\text{O}_2$ /L, 1,8 mg  $\text{O}_2$ /L e 5 mg  $\text{O}_2$ /L são realizados a cada sessão de trabalho. Os valores dos padrões de controlo registam-se e aceitam-se nas cartas de controlo correspondentes. A cada 10 amostras é lido um padrão de acordo com os resultados da sessão em questão;
- Duplicados: a cada sessão de trabalho, um por matriz e a cada 20 amostras da mesma matriz;
- Seletividade: realiza-se um ensaio de recuperação mensal, para cada matriz. [97]

**Método:** índice de permanganato. A oxidabilidade é determinada por digestão de uma solução de permanganato de potássio em meio ácido e em ebulição. O permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ) oxida a matéria orgânica, reduzindo o manganês a  $\text{Mn}^{2+}$ . O ácido oxálico reage com o permanganato em excesso e segue-se a titulação com  $\text{KMnO}_4$  determinando a quantidade de ácido oxálico em

excesso, o que corresponde à quantidade de permanganato de reagiou com a matéria orgânica. [94, 95]

#### **Materiais e reagentes:**

- Material de laboratório de uso corrente;
- Bureta digital automática;
- Placa de aquecimento;
- Solução de  $\text{KMnO}_4$  0,002 M;
- Solução de ácido oxálico 0,005 M;
- Solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1:3;
- Padrão Resorcinol ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ). [95]

#### **Metodologia:**

- Determinação do título de  $\text{KMnO}_4$ : com uma pipeta volumétrica, mede-se rigorosamente 100 mL de água desionizada para um balão Erlenmeyer de 200 mL e adiciona-se 10 mL da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 10 mL de ácido oxálico. Recorrendo à placa de aquecimento, coloca-se o balão até levantar as primeiras bolhas da fervura. Retira-se da placa e titula-se com a bureta automática até o conteúdo do balão permanecer rosa pálido (gasta-se aproximadamente 10 mL de  $\text{KMnO}_4$ ). Anota-se o volume de permanganato de potássio gasto, que se designa por título. Programa-se a bureta com este volume, de forma a adicionar às amostras a analisar.
- Preparação dos padrões: as soluções de controlo são preparadas a partir do padrão Resorcinol, pesando a quantidade necessária para cada padrão, seguindo a dissolução em 5000 mL de água desionizada.
- Para balões Erlenmeyer de 200 mL, pipetar 100 mL de padrão/amostra;
- Adicionar 10 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- Colocar na placa de aquecimento, até ocorrerem as primeiras bolhas;
- Com a bureta, adiciona-se o volume do título aos padrões/amostras (caso a cor do permanganato desaparecer, proceder à diluição da amostra);
- Ferver durante 10 minutos;
- Retirar da placa e adicionar 10 mL de ácido oxálico, a amostra/padrão ficará incolor;
- Titular padrões/amostras com  $\text{KMnO}_4$ , gota a gota, até se permanecer rosa pálido. [95]

#### **Cálculos:**

A oxidabilidade é dada por:

$$\frac{\text{mg } O_2}{\text{L}} = \frac{(n-1)V+V_1}{V} * 8 \quad (39)$$

Em que:

V corresponde ao volume do título;

V1 corresponde ao volume gasto na titulação do padrão/amostra;

n corresponde ao número total de volumes V adicionados;

**Interferências:** os compostos redutores tais como sais ferrosos, nitritos e sulfuretos podem contribuir para o índice de permanganato, mas são classificados como impurezas. Muitos compostos orgânicos voláteis libertados antes da adição do permanganato não são considerados no resultado determinado. Este método deve ser usado em águas que contenham menos de 500 mg Cl<sup>-</sup>/L. [95, 96]

**Apresentação de resultados:** mg O<sub>2</sub>/L. Amostras que apresentem valores inferiores ao LQ (1,1 mg O<sub>2</sub>/L), mas contidos na incerteza, o resultado é expresso como ≤ LQ e quando o resultado está fora da incerteza, < LQ. [95]

#### 6.4.15. Determinação da concentração de Nitratos (EAM UV)

**Gama de trabalho:** 1 mg NO<sub>3</sub>/L a 20 mg NO<sub>3</sub>/L. [98]

**Matrizes aplicáveis:** águas de consumo com baixo teor de matéria orgânica e com concentrações de nitratos abaixo de 20 mg NO<sub>3</sub>/L. [99]

#### CQI:

- Curvas de calibração: anualmente (ou quando os padrões saírem dos critérios de aceitação), usando os PV 1 mg NO<sub>3</sub>/L, 2 mg NO<sub>3</sub>/L, 4 mg NO<sub>3</sub>/L, 6 mg NO<sub>3</sub>/L, 8 mg NO<sub>3</sub>/L, 12 mg NO<sub>3</sub>/L, 16 mg NO<sub>3</sub>/L e 20 mg NO<sub>3</sub>/L;
- Declive da curva de calibração: verificado a cada sessão de trabalho, recorrendo aos extremos (PV 1 mg NO<sub>3</sub>/L e 20 mg NO<sub>3</sub>/L) e ao intermédio (PC 2 mg NO<sub>3</sub>/L) da gama de trabalho. Registam-se as absorvâncias no excel e verifica-se se estão dentro do intervalo dos critérios de aceitação de declives;
- Branco: a cada sessão de trabalho;
- Padrões de validação: registam-se e validam-se os valores dos extremos da curva no impresso do CQI. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma;
- Padrões de controlo: garantir a leitura do LQ (PC 1 mg NO<sub>3</sub>/L) mensalmente. O valor do padrão intermédio regista-se e aceita-se na carta de controlo correspondente. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma. No final da sessão de trabalho e a cada 10 amostras é lido um padrão de acordo com os resultados da sessão em questão;
- Duplicados: a cada sessão de trabalho, um por matriz e a cada 20 amostras da mesma matriz;
- Seletividade: realiza-se um ensaio de recuperação mensalmente, para cada matriz. [98]

**Método:** EAM na zona do UV. O doseamento de nitratos baseia-se na sua leitura a um comprimento de onda de 220 nm. Contudo, como a matéria orgânica dissolvida também pode ser detetada a 220 nm e os nitratos não absorvem a 275 nm, realiza-se uma segunda leitura a 275 nm, de forma a corrigir o valor obtido. [99]

**Materiais e reagentes:**

- Espectrofotómetro de absorção molecular UV/VIS Unicam;
- Material de laboratório de uso corrente;
- Acido clorídrico (HCl) 1 N;
- Soluções padrão NO<sub>3</sub> rastreável a MRC pelo NIST NaNO<sub>3</sub> em H<sub>2</sub>O 1000 mg/L, de lotes ou casas comerciais diferentes. [99]

**Metodologia:**

- Ligar o equipamento e programá-lo para a curva de calibração atualmente em vigor;
- Preparação dos padrões: em balões volumétricos de 50 mL, preparar os padrões PC 1 mg NO<sub>3</sub>/L, PV 1 mg NO<sub>3</sub>/L, PC 2 mg NO<sub>3</sub>/L e PV 20 mg NO<sub>3</sub>/L, a partir da solução mãe de 1000 mg NO<sub>3</sub>/L;
- O zero é preparado num balão volumétrico de 50 mL apenas com água desionizada;
- Para as amostras, perfazer, em balões volumétricos de 50 mL, com as respetivas amostras;
- Adicionar 1 mL de HCl a todos os balões, incluindo o branco, e homogeneizar;
- Ler as absorvâncias, definindo o zero, a 220 nm e a 275 nm; [99]

**Cálculos:** o valor da leitura a 275 nm multiplica-se por 2 e subtrai-se ao valor da leitura obtida a 220 nm. Para determinar a concentração das amostras, no excel, coloca-se as absorvâncias aos dois comprimentos de onda na atual curva de calibração.

Nota: se o valor da correção for superior a 10 % da leitura a 220 nm não se deve utilizar este método. [99]

**Interferências:** a matéria orgânica, os surfatantes, os nitritos e o ião Cr<sup>6+</sup> podem interferir na determinação de nitratos na zona do UV. O HCl que é adicionado às amostras tem como função eliminar as interferências causadas por concentrações elevadas de CaCO<sub>3</sub>. [99]

**Apresentação de resultados:** mg NO<sub>3</sub>/L. Amostras que apresentem valores inferiores ao LQ (1 mg NO<sub>3</sub>/L), mas contidos na incerteza, o resultado é expresso como ≤ LQ e quando o resultado está fora da incerteza, < LQ. [99]

## 7. A problemática do sal em Portugal

Os humanos, como todos os mamíferos, consumiram 0,25 g de sal por dia durante vários milhões de anos. Porém, há cerca de 5000 anos, descobriu-se a capacidade de conservação do cloreto de sódio, o que se traduziu num aumento da ingestão de sal pela população. Aquando da invenção dos frigoríficos e arcas, o expectável seria uma diminuição do seu consumo, no entanto, houve evolução em todos os sentidos e amplificou-se em grande quantidade a produção de alimentos processados, ou seja, aumentou significativamente o consumo diário de NaCl. Embora o sódio seja um nutriente essencial, o corpo humano precisa de uma quantidade muito pequena para se manter saudável assegurando o correto equilíbrio ácido-base de fluidos, a homeostase celular, o volume plasmático, a transmissão de impulsos nervosos e função cerebral normal. Estima-se que 11 milhões de mortes em todo o mundo estejam associadas à má alimentação e a ingestão atual de sal é muito superior à necessária para a sobrevivência, o que causa uma sobrecarga no sistema metabólico e uma grande dificuldade dos sistemas fisiológicos para excretar o excesso de sal pelos rins, aumentando a pressão arterial. [7, 100]

A baixa ingestão de alimentos excessivamente salgados é uma forma eficaz de trazer benefícios a nível da saúde humana, tais como, menos incidência de doenças cardiovasculares, hipertensão arterial, doença renal crónica, obesidade, cancro gástrico, doenças hepáticas, proteinúria, hipertrofia ventricular, osteoporose, entre outras. [6, 7]

A OMS começou por desenvolver referências globais para os níveis de sódio em alimentos de diferentes categorias com o objetivo de reduzir o consumo de NaCl e, conseqüentemente, diminuir a incidência de doenças relacionadas à dieta e nutrição, principalmente a hipertensão arterial e as doenças cardiovasculares. A meta será alcançar um consumo de menos 30%, o que equivale a um máximo de 5 g NaCl/dia em adultos e 2 g NaCl/dia nas crianças. [6]

A ingestão média de sal na maioria dos países é aproximadamente entre 9 e 12 g NaCl/dia na população adulta e 6 g NaCl/dia em crianças, aumentando com a idade. Porém, o aumento do consumo de sal não é exclusivo da população adulta, pois existem evidências que o apetite por sal é induzido e não inato. A prevalência do excesso de peso em Portugal em crianças está entre as mais elevadas da Europa afetando cerca de 1 em 3 crianças. É por isso urgente abordar esta questão logo desde início na escola. [7, 9, 101]

Em Portugal, a principal causa de morte são casos de AVC e Portugal ocupa o primeiro lugar entre os países europeus em relação à ingestão de sal e a média diária ronda os 10,7 g NaCl/dia, sensivelmente mais do dobro do recomendado pela OMS. [9, 102]

Na União Europeia, 26 dos 53 Estados Membros, incluindo Portugal, implementaram políticas operacionais de redução do sal, incluindo legislação. Até 2010 foram implementadas um conjunto de iniciativas de Saúde Pública, nomeadamente a redução do teor de sal no pão, que é a segunda

maior fonte de sal na dieta em Portugal, e a obrigatoriedade da rotulagem de NaCl em alimentos pré embalados. [102]

Em 2009, Portugal limitou o teor de sal no pão até 1,4 g NaCl/100 g, porém não se aplicava a todos os tipos de pão, como os importados. Por isso, em 2017, o Ministro da Saúde na época, introduziu acordos não vinculativos com produtores e distribuidores para alcançarem um limite mais baixo de NaCl no pão, 1 g NaCl/100 g. Em 2018, o Ministro da Saúde propôs o projeto lei para consagrar valores máximos mais baixos na lei, aplicando-se a todas as formas de pão. No entanto, a lei que se encontra em vigor determina um máximo de 1,4 g NaCl/100 g de pão. [23, 102]

Relativamente aos pratos de refeição e sopas, atualmente está definido pela legislação que o teor de sal deve ser inferior a 0,2 g NaCl/100 g. [24]

## **7.1. Estratégia minorsal.saude**

Com base nos riscos que a ingestão excessiva de sal traz à saúde humana, e tendo em conta que Portugal apresenta o dobro do consumo diário recomendado pela OMS e a principal causa de morte são doenças cardio cerebrovasculares, torna-se urgente começar a reduzir, de forma progressiva e faseada, a quantidade de sal na alimentação portuguesa. [103]

A estratégia minorsal.saude foi fundada pela ARSC tendo como principal objetivo a diminuição de sal na alimentação da população da região Centro de Portugal, reduzindo assim a incidência de complicações como a hipertensão arterial e AVC e, conseqüentemente, a taxa de mortalidade por essas causas. [8]

Esta estratégia foi delineada por princípios de parcerias com a indústria e grandes empresas retalhistas e formação de uma consciência informada dos consumidores, estruturada numa rede de serviços de Saúde Pública com metas definidas e avaliadas periodicamente. Atualmente estão incluídos neste plano dois projetos, o projecto pao.come, em vigor desde 2007, e o projecto sopa.come, em curso desde 2009. [8]

### **7.1.1. Projeto pao.come**

O pão e a sopa representam as fontes principais de consumo de NaCl na alimentação portuguesa, não por corresponderem aos alimentos com maior teor de sal, mas porque são os consumidos com maior frequência. Estudos revelam que uma redução de 20 % a 35 % na ingestão de sal resulta em 25 % menos incidência de doença cardiovascular e redução da mortalidade por estas causas de 20 %. [104]

O projeto pao.come atua na sensibilização das indústrias de panificação da região Centro para a redução da quantidade de sal adicionada na confeção do pão de 2 % para 1 %, equivalente a uma redução de 22 a 26 g de sal/kg de farinha para 10 g de sal/kg farinha. Foi criado em 2005, mas na ULS da Guarda entrou em vigor em 2007 e o LSPG é parte integrante ativa no projeto. [8, 104, 105]

Em cada concelho o projeto decorre em 4 fases com duração total de 2 anos. A primeira fase consiste na sensibilização e diagnóstico, em que os produtores são sensibilizados para a problemática das doenças cardio e cerebrovasculares e para a importância da pesagem do NaCl na confeção. A nível regional, o número de padarias aderentes foi aumentando e atingiu 1139 indústrias em 2013, que equivale a uma população da região Centro abrangida de aproximadamente 93%. [8]

O projeto implementou as seguintes metas:

- 1ª Fase: colheita de diagnóstico,  $\leq 1,5$  g NaCl/100 g de pão;
- 2ª Fase:  $\leq 1,2$  g NaCl/100 g de pão;
- 3ª Fase:  $\leq 1$  g NaCl/100 g de pão;
- 4ª Fase:  $\leq 0,8$  g NaCl/100 g de pão. [8]

Em 2014 foram entregues os diplomas às padarias que conseguiram atingir o objetivo da 3ª fase em pelo menos um tipo de pão e até 2019 foi efetuada a monitorização de resultados em todas as padarias que se mantiveram no projeto, através de uma realização anual. Em 2019, as novas padarias e as padarias já aderentes foram novamente convidadas a integrar uma nova intervenção e realizou-se uma nova colheita de diagnóstico nesse ano. Porém, devido à pandemia Covid-19 o programa foi suspenso durante os anos 2020 e 2021 e foi retomado em 2022 realizando uma nova colheita de diagnóstico em todas as padarias aderentes e o horizonte temporal alterou para 2022 até 2026. [105] Para avaliar a evolução das padarias/pastelarias são realizadas colheitas periodicamente. Foram seleccionadas três instituições aleatoriamente e analisados os resultados (figura 3).

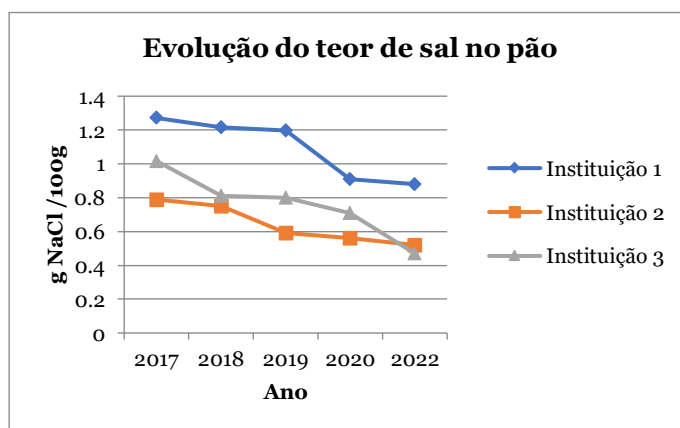


Figura 3: representação gráfica da evolução ao longo dos anos de 3 das instituições participantes no projeto pao.come.

Pelo exposto e em face aos valores encontrados na análise de resultados, pode-se concluir que o projeto pao.come tem uma boa adesão por parte das padarias e tem sido levado a cabo com êxito pelas equipas de Saúde Pública envolvidas no projeto. [8]

Atendendo à informação da Figura 3, de realçar que algumas padarias já atingiram objetivos das fases programadas para mais tarde. Observa-se uma diminuição clara da quantidade de sal, superior a 30 % entre 2017 e 2022, nestas 3 instituições. Estes factos contribuirão para uma melhor saúde da população diminuindo assim os riscos de doença cardiovascular, hipertensão arterial, entre outras complicações já referidas.

### **7.1.2. Projeto sopa.come**

A alimentação mediterrânica tradicionalmente inclui a sopa como parte da refeição, o que contribui para que a sopa seja considerada um alimento com um potencial de intervenção que permite atingir os objetivos proposto no mais curto espaço de tempo. [8]

Este projeto baseia-se na proposta transversal de metodologia gradativa de redução de NaCl e tem como alvo prioritário a restauração coletiva, por exemplo cantinas e restaurantes. Um dos objetivos do Programa Nacional para a Promoção da Alimentação Saudável assenta na modificação da disponibilidade alimentar, nomeadamente em ambiente escolar. Sendo a escola um local privilegiado para a promoção da saúde, deve existir uma oferta favorecedora de escolhas e consumos alimentares mais saudáveis. [8, 106]

Criado pela ARSC, este plano está em vigor desde 2009 e os objetivos são semelhantes ao projeto pao.come. Foi desenvolvido por forma a permitir consolidar ações estratégicas entre a saúde, a escola e o município, garantindo a intervenção na área educacional no que respeita à ingestão de sopa através do Programa de Educação Alimentar na Comunidade Escolar. [106]

A meta inicial foi, num horizonte temporal de 4 anos, atingir um valor menor de 0,5 g/NaCl por dose média (250 mL), equivalente a 0,2 g NaCl/100 g. [8]

O projeto, inicialmente, foi dividido em 4 fases:

- 1ª Fase:  $\leq 0,5$  g NaCl/100 g de sopa;
- 2ª Fase:  $\leq 0,4$  g NaCl/100 g de sopa;
- 3ª Fase:  $\leq 0,3$  g NaCl/100 g de sopa;
- 4ª Fase:  $\leq 0,2$  g NaCl/100 g de sopa. [8]

As entidades aderentes incluem refeitórios escolares, hospitais, lares e centros de dia e alguns estabelecimentos de restauração. [8]

Devido à ocorrência da pandemia, suspendeu-se a execução do projeto e em 2022 foi retomado realizando uma nova colheita de diagnóstico em todos os estabelecimentos de ensino no início do ano letivo 2022/2023. Nesta nova versão do projeto, mantendo-se a metodologia inicial, decidiu-se ainda incluir a recolha de uma amostra de pão servido às crianças nos estabelecimentos envolvidos para submeter à análise do NaCl. Posteriormente, essa informação será cruzada com o projeto pao.come. [106]

Um outro objetivo deste plano passa por atingir 90 % de estabelecimentos aderentes e implementar a uniformização da dose de sopa para 200 mL em Jardins de Infância e Escolas Básicas 1º Ciclo, e para 250 mL para Escolas Básicas 2º e 3º Ciclos e Secundárias. [106]

Os estabelecimentos são sujeitos a colheitas periódicas por forma a avaliar a quantidade de sal nas sopas. [106] Na figura 4 estão representados os resultados de três instituições aleatórias participantes no programa.

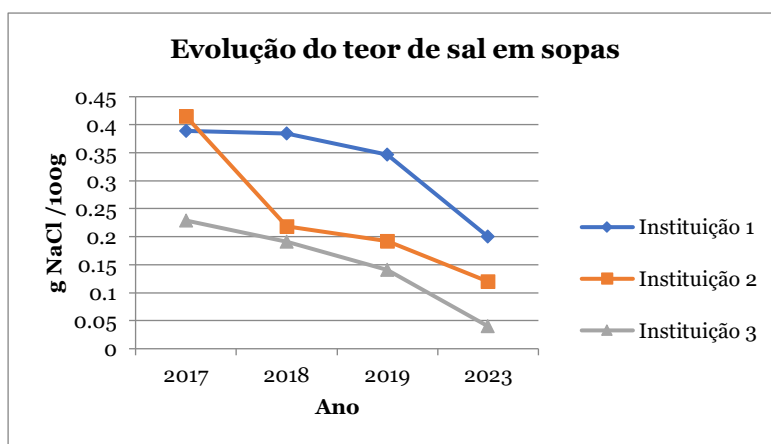


Figura 4: representação gráfica da evolução ao longo dos anos de 3 das instituições participantes no projeto sopa.come.

Observando o gráfico da figura 4, é evidente a redução da quantidade de sal nas sopas de 3 instituições aderentes. A diminuição, nestas 3 instituições, foi superior a 65%, entre 2017 e 2023.

Este projeto tem-se demonstrado de todo o interesse, pela oportunidade de interação com as instituições aderentes, sendo de referir que além do trabalho de monitorização do teor de sal nas sopas de todos os estabelecimentos participantes, existe um grande trabalho de sensibilização para esta problemática. [8]

Em suma, ambos os projetos se têm vindo a desenvolver, com bastante empenho de todas as partes envolvidas, de uma maneira positiva e com resultados promissores relativamente às metas e à concretização dos objetivos a nível da saúde da população envolvente.

## 7.2. O caso dos processados

O processamento alimentar pode ser definido como qualquer alteração intencional realizada a um alimento natural, uma série de operações realizadas na matéria-prima animal ou vegetal de modo a transformá-la em produtos alimentares comestíveis, alteração do estado natural dos alimentos de modo a aumentar a sua segurança, prolongar a sua vida útil e melhorar a sua palatabilidade. No seu sentido lato não apresenta uma preocupação de Saúde Pública. [107]

As primeiras formas de processamento tinham apenas como objetivo aumentar o tempo de vida útil do alimento e a sua segurança microbiológica, para isso as técnicas usadas eram a secagem, a salga e a fermentação. Foi no século XX que se assistiu à maior evolução dos alimentos processados. Como consequência surgiram novos géneros alimentícios prontos a consumir e elaborados a partir de ingredientes baratos e aditivos que foram substituindo as tradicionais preparações culinárias, tais como pães embalados refrigerantes e molhos. Já no século XXI, com o crescimento, expansão e domínio económico das indústrias alimentares, o acesso e consumo deste tipo de produtos tornou-se global. Simultaneamente, foi notório o aumento das doenças crónicas não transmissíveis relacionadas com hábitos alimentares desajustados. Devido a estes factos e ao crescimento contínuo e exponencial, o processamento de alimentos tornou-se num problema de Saúde Pública. [107]

Na maioria das vezes, o consumidor associa o teor de sal nos alimentos ao ato de lhes adicionar sal durante a confeção. Efetivamente é essencial calcular essa quantidade, mas é igualmente importante contabilizar o sal previamente presente nos alimentos processados. Estudos em diversos países sugerem que a principal fonte alimentar de NaCl reside nos alimentos processados, correspondente a 75%, seguido do sal intrínseco dos alimentos e, por fim, o sal adicionado à mesa e na confeção. [101, 108]

Nos países desenvolvidos, e durante grande parte da vida, a população faz refeições fora de casa e o sal fornecido em unidades de restauração coletivas, como cantinas e restaurantes, contribui fortemente para o excesso de sal na dieta, pois os consumidores não têm controlo sobre a quantidade de sal nessas refeições. Está provado que as refeições confeccionadas fora de casa ou compradas tendem a ter maior teor de gorduras e sal e menor teor de cálcio e fibras. [109, 110]

No cenário atual, as modificações de hábitos alimentares podem ter origem na falta de opções saudáveis nas escolas e ainda a excessiva publicidade a produtos alimentares que influenciam negativamente a saúde humana e que aumentam a procura de refeições rápidas. Devido à praticidade e ao sabor agradável, o costume de optar por este tipo de refeições tem lugar a partir de idades precoces, o que torna esta questão mais grave, uma vez que é durante a infância que se forma o comportamento alimentar das crianças. [109, 111]

Os cereais de pequeno-almoço são uma variedade de produtos derivados dos cereais, consumidos preferencialmente de manhã, em conjunto com outros alimentos, tais como leite, iogurtes e

fruta. Têm um paladar apelativo, são de fácil e rápida preparação e, na sua maioria, constituídos por trigo, arroz e milho. São comercializados por diversos fabricantes com uma ampla variedade de opções, que diferem no processo de fabrico, forma e ingredientes adicionados. Inicialmente, foram projetados para crianças, mas atualmente fazem parte da alimentação de consumidores de todas as idades. [112]

Dado que os cereais de pequeno-almoço não têm conteúdo intrínseco de sal, a quantidade que apresentam deve-se à adição durante a preparação da massa, com objetivo de melhorar as características organoléticas e propriedades reológicas que facilitam o seu processamento. Apesar dos benefícios da ingestão de cereais, uma vez que são excelentes fontes de energia, vitaminas, fibras e proteína, estes produtos podem contribuir com uma percentagem significativa de NaCl para os valores de referência, principalmente nas crianças, em que esses valores são mais baixos. Estudos afirmam que a contribuição dos cereais pode atingir 7% do valor de referência de sal nos adultos, passando para o dobro em crianças. Por isso, os consumidores devem estar cientes da grande diversidade do teor de NaCl neste tipo de produtos. Atualmente, de forma a facilitar a interpretação das tabelas nutricionais pelo consumidor, a maior parte dos cereais apresentam um rótulo nutricional simplificado. [112]

Estar informado acerca do teor de sal nos alimentos processados é uma boa estratégia para não ultrapassar os 5 g NaCl/dia recomendados pela OMS e saber como interpretar os rótulos nutricionais ajuda na escolha de produtos com menos quantidade de sal. [113]

Segundo o Programa Nacional de Promoção da Alimentação Saudável da DGS, os alimentos são classificados com alto, médio ou baixo teor de sal representado na tabela 10.

Tabela 10: Classificação dos alimentos com base no teor de sal por 100 g de alimento. [113]

<b>Alto</b>	> 1,5 g NaCl/100 g de alimento
<b>Médio</b>	0,3 < g NaCl/100 g de alimento ≤ 1,5
<b>Baixo</b>	≤ 0,3 g NaCl/100 g de alimento

Com base nestes factos, no decorrer do estágio foram realizados estudos, primeiramente para comparar os valores das tabelas nutricionais com os valores obtidos pelo método em vigor no LSPG. De seguida, a comparação entre teores de sal em alimentos confeccionados e pré confeccionados e cereais e derivados de confeção caseira e processados.

## **8. Ensaaios Físico-químicos nos alimentos**

### **8.1. Colheita, transporte, identificação e preservação das amostras**

Os técnicos responsáveis pela colheita devem preencher a folha de registo da colheita com as seguintes informações (ver anexo VII):

- Nome do estabelecimento;
- Distrito, concelho e freguesia;
- Técnico responsável pela colheita;
- Tipo de amostra, ingredientes e tipo de sal;
- Hora da colheita.

Quando a amostra é recebida no laboratório, o técnico responsável pela receção confirma se a folha de colheita está corretamente preenchida e se os recipientes/sacos estão nas condições pretendidas registando no impresso da receção de amostras alimentares a data, o requisitante, o tipo de amostra, o técnico responsável pela colheita e o técnico responsável pela entrega das amostras.

Relativamente à identificação das amostras, é análoga às amostras de águas, com numeração sequencial. As amostras são preservadas no frigorífico até à saída dos relatórios de ensaio. [103]

As amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados que chegam ao LSPG devem ser colhidas no próprio dia e a dose deve corresponder à dose média servida. Recomenda-se que colheita seja realizada após a confeção e deve ser colocada num recipiente de plástico hermético fornecido e pesado previamente pelo LSPG. No tempo e distância entre o local de recolha e o laboratório, o recipiente deve estar devidamente fechado e colocado em malas térmicas. [103]

As amostras de cereais e derivados, deverão ser constituídas por pelo menos uma unidade e acondicionadas em sacos de plástico zipados corretamente identificados. As amostras devem ser levadas para o laboratório num curto espaço de tempo, evitando a perda da sua humidade. [103]

## 8.2. Ensaio Físico-químico

No LSPG, relativamente à FQ dos alimentos, realiza-se a determinação da concentração de cloretos em amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados e de cereais e derivados, participando em projetos no âmbito da estratégia minorsal.saude da ARSC, com principal objetivo reduzir o teor de sal ingerido pela população devido aos efeitos negativos que pode trazer à saúde humana. No caso dos alimentos confeccionados e pré confeccionados e nos cereais e derivados, após a determinação da concentração de cloretos, calcula-se o teor de cloreto de sódio (NaCl).

### 8.2.1. Determinação da concentração de cloretos em amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados

**Gama de trabalho:** 10 mg Cl<sup>-</sup>/L a 100 mg Cl<sup>-</sup>/L. [114]

**Matrizes aplicáveis:** amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados. [103]

#### CQI:

- Curvas de calibração: mensalmente (ou quando os padrões saírem dos critérios de aceitação), usando os PV 10 mg Cl<sup>-</sup>/L, 20 mg Cl<sup>-</sup>/L, 40 mg Cl<sup>-</sup>/L, 80 mg Cl<sup>-</sup>/L e 100 mg Cl<sup>-</sup>/L;
- Declive da curva de calibração: verificado a cada sessão de trabalho, recorrendo aos extremos (PV 10 mg Cl<sup>-</sup>/L e 100 mg Cl<sup>-</sup>/L) e ao intermédio (PC 40 mg Cl<sup>-</sup>/L) da gama de trabalho. Registam-se as absorvâncias no excel e verifica-se se estão dentro do intervalo dos critérios de aceitação de declives;
- Branco: periodicidade mensal, ou quando há mudança de reagentes;
- Padrões de validação: registam-se e validam-se os valores dos extremos da curva no impresso do CQI. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma;
- Padrões de controlo: O valor do padrão intermédio regista-se e aceita-se na carta de controlo correspondente. Faz-se a leitura no início de cada sessão de trabalho, de forma a validar a mesma. No final da sessão de trabalho e a cada 10 amostras é lido um padrão de acordo com os resultados da sessão em questão;
- Duplicados: a cada sessão de trabalho e a cada 20 amostras;
- Seletividade: realiza-se um ensaio de recuperação mensalmente. [114]

**Método:** EAM Visível. Na presença do tiocianato de mercúrio, o ião cloreto presente na amostra reage com o mercúrio libertando o anião tiocianato que, por sua vez, reage com o catião ferro (III) presente em solução formando um complexo corado de tiocianato de ferro, cuja intensidade é proporcional à concentração de Cl<sup>-</sup>, que absorve a um comprimento de onda de 468 nm. [103]

**Materiais e reagentes:**

- Material de laboratório de uso corrente;
- Espectrofotômetro VIS DR 3900 Hach Lange;
- Balança analítica;
- Varinha mágica;
- Processador de alimentos;
- Gazes;
- Papel de filtro de porosidade 11 µm;
- Kit de doseamento de Cl<sup>-</sup> LCK 311 Hach Lange;
- Soluções padrão rastreável a MRC pelo NIST NaCl em H<sub>2</sub>O 1000 mg Cl<sup>-</sup>/L, de lotes ou casas comerciais diferentes; [103]

**Metodologia:**Extração de cloretos:

- Arrefecer a amostra até atingir a temperatura ambiente;
- Pesar o recipiente com a amostra e subtrair o peso do recipiente, de forma a obter o peso da amostra colhida;
- Triturar a amostra o mais homogêneo possível com a varinha mágica;
- Pesar 1 grama da amostra homogeneizada, com aproximação ao centígrama, para um copo de precipitação de 250 mL e registrar o valor na folha de trabalho (ver anexo IV);
- Colocar um funil forrado com gaze dentro de um balão volumétrico de 100 mL;
- Adicionar cerca de 50 mL de água desionizada quase fervente no copo de precipitação e homogeneizar com ajuda de uma vareta;
- Deixar repousar durante 30 minutos, mexendo de vez em quando;
- Filtrar toda a solução através da gaze, lavando o copo sucessivamente com água quente, eliminando todas as partículas de maior dimensão da amostra;
- Lavar a gaze e o funil com água desionizada e deixar arrefecer o filtrado;
- Quando frio, perfazer o volume do balão volumétrico com água desionizada à temperatura ambiente, para evitar alterações do volume filtrado derivadas da temperatura;
- Homogeneizar a solução por inversão e filtrar para um balão volumétrico de 100 mL através de um funil com papel de filtro;

Determinação de cloretos:

- Ligar o equipamento e programá-lo para a curva de calibração atualmente em vigor;
- Preparação dos padrões: em balões volumétricos de 10 mL, preparar os padrões PV 10 mg Cl<sup>-</sup>/L, PC 40 mg Cl<sup>-</sup>/L e PV 100 mg Cl<sup>-</sup>/L, a partir da solução mãe de 1000 mg Cl<sup>-</sup>/L;
- Definir o zero, cuvete apenas com água desionizada;
- Ler o branco, cuvete com os reagentes e amostra sem sal, e confirmar se está dentro dos critérios de aceitação e registrar o resultado e a absorvância no impresso do CQI correspondente;

- Pipetar 1 mL de padrão/amostra filtrada;
- Limpar bem o exterior da célula e colocar no espectrofotómetro;
- Aguardar 3 minutos;
- Como o equipamento guarda os resultados, no final da leitura, imprime-se a sessão de trabalho e inserem-se os resultados no sistema informático. [103]

**Cálculos:** o cálculo da concentração de cloretos em mg Cl<sup>-</sup>/L é efetuado com base na equação da reta de calibração em vigor. O cálculo do teor de cloretos e de cloreto de sódio é calculado numa folha de Cálculo Excel, Folha de Trabalho, recorrendo às seguintes fórmulas:

$$\%Cl^{-} = mg Cl^{-} \times \frac{100 mL}{1000 mL} \times \frac{100g}{m} / 1000 \quad (40)$$

$$Cl^{-} / dose = \frac{\%Cl^{-} \times peso da dose}{100} \quad (41)$$

$$\%NaCl = \%Cl^{-} \times \frac{58,44}{35,45} \quad (42)$$

$$NaCl / dose = \frac{\%NaCl \times peso da dose}{100} \quad (43)$$

Em que:

m é a massa da toma ( $\approx$  1g) [103]

**Apresentação de resultados:** g Cl<sup>-</sup>/100 g de amostra, g Cl<sup>-</sup>/dose, g NaCl/100 g e g NaCl/dose. Amostras que apresentem valores inferiores ao LQ (10 mg Cl<sup>-</sup>/L), mas contidos na incerteza, o resultado é expresso como  $\leq$  LQ e quando o resultado está fora da incerteza,  $<$  LQ. [103]

### 8.2.2. Determinação da concentração de cloretos em amostras de cereais e derivados

**Gama de trabalho:** 10 mg Cl<sup>-</sup>/L a 100 mg Cl<sup>-</sup>/L. [115]

**Matrizes aplicáveis:** amostras de cereais e derivados. [103]

**CQI:** idêntico ao controlo de qualidade aplicado em amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados.

**Método:** análogo ao método utilizado para amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados.

**Materiais e reagentes:**

- Material de laboratório de uso corrente;

- Espectrofotômetro VIS DR 3900 Hach Lange;
- Balança analítica;
- Almofarizes;
- Mãos de porcelana;
- Estufa de secagem ( $100 \pm 5$  °C)
- Gazes;
- Papel de filtro de porosidade 11  $\mu\text{m}$ ;
- Kit de doseamento de  $\text{Cl}^-$  LCK 311 Hach Lange;
- Soluções padrão rastreável a MRC pelo NIST  $\text{NaCl}$  em  $\text{H}_2\text{O}$  1000 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$ , de lotes ou casas comerciais diferentes; [103]

### **Metodologia:**

#### Extração de cloretos:

- Dividir a amostra em pedaços o mais pequenos possível;
- Na balança, pesar 1 g para os almofarizes, com aproximação ao centígrama e registrar o valor na folha de trabalho (ver anexo V);
- Levar à estufa durante aproximadamente 60 minutos, para desidratar;
- Triturar as amostras com as mãos de porcelana colocando um papel vegetal por baixo de modo a evitar perdas de amostra;
- Colocar um funil forrado com gaze dentro de um balão volumétrico de 100 mL;
- Lavar a mão de porcelana com água desionizada quase fervente e colocar no almofariz até a amostra ficar completamente tapada e homogeneizar com uma vareta;
- Deixar repousar durante 20 minutos;
- Filtrar o sobrenadante pela gaze para o balão volumétrico;
- Adicionar água desionizada quente à amostra, homogeneizar e deixar repousar no almofariz até obtenção de um sobrenadante límpido. Realizar este passo até o balão estar próximo do menisco;
- Deixar arrefecer a solução e perfazer o volume do balão volumétrico com água desionizada à temperatura ambiente, para evitar alterações do volume filtrado derivadas da temperatura;
- Homogeneizar a solução por inversão e filtrar para um balão volumétrico de 100 mL através de um funil com papel de filtro;

#### Determinação de cloretos:

- Ligar o equipamento e programá-lo para a curva de calibração atualmente em vigor;
- Preparação dos padrões: em balões volumétricos de 10 mL, preparar os padrões PV 10 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$ , PC 40 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$  e PV 100 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$ , a partir da solução mãe de 1000 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$ ;
- Definir o zero, cuvete apenas com água desionizada;
- Ler o branco, cuvete com os reagentes e amostra sem sal, e confirmar se está dentro dos critérios de aceitação e registrar o resultado e a absorvância no impresso do CQI correspondente;

- Pipetar 1 mL de padrão/amostra filtrada;
- Limpar bem o exterior da célula e colocar no espectrofotómetro;
- Aguardar 3 minutos;
- Como o equipamento guarda os resultados, no final da leitura, imprime-se a sessão de trabalho e inserem-se os resultados no sistema informático. [103]

**Cálculos:** o cálculo da concentração de cloretos em mg Cl<sup>-</sup>/L é efetuado com base na equação da reta de calibração em vigor. O cálculo do teor de cloretos e de cloreto de sódio é calculado numa folha de Cálculo Excel, Folha de Trabalho, recorrendo às equações 40 e 42 do subcapítulo 8.2.1., pois em amostras de cereais e derivados os cálculos para a dose não se aplicam. [103]

**Apresentação de resultados:** g Cl<sup>-</sup>/100 g de amostra e g NaCl/100 g. Amostras que apresentem valores inferiores ao LQ (10 mg Cl<sup>-</sup>/L), mas contidos na incerteza, o resultado é expresso como ≤ LQ e quando o resultado está fora da incerteza, < LQ. [103]

## 9. Teor de sal obtido vs informação nutricional

Para estudar a variação entre o valor de NaCl por 100 g de alimento descritos nas tabelas nutricionais dos alimentos confeccionados e pré confeccionados e cereais e derivados e o valor obtido neste estudo, foi feita a determinação de ião cloreto por métodos espectrofotométrico de absorção molecular na zona do visível e, a partir do teor de Cl<sup>-</sup>, foi calculada a quantidade de NaCl por 100 g de amostra.

Relativamente à matriz de alimentos confeccionados e pré confeccionados, as amostras foram adquiridas em supermercados e estabelecimentos de restauração e englobam produtos comuns na alimentação portuguesa e algumas refeições prontas a comer e, no âmbito de cereais e derivados, vários tipos de bolachas e cereais, que estão incluídos na rotina de alimentação pela maior parte da população. Os dados das variações entre os valores obtidos e os valores tabelados estão descritos nas tabelas 11 e 12 e nas figuras 5 e 6, respetivamente.

Tabela 11: variação entre o teor de sal obtido e o teor de sal da tabela nutricional em amostras de cereais e derivados.

Nº de amostra	Tipo de Amostra	Tipo de Confeção	g/100 g NaCl (tabela nutricional)	g/100 g NaCl (obtido)	Incerteza	Variacão (%)
2300168	Cereais de amêndoa e mel	Processado	0,90	0,93	± 0,3	3%
2300169	Barras de cereais	Processado	0,73	0,80	± 0,2	10%
2300274	Tostas integrais	Processado	1,00	1,03	± 0,3	3%
2301161	Bolachas marinheiras	Processado	1,70	1,58	± 0,5	8%
2301162	Bolachas de sésamo	Processado	0,80	0,75	± 0,2	7%
2301163	Bolachas de aveia e chia	Processado	0,63	0,65	± 0,2	3%
2301164	Tostas extrafinas	Processado	2,10	1,88	± 0,6	12%
2301165	Cereais de trigo e arroz	Processado	1,00	0,92	± 0,3	9%
2301295	Flocos de milho doce	Processado	0,83	0,80	± 0,2	4%
2301296	<i>Corn flakes</i>	Processado	1,80	1,79	± 0,5	1%

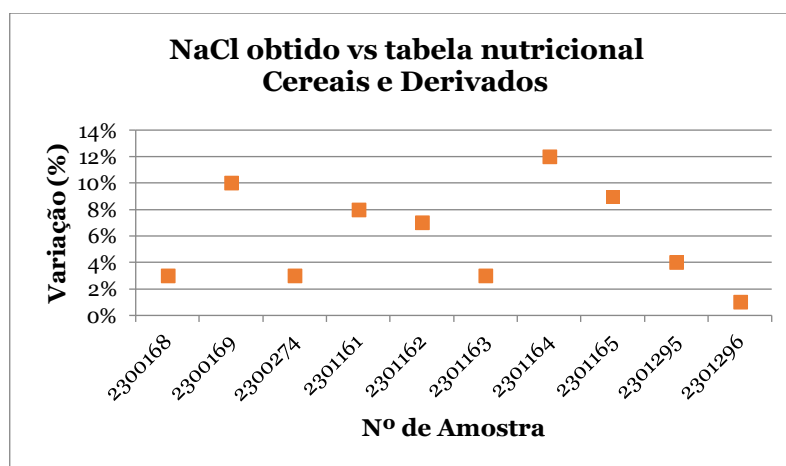


Figura 5: representação gráfica dos resultados da variação entre o valor obtido e o valor das tabelas nutricionais em amostras de cereais e derivados.

Tabela 12: variação entre o teor de sal obtido e o teor de sal da tabela nutricional em amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados.

Nº de amostra	Tipo de Produto	Tipo de Confeção	g/100 g NaCl (tabela nutricional)	g/100 g NaCl (obtido)	Incertez a	Variaçã o (%)
2301219	<i>Pizza mozzarella</i>	Processad o	1,80	1,44	± 0,39	25%
2302577	<i>Noodles de galinha</i>	Processad o	7,80	7,24	± 1,97	8%
2302579	Almondegas suecas	Processad o	1,50	1,30	± 0,35	15%
2302580	Bacalhau com natas	Processad o	0,80	0,76	± 0,21	5%
2301112	Maionese	Processad o	0,90	1,05	± 0,29	17%
2301113	Batatas fritas empacotadas	Processad o	0,90	0,91	± 0,25	1%
2301153	Manteiga	Processad o	1,47	1,37	± 0,37	7%
2301154	Queijo creme	Processad o	1,60	1,58	± 0,43	1%
2301155	Salsichas enlatadas	Processad o	1,71	1,57	± 0,43	9%
2301157	<i>Ketchup</i>	Processad o	2,00	2,06	± 0,56	3%
2301158	Mostarda	Processad o	3,00	2,79	± 0,76	8%
2302370	Molho bechamel	Processad o	0,75	0,79	± 0,22	5%

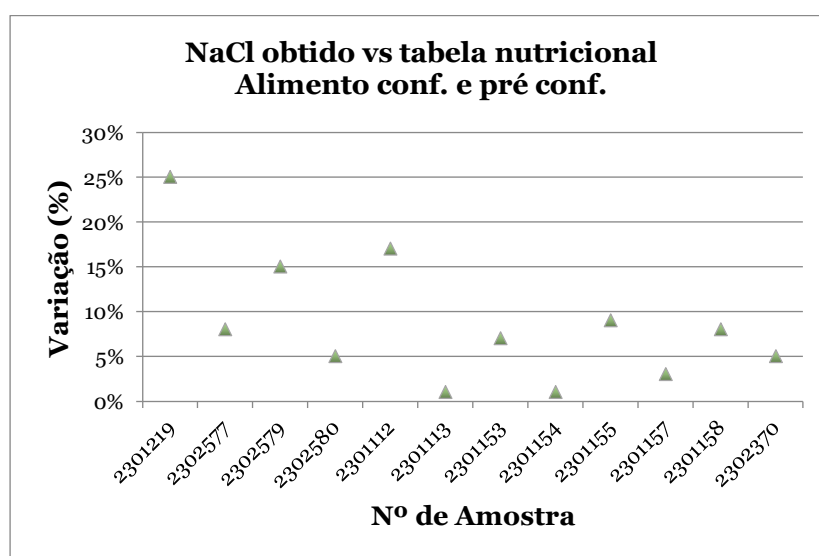


Figura 6: representação gráfica dos resultados da variação entre o valor obtido e o valor das tabelas nutricionais em amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados.

Como se pode observar nas figuras 5 e 6, os resultados obtidos no LSPG foram concordantes com as informações nutricionais das amostras. De realçar que poucas das amostras apresentam uma variação superior a 10%, porém com a incerteza associada, os valores obtidos vão de encontro aos valores reais. Portanto, os resultados obtidos através método em vigor no LSPG revelam-se concordantes com a informação nutricional dos produtos.

## 10. Alimentos processados vs caseiros

Com o objetivo de clarificar as diferenças e comparar as quantidades de NaCl presentes em alimentos/refeições processadas e em alimentos/refeições caseiras, no decorrer do estágio realizou-se um breve estudo recorrendo a amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados e de cereais e derivados adquiridas em supermercados/restaurantes e amostras confeccionadas em casa.

O método utilizado foi o mesmo do capítulo anterior, ou seja, foi determinado o teor de  $\text{Cl}^-$  e, com base nesse valor, procede-se ao cálculo do teor de NaCl. Os resultados das matrizes sopa, cereais e derivados e alimentos confeccionados e pré confeccionados estão representados nas figuras 7, 8 e 9, respetivamente.

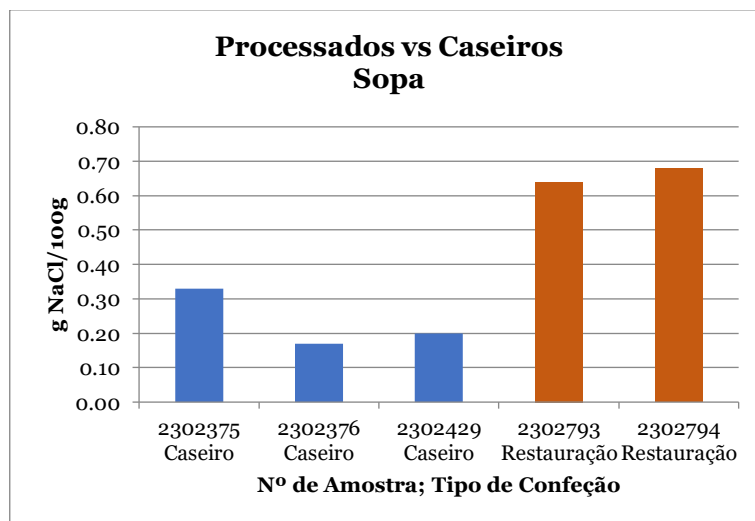


Figura 7: representação gráfica dos resultados entre sopas caseiras e de restauração (dados descritos no anexo VI ponto 1).

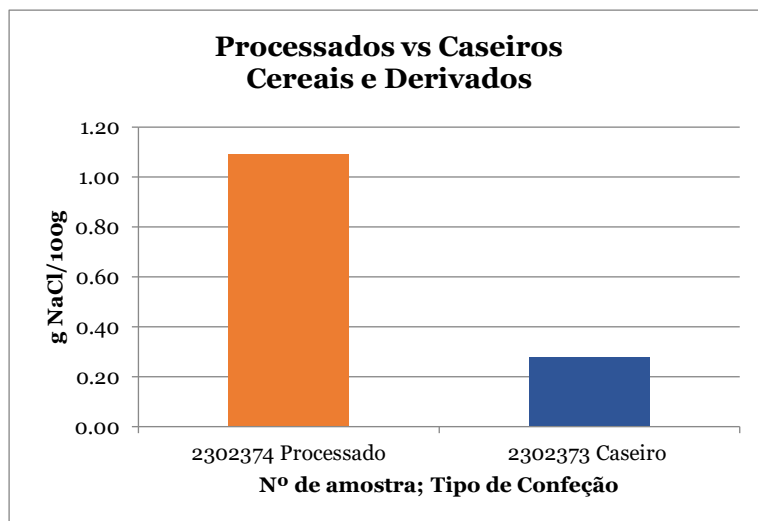


Figura 8: representação gráfica dos resultados entre pão caseiro e processado (dados descritos no anexo VI ponto 2).

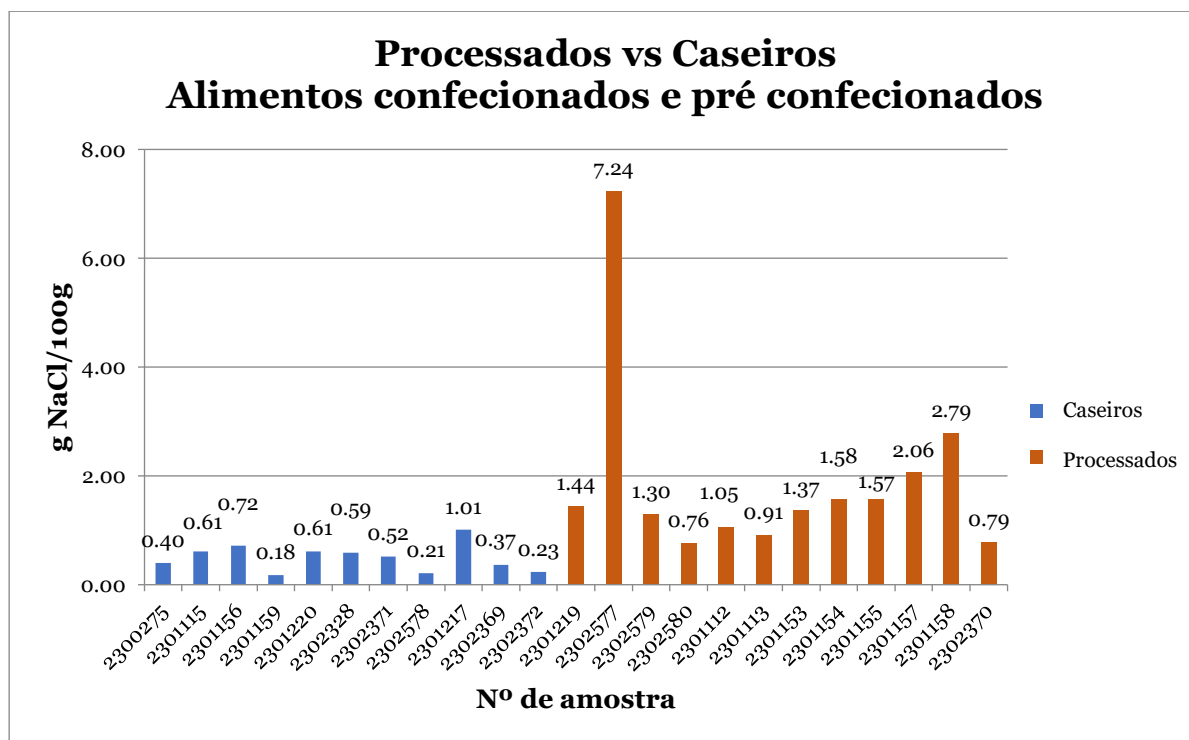


Figura 9: representação gráfica dos resultados entre alimentos confeccionados e pré confeccionados caseiros e processados (dados descritos no anexo VI ponto 3).

Analisando a figura 7, percebe-se que as sopas provenientes da restauração apresentam teores de sal bastante mais elevados comparativamente às de confeção caseira. Segundo o descodificador de rótulos da DGS encontram-se no nível médio, enquanto as sopas caseiras se encontram no nível baixo de teor de sal.

A figura 8 representa as quantidades de sal presentes em pão caseiro e pão comprado numa indústria panificadora da região que não integra o projeto *pao.come*, observa-se que o pão caseiro apresenta 0,28 g NaCl/100 g, enquadrando-se no nível baixo de teor de sal, e o pão de compra teve um resultado de 1,09 g NaCl/100 g, atribuindo-se assim o nível médio. Relativamente aos resultados dos alimentos confeccionados e pré confeccionados, representados na figura 9, está explícito o facto dos processados apresentarem valores bastante mais elevados do que os caseiros. Os produtos de compra estão incluídos nos níveis alto e médio de quantidade de sal e nas amostras confeccionadas em casa, obtiveram-se resultados nos níveis médio e baixo do descodificador de rótulos, resultados apresentados na figura 10, onde consta a visualização gráfica destas diferenças.

Embora nem todas as matrizes fossem classificadas como nível baixo relativamente à quantidade de sal nelas presente, as amostras caseiras apresentaram sempre, para todo o tipo de amostra, teores inferiores de sal relativamente aos processados.

Tendo em conta as amostras analisadas, que incluíram molhos, refeições completas, petiscos salgados, acompanhamentos de lanches, entre outros, observa-se que a adição simples de um molho, por exemplo mostarda (nº de amostra 2301158), revela-se num aumento significativo da quantidade de sal nessa refeição.

As *pizzas* e refeições *fast food* são bastante consumidas pela população portuguesa. Foi realizada a comparação entre uma *pizza* confeccionada em casa (incluindo a massa) com uma *pizza* pronta a aquecer e consumir. Os resultados variaram em mais do dobro de teor de sal, a *pizza* caseira (nº de amostra 2301220) resultou em  $0,61 \pm 0,17$  g NaCl/100 g e o produto semelhante industrializado (nº de amostra 2301219) alcançou um valor de  $1,44 \pm 0,39$  g NaCl/100 g.

Comparando uma refeição bastante consumida em Portugal, bacalhau com natas, a amostra de confeção caseira (nº de amostra 2302328) com bacalhau com natas processado (nº de amostra 2302580), pronto a aquecer e ingerir, embora não mostre uma diferença significativa nos resultados, é possível observar que o caseiro obteve aproximadamente menos 0,2 g NaCl/100 g de alimento.

Outro exemplo preocupante é o consumo de refeições instantâneas, tais como *Noodles* (nº de amostra 2302577) em que só se adiciona água e está pronto a ingerir. O resultado deste produto é alarmante tendo em conta que muita gente opta por este tipo de alimentação. O resultado obtido foi de  $7,24 \pm 1,97$  g NaCl/100 g. Facilmente se chega à conclusão que apenas o consumo deste alimento ultrapassa entre 2 a 3 g de NaCl da recomendação diária da OMS.

Na matriz cereais e derivados, o tipo de amostra utilizado na comparação entre industrializado e caseiro foi pão de mistura. Observando a figura 8, entende-se que o pão comprado numa indústria panificadora da região (nº de amostra 2302374) apresenta mais do triplo da concentração de NaCl do que o pão confeccionado em casa (nº de amostra 2302373). Relativamente às amostras

de sopa (incluídas na matriz alimentos confeccionados e pré confeccionados) é notória a mesma questão. As sopas caseiras resultaram em menos de metade da quantia de sal resultante das amostras obtidas em restaurantes.

Chegando assim à conclusão de que, para a saúde humana, a melhor opção será as refeições confeccionadas em casa, controlando de forma geral a adição de sal, uma vez que a grande maioria dos alimentos contém sal intrínseco.

### Considerações finais e recomendações

Com base nos resultados obtidos, é urgente a população estar consciencializada dos perigos que o consumo excessivo de sal traz à saúde. Considerando que, em Portugal, o maior número de mortes decorre de doenças cardio e cerebrovasculares e tendo em conta a recomendação diária de ingestão de sal pela OMS, é urgente um maior foco nesta questão, por forma a diminuir a concentração de sal nos alimentos processados e nas refeições prontas a comer, assim como em cantinas e restaurantes, por exemplo limitando essa quantidade num certo valor. Uma outra possibilidade de sensibilizar a população no geral seria mais ações de sensibilização sobre o tema, principalmente na geração mais jovem, pois é desde cedo que os maus hábitos alimentares têm início também devido à quantidade de oferta que existe atualmente.

### **Recomendações para a redução do consumo diário de sal:**

- Estar informado acerca da interpretação de rótulos alimentares;
- Reduzir ou excluir produtos instantâneos, pois tendem a ter um maior teor de NaCl principalmente para aumentar o prazo de validade, como refeições enlatadas, sopas instantâneas, caldos concentrados, entre outros;
- Diminuir o consumo de determinadas bolachas e cereais de pequeno-almoço, optando por exemplo por fruta ou iogurtes com baixo teor de sal;
- Consumir menos aperitivos salgados, por exemplo batatas fritas embaladas, rissóis;
- Reduzir progressivamente a quantidade de sal adicionada às refeições, preferindo ervas aromáticas para intensificar o sabor da refeição. A recomendação diária da OMS (5g NaCl/100g) equivale a uma colher de chá, pelo que não se deve adicionar mais de 1g por refeição;
- Evitar levar o saleiro para a mesa durante as refeições;
- Utilizar marinadas para temperar os alimentos;
- Preferencialmente, usar o sal marinho natural, pois este não contém aditivos químicos;
- Na alimentação das crianças, evitar a adição de sal antes dos 2 anos de idade.
- Escolher alimentos que apresentem um nível baixo de sal, ou seja  $\leq 0,3\text{g NaCl}/100\text{g}$  de alimento;
- Optar sempre que possível por alimentos naturais em vez de industrializados.

## 11. Conclusão

A realização deste estágio curricular e a elaboração deste relatório permitiram-me alargar e aprofundar os meus conhecimentos na área da físico-química de águas e alimentos, aperfeiçoar técnicas e procedimentos aprendidos durante o mestrado e verificar a importância das atividades desempenhadas por um Laboratório de Saúde Pública nos Programas da Unidade de Saúde Pública, na promoção da saúde e prevenção da doença e compreender a relevância da existência de Programas de Vigilância por parte das Autoridades de Saúde e dos PCQA por parte das entidades gestoras de redes prediais e outros onde se tira proveito das inúmeras propriedades da água.

Esta experiência revelou-se muito enriquecedora para a minha formação quer a nível profissional quer pessoal, pois proporcionou-me um primeiro contacto com o mundo do trabalho, permitiu-me integrar uma equipa experiente com a qual aprendi muito e desenvolver a minha autonomia, uma vez que fui considerada apta, após um período de admissão, a alguns ensaios realizados com base nos procedimentos internos do laboratório tendo sido inclusivamente auditada na área de físico-química de águas e alimentos, segundo o referencial normativo NP EN ISO/IEC 17025:2018.

O facto de o LSPG ser um laboratório acreditado e certificado constitui uma grande mais-valia para todos os que usufruem dos seus serviços, pois existe uma garantia que os resultados obtidos são confiáveis e credíveis. Isto permitiu-me perceber como um laboratório com estas responsabilidades funciona e integrar esta equipa revelou-se por isso uma grande responsabilidade.

A nível físico-químico, as águas recebidas no LSPG, geralmente, e uma vez que devem ser controladas periodicamente segundo a legislação, não apresentam concentrações de analitos preocupantes, porém, variações nos parâmetros analisados no seu controlo podem ser indicadores de contaminação microbiana, pelo que se torna importante esta análise.

No que diz respeito aos alimentos, o grande foco do LSPG é a determinação de sal em amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados e cereais e derivados devido à importância que este parâmetro tem na saúde humana. Foi possível perceber que a maior parte da população ingere mais de metade da quantidade de sal recomendada pela OMS, uma das causas de doenças cardiovasculares e hipertensão arterial. É urgente a comunidade ficar sensibilizada com esta questão, tendo em conta a melhoria da sua saúde. A alimentação à base de produtos industrializados coloca este problema numa dimensão maior, pois estes alimentos, como se pode ver pelos resultados obtidos, apresentam concentrações muito elevadas de NaCl. Recomenda-se que a população em geral tenha atenção à quantidade de sal adicionada na confeção dos pratos e na quantidade intrínseca dos alimentos.

Fica evidente a falta de informação e sensibilização da população acerca deste tema. Portugal está no pódio dos países com maiores casos de AVC e hipertensão, e encontra-se entre os países com maior número de mortes por estas causas. É necessário um grande investimento na literacia da população relativamente às consequências que podem ocorrer do consumo excessivo de sal. Nas escolas, nos últimos anos, a oferta alimentar melhorou nos bares, reduzindo a venda de produtos processados e com elevado teor de sal e açúcar, porém a quantidade de sal nas cantinas ainda se revela um problema na maior parte dos casos. A mesma questão se aplica a restaurantes, onde se encontram refeições muito salgadas. A melhor opção será optar preferencialmente por alimentos confeccionados em casa, de forma a controlar a quantidade de NaCl, onde a saúde humana é a principal beneficiada.

## Referências Bibliográficas

1. Paulos, E. M. S. (2008). *Qualidade da Água para Consumo Humano*. [Dissertação de Mestrado]. Universidade da Beira Interior.
2. <https://unric.org/pt/objetivo-6-agua-potavel-e-saneamento-2/>. Acedido a 06-06-2023.
3. Raposo, C. V. C. (2020). *Revisão e Execução de alguns Métodos de Análise de Águas*. [Relatório de Estágio]. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
4. Decreto-Lei nº 152/2017 de 7 de dezembro do Ministério do Ambiente. Diário da República: Série I-A, nº 235 (2017). Acedido a 9-03-2023.
5. Medina, A. E. C. M. (2015). *Implementação de planos de controlo de qualidade de água para consumo humano*. [Relatório de Estágio]. Instituto Politécnico de Coimbra.
6. World Health Organization. (2021). *WHO global sodium benchmarks for different food categories*.
7. He, F. J., & Macgregor, G. A. (2010). *Reducing Population Salt Intake Worldwide: From Evidence to Implementation*. *Progress in Cardiovascular Diseases*, 52(5), 363–382. <https://doi.org/10.1016/j.pcad.2009.12.006>
8. ARSC. (2014). *Estratégia minorsal.saude*.
9. Rito, A. I., Mendes, S., Santos, M., Goiana-Da-silva, F., Cappuccio, F. P., Whiting, S., Dinis, A., Rascôa, C., Castanheira, I., Darzi, A., & Breda, J. (2020). *Salt reduction strategies in portuguese school meals, from pre-school to secondary education—the eat mediterranean program*. *Nutrients*, 12(8), 1–11. <https://doi.org/10.3390/nu12082213>
10. <http://www.ipac.pt/ipac/funcao.asp>. Acedido a 8-11-2022.
11. IPAC. (2019). *Procedimento para acreditação de laboratórios*. Instituto Português de Acreditação.
12. IPAC. (2023). *Anexo Técnico de Acreditação LO570-1*.
13. <https://www.bureauveritas.pt/certificacao>. Acedido a 8-11-2022.
14. Bureau Veritas Certification (2022). *Certificado nº PT 007661-002*.
15. RELACRE. (1995). *Auditorias Internas em Laboratórios Químicos*. Guia Relacre 2 (Vol. 13).
16. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2022). *Manual de Gestão* (V 03).
17. International Standards Organization (2015). *ISO 9001. Sistemas de Gestão da Qualidade*.
18. Almeida, C. M. C. (2013). *Controlo de Qualidade Interno: Elaboração de um programa de Controlo de Qualidade Interno segundo as boas práticas da Qualidade*. [Dissertação de Mestrado]. Universidade Nova de Lisboa.
19. Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de agosto do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território de Desenvolvimento Regional. (2007) Diário da República: Série I, nº 164 (2007). Acedido a 9-03-2023.
20. Decreto-Lei nº 236/1998 de 1 de agosto do Ministério do Ambiente. Diário da República: Série I-A, nº 176 (1998). Acedido a 9-03-2023.

21. Decreto Regulamentar nº 5/97 de 31 de março do Ministério do Equipamento, do Planeamento e da Administração do Território. Diário da República: Série I-B, nº 75 (1997). Acedido a 9-03-2023.
22. Direção Geral da Saúde. (2009). Circular Normativa 14/DA - Programa de Vigilância Sanitária de Piscinas. *Ministério Da Saúde*, 1–54.
23. Lei nº 75/2009 de 12 de agosto. Diário da República nº 155/2009: Série I. (2009). Acedido a 20-04-2023.
24. Despacho nº 11418/2017 de 29 de dezembro. Diário da República nº 249/2017: Série II. (2017) Acedido a 18-04-2023.
25. Salsas, A. M. D. (2017). *Validação de Métodos Analíticos à Pequena Escala no Laboratório de Beírolas*. [Dissertação de Mestrado]. Universidade Nova de Lisboa.
26. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2021). *Implementação, Verificação e Reverificação de Métodos de Ensaio Físico-Químicos* (V 06).
27. RELACRE. (2000). Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química. In *Guia Relacre 13* (Vol. 13).
28. IPAC. (2011). *Guia para a Acreditação de Laboratórios Químicos*.
29. Gomes, M. M. M. (2015). *Estudo da Qualidade da Água de Consumo Humano Validação de Métodos à Pequena Escala*. [Dissertação de Mestrado]. Universidade da Beira Interior.
30. RELACRE. (1998). *Alguns exemplos de cartas de controlo em laboratórios de análise química*. *Guia Relacre 9*.
31. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2022). *Cartas de Controlo de Métodos de Ensaio Físico-Químicos* (V 03).
32. Laboratório de Saúde Pública da Guarda (2022). *Estimativa da Incerteza – ISO 11352* (V 05).
33. International Standards Organization (2012). ISO 11352. *Water quality – Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data*. 1ª Edição.
34. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Adequação ao uso dos métodos físico-químicos e adequação dos critérios de aceitação para águas de consumo*. (V 11)
35. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2022). *Ensaio de Aptidão* (V 10).
36. RELACRE. (1996). Ensaio Interlaboratoriais em Química. *Guia Relacre 7*.
37. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2022). *Colheita de Amostras de Água* (V 14).
38. IPAC. (2017). *Laboratórios de Águas, Efluentes Líquidos e Amostras Sólidas ambientais - Âmbito da Acreditação*.
39. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Preparação e Conservação de Amostras* (V 14).
40. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2020). *Procedimento de Receção de Amostras* (V 03).
41. Yuqing, M., Jianrong, C., & Keming, F. (2005). New technology for the detection of pH. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 63, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jbbm.2005.02.001>
42. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Procedimento Interno para a Determinação de pH* (V 10).

43. APDA. (2013). *Ficha Técnica - pH (FT-QI-17)*. [https://www.apda.pt/site/ficheiros\\_eventos/201311151218-ft\\_qi\\_17\\_ph.pdf](https://www.apda.pt/site/ficheiros_eventos/201311151218-ft_qi_17_ph.pdf) (acedido a 20-05-2023).
44. Oliveira, B. S. S. de., & Cunha, A. C. da. (2014). *Correlação entre qualidade da água e variabilidade da precipitação no sul do Estado do Amapá*. *Revista Ambiente & Água*, 9(2). <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1287>
45. Santos, R. de S., & Mohr, T. (2013). Saúde E Qualidade Da Água: Análises Microbiológicas E Físico-Químicas Em Água Subterrâneas. *Revista Contexto & Saúde*, 13(24), 46–53.
46. Bier, A. (2018). *Electrochemistry - Teory and Practice*, Hach Lange (3).
47. Kelly, R. S. *Analytical Electrochemistry: The Basic Concepts*.
48. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Metodologia e Plano de Controlo de Qualidade Interno do pH (V 13)*.
49. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Procedimento Interno para a Determinação da Condutividade (V 09)*.
50. Domingues, L. I. P. (2015). *Qualidade microbiológica e físico-química da água usada na higienização em explorações de leite de pequenos ruminantes*. [Dissertação de Mestrado]. Instituto Politécnico de Castelo Branco.
51. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Metodologia e Plano de Controlo de Qualidade da Condutividade (V 10)*.
52. EPAL. (2015). *Ficha Informativa: Cloro*.
53. Meyer, S. T. (1994). O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Cadernos de Saúde Pública*, 10(1), 99–110. <https://doi.org/10.1590/S0102-311X1994000100011>
54. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2022). *Procedimento Interno para determinação do Cloro Residual Livre (Método Fotométrico) (V 03)*.
55. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2022). *Plano de controlo de qualidade Cloro (V 04)*.
56. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2022). *Procedimento Interno para a determinação do Ácido Isocianúrico (V 03)*.
57. APDA. (2012). *Ficha Técnica - Turvação (FT-QI-09)*. [https://www.apda.pt/site/ficheiros\\_eventos/201212041548-ft\\_qi\\_09\\_turvacao\\_23102012.pdf](https://www.apda.pt/site/ficheiros_eventos/201212041548-ft_qi_09_turvacao_23102012.pdf) (acedido a 21-02-2023)
58. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2020). *Procedimento Interno equivalente à norma EN ISO 7027-1 para a determinação da Turvação por Nefelometria (V 01)*.
59. International Standards Organization (2016). ISO 7027-1. *Water quality – determination of turbidity*. 1ª Edição
60. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2020). *Plano de controlo de qualidade interno do método equivalente à norma EN ISO 7027-1 para determinação da Turvação (V 01)*.
61. Self, J. R., & Waskom, R. M. (2013). *Nitrates in drinking water*.

62. APDA. (2013). *Ficha Técnica - Nitratos (FT-QI-15)*. [https://www.apda.pt/site/ficheiros\\_eventos/201302261001-ft\\_qi\\_15\\_nitratos.pdf](https://www.apda.pt/site/ficheiros_eventos/201302261001-ft_qi_15_nitratos.pdf) Acedido a 21-02-2023.
63. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Procedimento Interno para determinação da concentração de Nitratos por Espectrofotometria (Método à pequena escala) (V 07)*.
64. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Plano de Controlo de Qualidade Interno dos Nitratos - Método à pequena escala (V 19)*.
65. Hach Lange. (2019). *LCK 339 Nitrate*. <https://pt.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25593618324>. Acedido a 22-02-2023.
66. APDA. (2013). *Ficha Técnica - Nitritos (FT-QI-14)*. [https://www.apda.pt/site/ficheiros\\_eventos/201302261000-ft\\_qi\\_14\\_nitrito.pdf](https://www.apda.pt/site/ficheiros_eventos/201302261000-ft_qi_14_nitrito.pdf) Acedido a 21-02-2023.
67. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Procedimento Interno para a determinação de Nitritos por espectrofotometria (método à pequena escala) (V 09)*.
68. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Plano de Controlo de Qualidade Interno de Nitritos - Método à pequena escala (V 17)*.
69. Hach Lange. (2020). *LCK 541 Nitrite*. <https://pt.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25593604511>. Acedido a 21-02-2023.
70. Rodrigues, M. E. G. (2014). *Validação e controlo de qualidade de métodos para a determinação dos iões nitrato, nitrito e amónio em águas naturais*. [Dissertação de Mestrado]. Universidade do Porto.
71. APDA. (2013). *Ficha Técnica - Amónio (FT-QI-13)*. [https://www.apda.pt/site/ficheiros\\_eventos/201302260954-ft\\_qi\\_13\\_amonio.pdf](https://www.apda.pt/site/ficheiros_eventos/201302260954-ft_qi_13_amonio.pdf). Acedido a 24-02-2023.
72. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Plano de Controlo de Qualidade Interno do Amónio - método à pequena escala (V 15)*.
73. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Procedimento Interno para a determinação de Amónio (método à pequena escala) (V 08)*.
74. Hach Lange. (2019). *LCK 304 - Ammonium*. <https://uk.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25593618021>. Acedido a 24-02-2023.
75. APDA. (2012). *Ficha Técnica - Alumínio (FT-QI-01)*. <https://www.apda.pt/site/upload/FT-QI-01-Aluminio-21102012.pdf>. Acedido a 24-02-2023.
76. Srinivasan, P. T., Viraraghavan, T., & Subramanian, K. S. (1999). Aluminium in drinking water. *TAF Preventive Medicine Bulletin*. <https://doi.org/10.5455/pmb.1-1345809534>
77. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Plano de Controlo de Qualidade Interno do Alumínio (V 15)*.
78. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Procedimento Interno para a determinação de Alumínio por espectrofotometria (método à pequena escala) (V 07)*.
79. Hach Lange. (2021). *LCK 301 - Aluminium*. <https://pt.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25593604398>. Acedido a 25-02-2023.

80. APDA. (2012). *Ficha Técnica - Ferro (FT - QI- 05)*. [https://www.apda.pt/site/upload/FT-QI-05-Ferro\\_21102012.pdf](https://www.apda.pt/site/upload/FT-QI-05-Ferro_21102012.pdf). Acedido a 27-02-2023.
81. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Procedimento Interno para determinação da concentração de Ferro por espectrofotometria (método à pequena escala)* (V 06).
82. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Plano de Controlo de Qualidade Interno do Ferro* (V 16).
83. Minnesota Department of Health. (2021). *Manganese in Drinking Water*. <https://www.canada.ca/en/health-canada/programs/consultation-manganese-drinking-water/manganese-drinking-water.html>. Acedido a 28-02-2023.
84. APDA. (2013). *Ficha Técnica - Manganês (FT-QI-18)*. [https://www.apda.pt/site/ficheiros\\_eventos/201311151218-ft\\_qi\\_18\\_manganes.pdf](https://www.apda.pt/site/ficheiros_eventos/201311151218-ft_qi_18_manganes.pdf). Acedido a 28-02-2023.
85. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Plano de Controlo de Qualidade Interno do Manganês* (V 03).
86. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Procedimento Interno para a determinação da concentração de Manganês por espectrofotometria (método à pequena escala)* (V 01).
87. Hach Lange. (2020). *LCW 532 Manganese*. <https://uk.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25593618472>. Acedido a 28-02-2023.
88. Team, C. W. (2009). Color of Water Fact Sheet. *State Water Resources Control Board*.
89. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Procedimento Interno para determinação da Cor* (V 06).
90. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Plano de Controlo de Qualidade Interno da Cor* (V 07).
91. Afonso, A., Nogueira, A., Miranda, H., Pires, B., Barreto, R., & Cardoso, M. (2009). *Validação do método de Mohr para determinação do teor de Cloreto em águas de consumo humano*. [Poster]. Instituto Politécnico de Bragança.
92. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Plano de Controlo de Qualidade Interno dos Cloretos nas Águas* (V 15).
93. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Procedimento Interno segundo o método de Mohr para a determinação de cloretos em águas* (V 08).
94. International Standards Organization (1993). *ISO 8467. Water quality – determination of permanganate index*. 2ª Edição.
95. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2020). *Procedimento Interno equivalente à norma EN ISO 8467 para a determinação da Oxidabilidade* (V 01).
96. APDA. (2012). *Ficha Técnica - Oxidabilidade (FT-QI-07)*. [https://www.apda.pt/site/upload/FT-QI-07-Oxidabilidade\\_23102012.pdf](https://www.apda.pt/site/upload/FT-QI-07-Oxidabilidade_23102012.pdf). Acedido a 03-03-2023.
97. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2022). *Plano de controlo de qualidade interno do método equivalente à norma EN ISO 8467 para a determinação da Oxidabilidade* (V 02).

98. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2021). *Plano de controlo de qualidade interno - Nitratos (EAM UV) (V 15)*.
99. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2020). *Procedimento para a determinação de Nitratos por espectrofotometria de absorção molecular UV (V 09)*.
100. He, F. J., Tan, M., Ma, Y., & MacGregor, G. A. (2020). Salt Reduction to Prevent Hypertension and Cardiovascular Disease: JACC State-of-the-Art Review. *Journal of the American College of Cardiology*, 75(6), 632–647. <https://doi.org/10.1016/j.jacc.2019.11.055>
101. Polónia, J., Martins, L., Cotter, J., Pinto, F., & Nazaré, J. (2014). *A problemática do sal em Portugal na última década*.
102. Abreu, D., Sousa, P., Matias-Dias, C., & Pinto, F. J. (2018). *Cardiovascular disease and high blood pressure trend analyses from 2002 to 2016: After the implementation of a salt reduction strategy*. *BMC Public Health*, 18(1), 1–10. <https://doi.org/10.1186/s12889-018-5634-z>
103. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2022). *Procedimento interno para a determinação de cloretos em amostras de Cereais e Derivados e Alimentos confeccionados e pré confeccionados (V 06)*.
104. ARSC (2008). *Projeto de Intervenção Comunitária pao.come*.
105. Unidade de Saúde Pública da Guarda (2022). *Projeto pao.come*.
106. Unidade de Saúde Pública da Guarda. (2022). *Projeto sopa.come*.
107. Martins, S. (2019). *Alimentos processados e saúde*. [Tese de Licenciatura]. Faculdade de Ciências da Nutrição e Alimentação da Universidade do Porto. <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/122211/2/350792.pdf>
108. Almeida, S. (2007). *Determinação de Cloretos em Pão*. [Dissertação de Mestrado]. Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto.
109. Santos, D. A. (2019). *Ingestão de sal pelos colaboradores de UAN e a adição de sal praticada nas refeições confeccionadas*. [Dissertação de Mestrado]. Faculdade de Ciências da Nutrição e Alimentação da Universidade do Porto.
110. Mota, I., Padrão, P., Silva-Santos, T., Pinho, O., & Gonçalves, C. (2021). *Intervenções para a redução do sal em cantinas*. *Acta Portuguesa de Nutrição*, 25, 70–75. <https://doi.org/10.21011/apn.2020.2513>
111. Chaves, S. (2016). *Teor de sódio em alimentos processados e ultraprocessados ofertados para escolares*. [Tese de Licenciatura]. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
112. Souto, R., Pimenta, A., Catarino, R., & Leal, F. (2019). *Teor de sal dos cereais de pequeno-almoço e a sua contribuição para os valores de referência*.
113. Direção Geral de Saúde. (2020). *Descodificador de rótulos - Programa Nacional de Promoção da Alimentação Saudável*.
114. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Plano de controlo de qualidade interno - Alimentos confeccionados e pré confeccionados (V 04)*.
115. Laboratório de Saúde Pública da Guarda. (2023). *Plano de controlo de qualidade interno - Cereais e derivados (V 05)*.

# Anexos

## Anexo I

Impresso da receção e controlo de amostras de água.



**SNS** SERVIÇO NACIONAL DE SAÚDE



### LABORATÓRIO DE SAÚDE PÚBLICA DA GUARDA

#### RECEÇÃO E CONTROLO DE AMOSTRAS

Data	Requisitante	Técnico responsável pela colheita	Mata	Hora de colheita da primeira amostra	Hora de colheita da última amostra	Hora de chegada ao laboratório	Temperatura inicial da amostra	Temperatura final da amostra	Técnico LSPG	Responsável pela Entrega



## Anexo II

Plano de Controlo de Qualidade Interno: determinação do Alumínio.

Nota: Este anexo é um exemplo, todos os parâmetros possuem um plano de controlo de qualidade.



**SNS** SERVIÇO NACIONAL  
DE SAÚDE



### LABORATÓRIO DE SAÚDE PÚBLICA - ULS DA GUARDA, EPE

#### Plano de Controlo de Qualidade Interno do Alumínio

##### Química das Águas

##### 1. Plano de Controlo de Qualidade Interno - Alumínio (Método à pequena escala)

Controlo Interno	Frequência
Curva de Calibração (50 µg/L / 100 µg/L / 200 µg/L / 300 µg/L / 400 µg/L / 500 µg/L) (Critério de Aceitação: coeficientes de correlação (R <sup>2</sup> ) iguais ou superiores a 0,995)	Validação Método* ou Anualmente (Registo: ULS LSPG IMP 129)
Declive da Curva Calibração (Pv50 µg/L / Pc200 µg/L / Pv500 µg/L) (Critério de Aceitação: definido pelo intervalo dos declives das cinco curvas de calibração)	Em cada sessão de trabalho (Registo: Folha Excel)
Branco (Critério de Aceitação: Folha Excel - Validação Método)	Em cada sessão de trabalho (Registo: ULS LSPG IMP 18)
Padrão de Controlo 50 µg/L (L.Q.) (Critério de Aceitação: ± 10% do valor padrão)	Em cada sessão de trabalho / Mensal** (Registo: ULS LSPG IMP 18)
Padrão de Controlo 200 µg/L (Critério de Aceitação: Definidos pela carta controlo)	No início de cada sessão de trabalho (Registo: ULS LSPG IMP 18)
Padrão de Validação 500 µg/L (Critério de Aceitação: ± 5% do valor padrão)	No início de cada sessão de trabalho (Registo: ULS LSPG IMP 18)
Padrão de Validação 50 µg/L (Critério de Aceitação: ± 10% do valor padrão)	No início de cada sessão de trabalho (Registo: ULS LSPG IMP 18)
Duplicados de amostra (para amostras quantificáveis ou duplicados reforçados para amostras < L.Q.) (Critério de Aceitação: definido pela carta de amplitudes: LSC = média * 3,267 e LSA = média * 2,512)	Um em cada sessão de trabalho e de 20 em 20 amostras (De acordo com as matrizes descritas no ULS LSPG PE 18 FQ sempre que possível) *** (Registo: ULS LSPG IMP 131)
Ensaio de Recuperação (Critério de Aceitação: 90 - 110% recuperação)	Mensal (Registo: ULS LSPG IMP 129)





## Anexo IV

Folha de trabalho onde se registam os parâmetros do método para a determinação de cloretos em amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados.

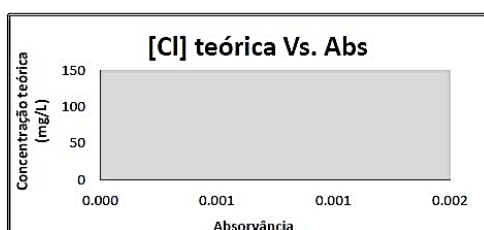


SNS SERVIÇO NACIONAL DE SAÚDE



### Folha Trabalho Cloretos Alimentos confeccionados e pré-confeccionados

ULS LSPG IMP 158 - Folha Trabalho Cloretos Alimentos confeccionados e pré-confeccionados



DATA	Concent. (mg/l) Cl teórico	Absorvância nm
	10	
	40	
	100	

m=

b=

Data	NºAmostra	Peso Total (g)	Peso Contentor (g)	Peso Inicial (g)	Massa pesada (g)	Cl (mg/L)	% Cl	% Cl dose	% NaCl	% NaCl dose	Concelho
					---	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	
							#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	
							#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	

Equipamentos utilizados:

## Anexo V

Folha de trabalho onde se registam os parâmetros do método para a determinação de cloretos em amostras de cereais e derivados.

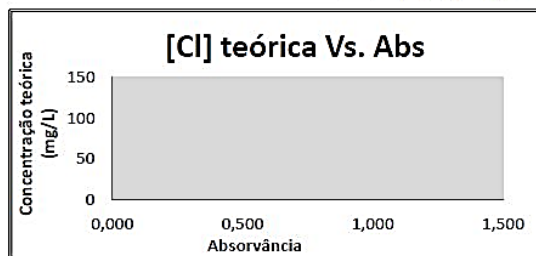


**SNS** SERVIÇO NACIONAL DE SAÚDE



### Folha Trabalho Cloretos Cereais e Derivados

ULS LSPG IMP 157 - Folha Trabalho Cloretos Cereais e Derivados



	DATA	Concent. (mg/l) Cl teórico	Absorvância nm
PV		10	
PC		40	
PV		100	

Data	NºAmostra	Massa pesada (g)	Cl (mg/L)	% Cl	% NaCl	Área
		-		#DIV/0!	#DIV/0!	
				#DIV/0!	#DIV/0!	
				#DIV/0!	#DIV/0!	
				#DIV/0!	#DIV/0!	
				#DIV/0!	#DIV/0!	
				#DIV/0!	#DIV/0!	
				#DIV/0!	#DIV/0!	

Equipamentos utilizados:

## Anexo VI

1. Tabela com os dados relativos à figura 6 do presente documento. Os dados descritos contemplam a diferença entre o teor de sal dos alimentos processados *vs* caseiros de amostras de sopa.

Nº de amostra	Tipo de Produto	Tipo de Confeção	g/100g NaCl (obtido)	Incerteza
2302375	Sopa de feijão verde	Caseiro	0,33	± 0,09
2302376	Sopa de grão	Caseiro	0,17	± 0,05
2302429	Sopa de espinafres	Caseiro	0,20	± 0,05
2302793	Caldo verde	Restauração	0,64	± 0,17
2302794	Sopa de grão e repolho	Restauração	0,68	± 0,19

2. Tabela com os dados relativos à figura 6 do presente documento. Os dados descritos contemplam a diferença entre o teor de sal dos alimentos processados *vs* caseiros de amostras de cereais e derivados.

Nº de amostra	Tipo de Amostra	Tipo de Confeção	g/100g NaCl (tabela nutricional)	g/100g NaCl (obtido)	Incerteza
2300168	Cereais de amêndoa e mel	Processado	0,90	0,93	± 0,3
2300169	Barras de cereais	Processado	0,73	0,80	± 0,2
2300274	Tostas Integrais	Processado	1,00	1,03	± 0,3
2301161	Bolachas marinheiras	Processado	1,70	1,58	± 0,5
2301162	Bolachas de sésamo	Processado	0,80	0,75	± 0,2
2301163	Bolachas de aveia e chia	Processado	0,63	0,65	± 0,2
2301164	Tostas extrafinas	Processado	2,10	1,88	± 0,6
2301165	Cereais de trigo e arroz	Processado	1,00	0,92	± 0,3
2301295	Flocos de milho doce	Processado	0,83	0,80	± 0,2
2301296	<i>Corn flakes</i>	Processado	1,80	1,79	± 0,5
2302374	Pão de mistura	Processado	----	1,09	± 0,3
2302373	Pão de mistura	Caseiro	---	0,28	± 0,1

3. Tabela com os dados relativos à figura 7 do presente documento. Os dados descritos contemplam a diferença entre o teor de sal dos alimentos processados vs caseiros de amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados.

<b>Nº de amostra</b>	<b>Tipo de Produto</b>	<b>Tipo de Confeção</b>	<b>g/100g NaCl (tabela nutricional)</b>	<b>g/100g NaCl (obtido)</b>	<b>Incerteza</b>
2300275	Empadão de atum com brócolos	Caseiro	----	0,40	± 0,11
2301115	Frango à Brás	Caseiro	----	0,61	± 0,17
2301156	Feijão frade com atum e ovos	Caseiro	----	0,72	± 0,20
2301159	<i>Noodles</i> de frango e legumes	Caseiro	----	0,18	± 0,05
2301220	<i>Pizza</i> Atum e ananás	Caseiro	----	0,61	± 0,17
2302328	Bacalhau com natas	Caseiro	----	0,59	± 0,16
2302371	Arroz de bacalhau	Caseiro	----	0,52	± 0,14
2302578	Almondegas de porco	Caseiro	----	0,21	± 0,06
2301217	Polpa de tomate	Caseiro	---	1,01	± 0,27
2302369	Molho Bechamel	Caseiro	---	0,37	± 0,10
2302372	Esparguete à bolonhesa	Caseiro	----	0,23	± 0,06
2301219	<i>Pizza mozzarella</i>	Processado	1,80	1,44	± 0,39
2302577	<i>Noodles</i> de galinha	Processado	7,80	7,24	± 1,97
2302579	Almondegas suecas	Processado	1,50	1,30	± 0,35
2302580	Bacalhau com natas	Processado	0,80	0,76	± 0,21
2301112	Maionese	Processado	0,90	1,05	± 0,29
2301113	Batatas fritas empacotadas	Processado	0,90	0,91	± 0,25
2301153	Manteiga	Processado	1,47	1,37	± 0,37
2301154	Queijo creme	Processado	1,60	1,58	± 0,43
2301155	Salsichas enlatadas	Processado	1,71	1,57	± 0,43
2301157	<i>Ketchup</i>	Processado	2,00	2,06	± 0,56
2301158	Mostarda	Processado	3,00	2,79	± 0,76
2302370	Molho Bechamel	Processado	0,75	0,79	± 0,22

## Anexo VII

Relatório de colheita de amostras de alimentos confeccionados e pré confeccionados.



SNS SERVIÇO NACIONAL DE SAÚDE



UNIDADE LOCAL DE SAÚDE DA GUARDA, EPE  
UNIDADE DE SAÚDE PÚBLICA DA GUARDA  
LABORATÓRIO DE SAÚDE PÚBLICA DA GUARDA  
AV. RAINHA D. AMÉLIA S/N  
6300-858 GUARDA  
[paula.lourenco@ulsguarda.min-saude.pt](mailto:paula.lourenco@ulsguarda.min-saude.pt)  
Tel. - 964307688

Alimentos confeccionados e pré confeccionados				
	REGISTO COLHEITA AMOSTRA			
	Distrito	Concelho	Freguesia	Estabelecimento (Ponto de Colheita)
Data da Colheita	Hora da Colheita	Contentor n.º	Fornece:	
Tipo de Alimento	Tipo de sal:		Composição	
	Marinho natural <input type="checkbox"/> Marinho purificado <input type="checkbox"/> Marinho refinado <input type="checkbox"/> Outro <input type="checkbox"/>	Rúbrica do Técnico		

**Metodologia de colheita e envio:** A amostra colhida deve corresponder à dose média servida ao consumidor. A amostra é colhida em recipiente de plástico, com tampa, de 1000 mL de capacidade fornecido pelo Laboratório de Saúde Pública da Guarda (LSPG). A amostra deve ser identificada e enviada ao LSPG em mala térmica refrigerada.

LABORATÓRIO - DOSEAMENTO DE Cl <sup>-</sup>				
Entrada Laboratório		Hora do início do processo analítico	Resultado	
Data	Horas			
Código da amostra (LSPG)		Peso da dose (g)	% Cl <sup>-</sup> / 100 g	% NaCl / 100 g
Data de saída		Rúbrica do responsável	% Cl <sup>-</sup> / dose	% NaCl / dose



## Anexo VIII

Exemplo de um relatório de ensaio de uma amostra de alimentos confeccionados e pré confeccionados (sopa).



**SNS** SERVIÇO NACIONAL DE SAÚDE



Unidade Local de Saúde da Guarda  
Laboratório de Saúde Pública da Guarda

Requisitante:

### Relatório de Ensaio nº

Relatório Definitivo

<b>Identificação da Amostra</b> Tipo Amostra: Alimentos confeccionados e pré-confeccionados (Sopa)	Versão: 1.0	Data de Recolha: Hora de Recolha: Data de Recepção: Hora de Recepção: Data de Início: Data de Fim: Data de Emissão:
<b>Descrição:</b>  Ponto de Colheita: C		
Responsável Colheita:		

#### COLHEITA

Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada, conforme rececionada.  
A colheita não está incluída no âmbito da acreditação.

<b>Dados de Colheita (Não estão incluídos no âmbito da acreditação)</b>  Composição: Sopa de Legumes (batata, couros, cebola, afece, espinafre, curgete, alho francês, agrião, água, azeite e sal) Tipo de sal: Marinho Refinado Peso da dose da sopa (g): 271,47
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Análise para - Alimentos confeccionados e pré-confeccionados (Sopa)				
Parâmetros / Métodos Analíticos	Resultados	Unidades	Incerteza do Resultado	VL
<b>Parâmetros Físico - Químicos</b>				
Determinação de Cloretos ULS LSPG PE 27 FQ (15-06-2021)	0,36 ± 0,07	% NaCl / dose	± 20 %	—
Determinação de Cloretos ULS LSPG PE 27 FQ (15-06-2021)	< 0,33 (L.Q.)	% NaCl / 100g	—	—
Determinação de Cloretos ULS LSPG PE 27 FQ (15-06-2021)	0,22 ± 0,04	% Cl / dose	± 20 %	—
Determinação de Cloretos ULS LSPG PE 27 FQ (15-06-2021)	< 0,2 (L.Q.)	% Cl / 100g	—	—



Este relatório apenas pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando autorizado pelo Laboratório.  
Um Relatório Definitivo anula e substitui o Relatório Provisório com o mesmo número.  
As interpretações, observações e as outras condições neste relatório não estão incluídas no âmbito da acreditação.  
A estimativa da incerteza combinada expandida do resultado analítico tem origem no próprio resultado e na incerteza operacional do método e é apresentada entre parênteses na coluna dos resultados.  
Todos os parâmetros que não sejam realizados em campo, são efetuados nas instalações permanentes do laboratório.





Unidade Local de Saúde da Guarda  
Laboratório de Saúde Pública da Guarda

Relatório de Ensaio nº

Relatório Definitivo

Dr.ª Paula Lourenço

Coordenadora do Laboratório

NP=Norma Portuguesa; NP EN=Versão Portuguesa da Norma Europeia; ISO=International Standard Organization; U.N.T.= Unidade Nefelométrica de Turvação; UFC=Unidades Formadoras de Colónias; LQ=Limite de Quantificação; <= LQ - inferior ao limite de quantificação, contido na incerteza deste limite analítico, n.d./m.l. não detetado; HPA=Health Protection Agency; VP=Valor Paramétrico VL=Valor Limite Local VR=Valor Recomendado; ULS LSPO PE XX MS= Procedimento interno Microbiológico; ULS LSPO PE XX PQ= Procedimento interno Físico-químico; NE=Número estimado; NMP= Número Mais Provável; LD=Limite de Detecção; UCL=Unidades Genómicas por Litro(Número) <=> UFC <=> NMP; "Colónias totais" Bacérias Coliformes; N.C.= Não Contado; N.A.= Não Aplicável; TSA= Técnico de saúde ambiental. Método interno equivalente à aquele que tem a mesma área de aplicação e que cumpre as características de desempenho, obtendo resultados comparáveis ao(s) método(s) normalizado(s) (ver indicado(s)).

O(s) ensaio(s) assinalado(s) com \* não estão incluído(s) no âmbito da acreditação.  
O(s) ensaio(s) assinalado(s) com \*\* não estão incluídos no âmbito da acreditação, tendo sido contratados a laboratório externo.  
A incerteza de determinação expandida apresentada, está expressa pela incerteza padrão multiplicada pelo fator de expansão k=2, o qual para uma distribuição normal corresponde a uma probabilidade de expansão de aproximadamente 95%.  
A incerteza expandida de medição é 2 vezes a raiz quadrada da soma da incerteza padrão combinada da determinação ao quadrado, mais a incerteza padrão combinada da colheita ao quadrado.  
\* Nos parâmetros microbiológicos a incerteza apresentada é a incerteza combinada relativa expandida, em percentagem, associada ao resultado, à exceção da Pesquisa e Quantificação de *Legionella spp* ou *L. pneumophila* (ISO/TS 12862) em que a incerteza apresentada é a incerteza do método em log10.  
Nos parâmetros físico-químicos a incerteza apresentada é a incerteza de determinação, em percentagem (à exceção do pH).

Assumem-se como verdadeiras as declarações relativas à entidade do cliente e natureza, e identificação dos produtos ensaiados, sendo estes dados da inteira responsabilidade do cliente.  
Este Relatório não contém todas as informações requeridas pela NP EN ISO/IEC 17025, conforme acordado com o cliente, as quais poderão ser fornecidas a pedido deste.

Este relatório apenas pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando autorizado pelo Laboratório.  
Um Relatório Definitivo assinalado e substituído o Relatório Provisório com o mesmo número.  
As interpretações, observações e as notas contidas neste relatório não estão incluídas no âmbito da acreditação.  
A estimativa da incerteza combinada expandida do resultado analítico tem origem no próprio resultado e na incerteza operacional do método e é apresentada entre parêntesis na coluna dos resultados.  
Todos os parâmetros que não sejam realizados em campo, são efetuados nas instalações permanentes do laboratório.



# Anexo IX

Exemplo de boletim de resultado de uma amostra de água à saída da ETA.



REPÚBLICA PORTUGUESA  
SAÚDE



SNS SERVIÇO NACIONAL DE SAÚDE



Unidade Local de Saúde da Guarda  
Laboratório de Saúde Pública da Guarda

Requisitante: \_\_\_\_\_

## Relatório de Ensaio nº \_\_\_\_\_

Relatório Definitivo

<b>Identificação da Amostra</b> Tipo Amostra: Águas à Saída da ETA  Origem: Água consumo (Rede)  Ponto de Colheita:  Responsável Colheita:	Versão: 1.0	Data de Recolha: Hora de Recolha: Data de Recepção: Hora de Recepção: Data de Início: Data de Fim: Data de Emissão:
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

### COLHEITA

Os resultados referem-se exclusivamente à amostra analisada, conforme rececionada.  
 A colheita não está incluída no âmbito de acreditação.

#### Dados de Colheita (Não estão incluídos no âmbito de acreditação)

Odor: Sem odor  
 Transparência: Sim

Análise para - Águas à Saída da ETA					Doc.-Lei nº508/2007 e as alterações introduzidas pelo Dec.-Lei nº152/2017
Parâmetros / Métodos Analíticos	Resultados	Unidades	Incerteza <sup>1</sup>	Incerteza da Colheita	VP
<b>Parâmetros de Campo</b>					
Delimitação de Cloro residual livre em campo * Fotometria	1,04	mg/L	—	—	b)
pH em campo * Fotometria	7,6	Unidades de pH	—	—	—
Temperatura em campo * Termometria	14	°C	—	—	—
<b>Parâmetros Microbiológicos</b>					



Este relatório apenas pode ser reproduzido na íntegra, exceto quando autorizado pelo Laboratório.  
 Um Relatório Definitivo anula e substitui o Relatório Provisório com o mesmo número.  
 As interpretações, observações e as notas contidas neste relatório não estão incluídas no âmbito de acreditação.  
 A estimativa de incerteza combinada expandida de resultado analítico tem origem no próprio resultado e na incerteza operacional do método e é apresentada entre parênteses na coluna dos resultados.  
 Todos os parâmetros que não sejam realizados em campo, são efetuados nas instalações permanentes do laboratório.





Relatório de Ensaio nº

Relatório Definitivo

Análise para - Águas à Saída da ETA					Dec.-Lei nº204/2007 e as alterações introduzidas pelo Dec.-Lei nº182/2017
Parâmetros / Métodos Analíticos	Resultados	Unidades	Incerteza <sup>1</sup>	Incerteza da Coeficiente	VP
Pesquisa de Cianobactérias * ULS LSPG PE 34 MB (25-11-2020)	Ausência	10mL	—	—	-
<b>Parâmetros Físico - Químicos</b>					
Determinação de pH ULS LSPG PE 10 FQ (30-01-2023)	7,1 (18 °C) ± 0,12	Unidades de pH	± 0,017	—	6,5 - 9,5
Determinação de Condutividade a 20°C ULS LSPG PE 07 FQ (30-01-2023)	43 ± 3	µS/cm	± 7 %	—	2500
Determinação da Turvação ULS LSPG PE 28 FQ (2020-05-19) equivalente à EN ISO 7027-1:2016 - Anexo 5.3 - Nefelometria	0,6 ± 0,1	UNT	± 18 %	—	(a)
Determinação de Cár ULS LSPG PE 01 FQ (30-01-2023)	15 ± 2	mg/L P/CO	± 18 %	—	20
Determinação de Oxidabilidade ULS LSPG PE 29 FQ (2020-05-01) equivalente à EN ISO 8467:1993	1,8 ± 0,4	mg/l O2	± 24 %	—	5
Determinação de Cloretos ULS LSPG PE 14 FQ (30-01-2023)	< 25 (L.Q.)	mg/L Cl	± 13 %	—	250
Determinação de Alumínio ULS LSPG PE 18 FQ (30-01-2023)	1,4x10 <sup>3</sup> ± 0,3x10 <sup>3</sup>	µg/l Al	± 23 %	—	200
Determinação de Cloro * ULS LSPG PE 03 FQ (2022-04-06)	0,9	mg/L	—	—	b)
Determinação de Nitratos ULS LSPG PE 22 FQ (30-01-2023)	< 2,0 (L.Q.)	mg/l NO3	± 11 %	—	50
Determinação de Ferro ULS LSPG PE 20 FQ (30-01-2023)	98 ± 25	µg/l Fe	± 28 %	—	200
Determinação de Nitratos ULS LSPG PE 23 FQ (30-01-2023)	< 0,01 (L.Q.)	mg/L NO2	± 10 %	—	0,5
Determinação de Amónio ULS LSPG PE 19 FQ (30-01-2023)	< 0,05 (L.Q.)	mg/L NH4	± 20 %	—	0,5
Determinação de Manganês ULS LSPG PE 31 FQ (30-01-2023)	< 10 (L.Q.)	µg/L Mn	± 22 %	—	50
<b>Observações segundo o Dec. Lei acima definido:</b>					
a) O valor paramétrico da turvação à saída da estação de tratamento não deve ser superior a 1,0 UNT.					
b) Recomenda-se que as concentrações de cloro residual livre estejam entre 0,2 e 0,6 mg/L.					



Este relatório apenas pode ser reproduzido na íntegra, exceto quando autorizado pelo Laboratório. Um Relatório Definitivo anula e substitui o Relatório Provisório com o mesmo número. As interpretações, observações e as notas contidas neste relatório não estão incluídas no âmbito de acreditação.

A estimativa da incerteza combinada expandida do resultado analítico tem origem no próprio resultado e na incerteza operacional do método e é apresentada entre parênteses na célula dos resultados. Todos os parâmetros que não sejam realizados em campo, são efetuados nas instalações permanentes do laboratório.





## Relatório de Ensaio nº

Relatório Definitivo

### Declaração de Conformidade:

A Declaração de Conformidade abrange todos os resultados e ensaios acreditados.  
Os parâmetros ensaiados cumprem a legislação em vigor mencionados na mesma.

Dr.ª Paula Lourenço

Coordenadora do Laboratório

NP=Norma Portuguesa; NP EN=Versão Portuguesa de Norma Europeia; ISO=International Standard Organisation; U.N.T.= Unidade Neletrónica de Turvação;  
UFC=Unidades Formadoras de Colónias; LQ=Limite de Quantificação; <= LQ - Interior ao limite de quantificação, contido na incerteza do(s) ítem analítico; n.d.=não  
deletado; HPA=Health Protection Agency; VP- Valor Paramétrico VL - Valor Limite Legal VR - Valor Recomendado; ULS LSPG PE XX MB - Procedimento Interno  
Microbiológico; ULS LSPG PE XX FD - Procedimento Interno Físico-químico; NE=Número estimado; NNP - Número Mais Provável; LD=Limite de Detecção; UGL=Unidades  
Genéticas por Ultra(N)úmero <=>UFC <=>NNP; \*Colónias totais = Bactérias Coliformes\*; N.C - Não Calculado; N.A - Não Aplicável; TSA - Técnico de saúde ambiental  
Método interno equivalente é aquele que tem a mesma área de aplicação e que cumpre as características de desempenho, obtendo resultados comparáveis ao(s) método(s)  
normalizado(s) junto indicado(s).

O(s) ensaio(s) ensaiado(s) com \* não está(ão) incluído(s) no âmbito da acreditação.

O(s) ensaio(s) ensaiado(s) a \*\* não estão incluídos no âmbito da acreditação, tendo sido realizados a laboratório externo.

A incerteza de determinação e expansão apresentada, está expressa pela incerteza padrão multiplicada pelo fator de expansão k=2, o qual para uma distribuição normal  
corresponde a uma probabilidade de expansão de aproximadamente 95%.

A incerteza expandida da medição é 2 vezes a raíz quadrada da soma da incerteza padrão combinada da determinação ao quadrado, mais a incerteza padrão combinada  
da cotação ao quadrado.

\* Nos parâmetros microbiológicos a incerteza apresentada é a incerteza combinada relativa expandida, em percentagem, associada ao resultado, à exceção da Pesquisa e  
Quantificação de Legionella spp e/ou L. pneumophila (ISO/TS 12869) em que a incerteza apresentada é a incerteza do método em log10.

Nos parâmetros físico-químicos a incerteza apresentada é a incerteza de determinação, em percentagem (à exceção do pH).

O Laboratório não contabiliza a incerteza da determinação na Declaração de Conformidade

Assumir-se-ão como verdadeiras as declarações relativas à identidade do cliente e natureza, e identificação dos produtos ensaiados, sendo estes dados da inteira  
responsabilidade do cliente.

Este Relatório não contém todas as informações requeridas pela NP EN ISO/IEC 17025, conforme acordado com o cliente, as quais poderão ser fornecidas a pedido deste.



Este relatório apenas pode ser reproduzido na íntegra, exceto quando autorizado pelo Laboratório.

Um Relatório Definitivo anula e substitui o Relatório Provisório com o mesmo número.

As interpretações, observações e as notas contidas neste relatório não estão incluídas no âmbito da  
acreditação.

A estimativa da incerteza combinada expandida do resultado analítico tem origem no próprio resultado e na  
incerteza operacional do método e é apresentada entre parênteses na coluna dos resultados.

Todos os parâmetros que não sejam realizados em campo, são efetuados nas instalações permanentes do  
laboratório

