



## **Isabel Maria Alves Natividade Campos**

Licenciatura em Química

### **Relatório de Actividade Profissional**

Relatório nos termos do Despacho 20/2010 para obtenção do Grau de Mestre em Bioorgânica, por Licenciados “Pré-Bolonha”

Orientador: Prof<sup>o</sup> Doutor Marco Diogo Richter Gomes da Silva,  
Professor Auxiliar com Agregação, Faculdade de Ciências e  
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor António Jorge Dias Parola  
Arguente: Mestre Alice Isabel de Jesus Mosca  
Vogal: Prof. Doutor Marco Diogo Richter Gomes da Silva



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Dezembro 2013**





## **Isabel Maria Alves Natividade Campos**

Licenciatura em Química

### **Relatório de Actividade Profissional**

Relatório nos termos do Despacho 20/2010 para obtenção do Grau de Mestre em Bioorgânica, por Licenciados “Pré-Bolonha”

Orientador: Prof<sup>o</sup> Doutor Marco Diogo Richter Gomes da Silva,  
Professor Auxiliar com Agregação, Faculdade de Ciências e  
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor António Jorge Dias Parola  
Arguente: Mestre Alice Isabel de Jesus Mosca  
Vogal: Prof. Doutor Marco Diogo Richter Gomes da Silva



## **DIREITOS DE CÓPIA**

©2013 Isabel Maria Alves Natividade Campos

©2013 Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

©2013 Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Doutor Marco Silva, pelas valiosas contribuições para este trabalho.

À Caima – Indústria de Celulose, S. A., e em particular, ao Eng.º António Prates e à Eng.ª Margarida Gonçalves, pela colaboração e bibliografia disponibilizada.

Ao Doutor Jacob Keizer e Doutor Nelson Abrantes, da Universidade de Aveiro, à Doutora Patrícia Kowalski, do Instituto do Mar e da Atmosfera, pelo incentivo e apoio na execução deste trabalho.

Aos meus pais, irmã e Miguel pelo apoio incondicional que sempre me proporcionaram.



## RESUMO

O presente relatório visa a obtenção do grau de Mestre em Bioorgânica, cuja oportunidade surgiu na sequência do Despacho n.º 20/2010, que permite aos Licenciados Pré-Bolonha com determinados requisitos, a apresentação da dissertação via Relatório de Actividade Profissional, conforme o programa “Para ser Mestre”.

Neste relatório encontram-se descritas a experiência e competências adquiridas ao longo de todo o percurso académico e profissional. A Licenciatura em Química pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, permitiu adquirir conhecimentos científicos e técnicos, capacidade de compreensão e desenvolvimento de soluções para a resolução de problemas de modo autónomo. A aquisição destas competências foram fundamentais para o desempenho e evolução da carreira profissional. Ao longo de toda a actividade profissional foram surgindo constantemente novos desafios, funções e responsabilidades, surgindo novas necessidades de formação que foram colmatadas através de formações complementares em áreas específicas e também formação avançada, entre as quais se destacam a parte curricular do Mestrado em Métodos Instrumentais de Análise e Controlo da Qualidade e a Pós-Graduação em Gestão de Laboratórios.

O percurso profissional até à presente data pode ser dividido em três etapas distintas: (1) Investigação científica; (2) Gestão de laboratório, controlo de qualidade de produto, controlo do processo industrial, inovação e desenvolvimento de projectos industriais e auditora interna (ISO/IEC 17025, ISO 9001 e 14001); (3) docência no ensino secundário.

A variedade de funções e responsabilidades desempenhadas permitiram a aquisição de valências e competências técnicas, sociais e organizacionais, em áreas distintas, onde se destacam o controlo de qualidade, gestão de projectos, gestão de laboratório, desenvolvimento e validação de técnicas analíticas e gestão de recursos humanos.

**Palavras-Chave:** Gestão de Laboratório; Cálculo de Incertezas; Inovação e Desenvolvimento; Indústria.



## **ABSTRACT**

The purpose of this report is to get the Master's degree in Bioorganics by the Faculty of Sciences and Technology of the New University of Lisbon, whose opportunity came in the Order No. 20/2010 and Order No. 29/2010, which allows "Pre-Bologna" Licensees with certain requirements, the presentation of the dissertation as a Professional Activity Report, under the program "To be Master".

This report describe the experience and skills acquired throughout the academic and professional career. A Degree in Chemistry by the Faculty of Science, University of Lisbon, as given the fundamental scientific and technical knowledge, comprehension, analysis and development of solutions for the resolution of problems autonomously. The acquisition of this skills were essential to the performance and development of my professional career.

Throughout the professional path, new challenges, functions and responsibilities were constantly emerging, giving rise to special needs of training , which have been fulfilled through training in specific areas and Post graduation courses like Instrumental Methods of analysis and Quality Control and Laboratory Management.

The career till today could be divided into three distinct stages: (1) Scientific research; (2) Management of industrial laboratory, product quality control, process control, innovation and development of industrial projects, and internal auditor (ISO/IEC 17025, ISO 9001 e 14001); Teaching in secondary education.

The variety of functions and responsibilities performed allowed the acquisition of technical, social and organizational valences and skills, in different areas, where highlights the quality control, project and laboratory management, development and validation of analytical procedures and human resource management.

**Keywords:** Laboratory Management; Measurement Uncertainty; Innovation and Development; Industry.



## ÍNDICE

### Índice de Matérias

1. Introdução	1
2. Formação Académica e Complementar	3
2.1 Formação Académica	3
2.2 Formação Complementar	3
3. Actividade Profissional	5
3.1 Escola E.B. 2,3/S Dr <sup>a</sup> Maria Judite Serrão Andrade, Sardoal	5
3.2 CAIMA – Indústria de Celulose, S.A.	6
3.2.1 Desenvolvimento de Projectos	15
3.2.2 Sistema de Gestão do Laboratório segundo a Norma NP EN ISO/IEC 17025	25
3.2.3 Cálculo de Incertezas	32
3.3 Universidade de Aveiro / Instituto Português do Mar e da Atmosfera	50
4. Análise da Evolução do Percurso Profissional	55
5. Conclusão	59
6. Referências Bibliográficas	61
7. Anexos	67
Anexo I – Formação Complementar	69
Anexo II – Fluxograma do Processo Industrial da CAIMA	73
Anexo III – Metodologia para estimativa de incertezas utilizando a abordagem “passo a passo”	75
Anexo IV – Equações para o cálculo da incerteza do CBO <sub>5</sub>	77
Anexo V – Precisão intermédia para o azoto total	79
Anexo VI – Incerteza padrão associada à exactidão para o azoto total	81
Anexo VII – Tarefas e <i>outputs</i> do projecto de investigação	83
Anexo VIII – Declaração da CAIMA	85
Anexo IX – Declaração do orientador da Universidade de Aveiro	87
Anexo X – Declaração do co-orientador da Universidade de Aveiro	89
Anexo XI – Declaração do co-orientador do IPMA	91



## **Índice de Figuras**

Figura 3.1 Esquema geral da composição da madeira	8
Figura 3.2 Compostos químicos da madeira	9
Figura 3.3 Estrutura molecular de uma cadeia de Celulose	9
Figura 3. 4 Fórmulas dos hidratos de carbono que compõem as polioses	10
Figura 3. 5 Segmento da estrutura macromolecular da lenhina de resinosa, proposto por Adler	11
Figura 3.6 Esquema das etapas da abordagem “passo a passo” para a estimativa de incertezas	34



## **Índice de Tabelas**

Tabela 3. 1. Diluições típicas para a determinação de $\text{CBO}_5$	21
Tabela 3. 2. Lei de propagação de incertezas	35
Tabela 3. 3. Estimativa da incerteza associada ao $\text{CBO}_5$ utilizando a abordagem “passo a passo”	43
Tabela 3. 4. Estimativa da incerteza associada ao $\text{CBO}_5$ utilizando a abordagem “EIL”	45



## **LISTA DE ABREVIATURAS**

**APHA** - American Public Health Association

**ATU** - Alitiourea

**CBO<sub>5</sub>** – Carência Bioquímica de Oxigénio

**CECUL** – Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa

**CED** - Cupri-ethylenediamina

**CEN** - European Committee for Standardization

**CESAM** - Centro de Estudos do Ambiente e do Mar

**CITAC** - Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry

**CQO** – Carência Química de Oxigénio

**DMM** – Dispositivos de Monitorização e Medida

**EA** - European co-operation for Accreditation

**EDP** – Energias de Portugal

**EIL** – Ensaio Interlaboratoriais

**EMA** – Erro Máximo Admissível

**EMAS**- European Eco-Management and Audit Scheme

**EN** – European Normalization

**ETAR** – Estação de Tratamento de Águas Residuais

**EURACHEM** - Focus for Analytical Chemistry in Europe

**EUROLAB** - European Federation of National Associations of Measurements, Testing and Analytical Laboratories

**FCT** – Fundação para a Ciência e Tecnologia

**GC-MS** –Gas Chromatography- Mass Spectrometry

**GESTOUT** – Gestão em Outsourcing

**GUM** – Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement

**HAP** – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

**ICP-MS** – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

**IEC** – International Electrotechnical Commission

**IEFP** – Instituto do Emprego e Formação Profissional

**IPAC** – Instituto Português de Acreditação

**IPMA** – Instituto Português do Mar e da Atmosfera

**IPQ** – Instituto Português da Qualidade

**ISO** – International Standard Organization

**ISQ** – Instituto de Soldadura e Qualidade

**IUPAC** - International Union of Pure and Applied Chemistry

**MBBR** - Moving Bed Biofilm Reactor

**MRC** – Material de Referência Certificado

**NP** – Norma Portuguesa

**OD** – Oxigénio Dissolvido

**OECD** – Organization for Economic Co-operation and Development

**OSHAS** – Occupational Health and Safety Advisory Services

**RELACRE** – Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

**REM** – Ressonância Electromagnética

**SGCE** – Sociedade Geral de Consultoria Empresarial, Lda

**SGQL** – sistema de Gestão de Qualidade do Laboratório

**SMEWW** - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

**SST** – Sólidos Suspensos Totais

**TAPPI** - Technical Association of the Pulp and Paper Industry

**TCF** – Totally Chlorine Free

**UA** – Universidade de Aveiro

**UNAVE** – Associação para a Formação Profissional e Investigação da Universidade de Aveiro

**USEPA** – United States Environmental Protection Agency

**VAM** - Valid Analytical Measurement

**VIM** – Vocabulário Internacional de Metrologia





## 1. INTRODUÇÃO

Este relatório tem como objectivo a obtenção do grau de Mestre em Bioorgânica pelo Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa, de acordo com o estabelecido no Despacho 20/2010, que abrange licenciados “Pré-Bolonha” por Universidades do Sistema de Ensino Superior Público e com mais de cinco anos de experiência profissional na área de especialidade da respectiva Licenciatura. Deste modo, sendo detentora de uma Licenciatura “Pré-Bolonha” em Química pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (1998) e cumprido o requisito dos anos de experiência profissional (10 anos como quadro superior numa indústria química), considere de todo o interesse a acreditação das minhas habilitações de modo a serem reconhecidas a nível europeu, conforme o Processo de Bolonha.

O presente relatório, que segue as orientações do Despacho supracitado, consiste na descrição detalhada do percurso profissional desde o término da Licenciatura até ao momento actual, sendo desenvolvido de um modo mais específico um tema, correspondente a uma das principais actividades, gestão de laboratório industrial. Pretende-se assim demonstrar, com o presente trabalho, que foram adquiridos os conhecimentos e experiência profissional necessária para a obtenção do respectivo Grau.

O relatório está estruturado em sete capítulos:

**Capítulo 1** – Introdução - capítulo corrente, onde se apresenta o relatório, os objectivos e a sua estrutura.

**Capítulo 2** – Formação Académica e Complementar – apresenta-se o percurso académico, assim como a formação complementar adquirida.

**Capítulo 3** – Actividade Profissional – descreve-se o percurso profissional, assim como as principais competências e actividades desenvolvidas.

**Capítulo 4** – Análise da Evolução da Experiência Profissional – apresenta-se a evolução, as aptidões, competências pessoais e organizacionais adquiridas ao longo da actividade profissional.

**Capítulo 5** – Conclusão – são dadas a conhecer as conclusões do trabalho

**Capítulo 6** – Referências Bibliográficas

**Capítulo 7** - Anexos



## **2. FORMAÇÃO ACADÉMICA E COMPLEMENTAR**

### **2.1 Formação Académica**

Licenciatura em Química pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, concluída em 1998, com quinze valores.

A Licenciatura em Química, que tem como base a química, matemática e física, estando, no entanto, bastante focalizada em disciplinas como a química analítica, química orgânica, química inorgânica, bioquímica, electroquímica e química física. O curso abrangeu também um projecto de investigação, designado por estágio, o qual foi desenvolvido no Instituto de Investigação Científica Bento da Rocha Cabral, pertencente à CECUL (Centro de Electroquímica e Cinética da Universidade de Lisboa). Este projecto teve como tema “Estudo do comportamento do eléctrodo de camada fina de mercúrio modificado com Nafion na determinação de chumbo e cádmio” de onde resultou uma tese e posteriormente serviu de base ao artigo Neto et al. (2001). Este trabalho foi muito importante pois permitiu de imediato a aplicação e a capacidade de adaptação e de resolução de problemas em situações novas, bem como a integração de conhecimentos. Permitiu também fazer a transposição entre contexto académico e contexto laboral.

Esta licenciatura permitiu adquirir e desenvolver conhecimentos na área da química que foram, posteriormente, imprescindíveis no percurso profissional.

### **2.2 Formação Complementar**

Em 2005 foi concluída, com quinze valores, a Parte Curricular do Mestrado em Métodos Instrumentais de Análise e Controlo de Qualidade pelo Departamento de Química da Universidade de Aveiro, cujas principais disciplinas foram: Técnicas Instrumentais de Análise; Cromatografia e Técnicas Hifenadas; Amostragem e Processamento de Amostras; Métodos Quimiométricos; Garantia da Qualidade; Seminários na área da electroquímica (Técnicas Voltamétricas de Análise e Eléctrodos Quimicamente Modificados). Deste modo, foi possível desenvolver e aprofundar conhecimentos já adquiridos, assim como novos conhecimentos, designadamente na área do controlo da qualidade, que foram fundamentais para o desempenho da actividade profissional.

Pós-Graduação em Gestão de Laboratórios pelo Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ), em 2007, com dezassete valores. As principais unidades temáticas foram: Desenvolvimento de um Laboratório; Gestão de Recursos Humanos; Liderança e Gestão de Equipas; Instalações e Equipamentos Laboratoriais; Análise Financeira; Marketing para Laboratórios; Legislação Laboral; Planeamento e Controlo da Produção; Planeamento e Controlo de Gestão; Sistemas de Gestão: NP EN ISO 9001, NP EN ISO 14001, OSHAS 18001/NP 4397; Implementação de Sistema de Gestão num Laboratório segundo as NP EN ISO/IEC 17025, ISO 15189 e NP EN ISO 9001; Auditorias a Laboratórios; Gestão de Equipamentos de Medida; Validação de Métodos e Estimativa de Incertezas. Como principais competências profissionais adquiridas com esta Pós-Graduação destacam-se os conhecimentos em áreas

complementares, tais como, a optimização de recursos humanos, materiais e financeiros afectos ao laboratório, assim como, a gestão de equipas, nomeadamente no que concerne às áreas da comunicação e motivação. Em termos técnicos, há que referir a capacidade para implementação e gestão de Sistemas de Gestão da Qualidade em Laboratório, execução, desenvolvimento, implementação e validação de métodos analíticos.

O trabalho desenvolvido ao longo de todo o percurso profissional foi sempre acompanhado de diversas formações complementares, de modo a desempenhar adequadamente as tarefas pretendidas, nas mais variadas áreas, tais como: laboratório; qualidade; auditorias; higiene e segurança; informática e participação em seminários e conferências. A descrição desta formação complementar é apresentada no Anexo I.

### **3. ACTIVIDADE PROFISSIONAL**

Neste capítulo é abordado o percurso profissional, assim como, as actividades, funções e responsabilidades desenvolvidas.

#### **3.1 Escola E.B. 2,3/S Dr<sup>a</sup> Maria Judite Serrão Andrade, Sardeal**

No período de Setembro de 1998 a Agosto de 1999 foi desenvolvida a actividade de docente leccionando as disciplinas de Ciências Físico-Químicas (9<sup>o</sup> ano) e Ciências do Ambiente (ensino recorrente).

#### **Principais actividades e responsabilidades desenvolvidas:**

- Preparação dos conteúdos programáticos a leccionar (cientificamente actualizados), elaborando os planos de aula e fazendo as adequadas provas de avaliação, nunca esquecendo que o processo de avaliação deve ser sistemático e contínuo;
- Aplicação de metodologias diferenciadas, de acordo com as características individuais de cada turma (após o diagnóstico das dificuldades sentidas pelos alunos), com o intuito de motivar os alunos para as matérias leccionadas. Sempre que possível, houve a confrontação dos temas com situações práticas, de modo a relacionar os conteúdos com o meio circundante. Deste modo, valorizou-se com frequência o espírito de observação, a iniciativa, a capacidade crítica e a curiosidade científica, procurando manter na sala de aula um clima de descontração responsável e disciplinado, favorável ao processo de ensino-aprendizagem;
- Foi proporcionada ajuda pedagógica quando se verificaram dificuldades no processo de aprendizagem, estimulando a participação de todos, principalmente dos alunos com mais dificuldade, integrando e valorizando as suas participações;
- Execução, não apenas da avaliação sumativa, mas também um grande enfoque numa avaliação essencialmente de tipo formativo, cujos resultados permitissem a selecção de outros métodos e/ou recursos para reforçar, corrigir e definir estratégias alternativas para superar as lacunas diagnosticadas. De modo a implicar os discentes no seu próprio processo de avaliação, recorreu-se à auto e heteroavaliação do seu trabalho;
- Desenvolvimento de estratégias no sentido de solucionar e ultrapassar dificuldades individuais, de modo a contribuir para o sucesso escolar, entre as quais se destacam: (1) Diferenciação dos métodos de trabalho; (2) Valorização da participação na aula; (3) Proporcionar situações de ensino individualizada; (4) Elaboração de materiais específicos para superação das dificuldades sentidas pelos alunos; (5) Articulação de alguns conteúdos com os interesses dos alunos; (6) Incentivar e valorizar o trabalho de casa. Deste modo, foi proporcionado o devido apoio no sentido dos alunos superarem as suas dificuldades, tentando ajustar o trabalho às exigências e características de cada aluno;

- Sensibilizar os alunos para a importância do conhecimento científico e cultural numa futura integração profissional, no desenvolvimento de capacidades, na descoberta de aptidões e na realização pessoal, com vista à sua motivação;
- Participação nas actividades da área-escola e outras actividades desenvolvidas no âmbito da comunidade escolar, tais como visitas de estudo, convívios escolares e viagem de finalistas.

### 3.2 CAIMA – Indústria de Celulose, S.A.



A Caima – Indústria de Celulose, S.A., é uma fábrica de pasta de papel pertencente ao grupo Altri.

A Altri é um grupo industrial português constituído em 2005, cujo *core business* é a produção de pasta e a gestão florestal. É um produtor europeu de referência no sector de pasta de papel, sendo um dos mais eficientes produtores da Europa de pasta de eucalipto branqueada. O grupo dispõe de três unidades fabris: a Caima, a Celtejo (adquirida em 2005) e a Celbi (adquirida em 2008), localizadas, respectivamente, em Constância, Vila Velha de Rodão e Figueira da Foz, e com uma capacidade instalada combinada que atinge as 910 mil toneladas. A Altri gere ainda uma área de cerca de 84 mil hectares de floresta certificada em Portugal, cuja auto-suficiência ronda os 30 %. A empresa está igualmente presente no sector de energias renováveis, a partir da cogeração de licor negro e biomassa florestal. No sentido de otimizar a gestão florestal, a Altri adquiriu 50 % da EDP Bioeléctrica, em 2005, para, em parceria com a Energias de Portugal (EDP), produzir energia eléctrica a partir de biomassa florestal. Toda a energia eléctrica de que necessita, para a sua actividade de produção de pasta e papel, é obtida através da cogeração. Este processo assenta no aproveitamento de componentes vegetais com propriedades combustíveis e que não servem para a produção de pasta e papel (lenhinas) que são queimados para produzir vapor que servirão para operar um gerador industrial.

A empresa Caima foi fundada em 1888, e a primeira fábrica foi construída junto ao rio Caima em Albergaria, perto de Aveiro, para produzir pasta crua pelo processo sulfito, usando pinho local. A produção cresceu gradualmente até 1928, quando, após sete anos de estudos e de experiências no domínio do cozimento do eucalipto pelo processo de sulfito, se decidiu substituir o pinho pelo eucalipto como matéria-prima, muito embora alguma pasta de pinho tenha sido produzida até 1945. Esta decisão baseou-se sobretudo no facto de o *Eucalyptus Globulus* se adaptar perfeitamente ao clima e solos portugueses e proporcionar um interessante rendimento, apesar do seu rápido crescimento. Sendo de mais fácil refinação do que o pinho, a pasta produzida utilizando o eucalipto pelo processo sulfito foi bem aceite pelos papeleiros, nomeadamente devido sua elevada brancura e limpeza, aliadas às suas notáveis propriedades de mão e opacidade. Albergaria foi uma das primeiras fábricas de sulfito construídas fora da Suécia e foi a primeira no mundo a produzir fibra de eucalipto. A produção em 1948 era de 6 000 t ano<sup>-1</sup>.

Em 1960 iniciou-se a construção da fábrica de Constância, situada num local privilegiado no âmbito do fornecimento de madeira. A Caima dispõe de auto-abastecimento da matéria-prima (madeira e biomassa) através da Altri Florestal, a empresa do grupo que gere o património florestal.

A fábrica tem vindo a ser dotada de sucessivas melhorias tecnológicas das quais se destacam:

- Mudança da base cálcio para magnésio;
- Instalação de uma nova caldeira de recuperação (1983);
- Introdução da pasta “*Totally Chlorine Free (TCF)*” (isenta de cloro e derivados) (1990);
- Instalação de um precipitador electrostático e de um recuperador de dióxido de enxofre (*scrubber*) no circuito de gases da caldeira, fechando assim o circuito da recuperação de produtos químicos (1991);
- Nova linha de formação e secagem de pasta (1998);
- Instalação de descasque de madeira e preparação da casca para queima em caldeira de biomassa, com venda de excedentes de energia à Rede Nacional (2000).

Estes, e outros melhoramentos, traduziram-se em reduções significativas nos custos directos de produção, o que permitiu manter a competitividade da empresa no mercado das pastas de papel e ao mesmo tempo, conduziram a uma redução do seu impacte ambiental.

As preocupações de carácter ambiental estiveram sempre presentes nos objectivos da empresa. No sector da celulose, a fábrica de Constância, foi pioneira em Portugal no domínio do tratamento de águas residuais.

Desde 1977, funciona no centro fabril de Constância, uma estação de tratamento aeróbio de efluentes para tratamento dos efluentes fabris e dos efluentes domésticos da vila de Constância.

Em 1992 entrou em serviço a estação de tratamento anaeróbio que é, ainda hoje, a maior unidade anaeróbia do país. O reactor anaeróbio produz gás metano equivalente ao necessário para abastecer diariamente uma população de 40 000 habitantes em gás de cidade. A energia extraída dos efluentes fabris é transformada, na fábrica, em energia eléctrica.

Em 2001, a estação de tratamento aeróbio foi remodelada com a instalação de tratamento de efluentes com recurso à tecnologia multietápica (4 etapas).

A Caima, no ano de 2002, alcançou, pela primeira vez, uma produção superior a 100 000 toneladas.

Em 2009, arrancou a instalação de produção de energia a partir de biomassa da EDP Produção – Bioeléctrica instalado no complexo industrial da Caima em Constância. Esta instalação é independente da fábrica de pasta celulósica, não tendo qualquer ligação processual com esta.

A fábrica de Constância tem, actualmente, uma capacidade de produção anual instalada de cerca de 110 000 toneladas de pasta de fibra curta branqueada pelo processo sulfito. Este tipo de pasta, tem características específicas e especiais, tornando-a, particularmente, adequada para certas aplicações papeleiras, nomeadamente, em segmentos altos de papéis do tipo *tissue* bem como em papéis de impressão e escrita, com especial incidência em papéis com marcas de água e papéis de cor. O mercado externo representa cerca de 98,43%, sendo os restantes 1,57%, comercializados no mercado interno.

A Caima encontra-se certificada pelo Sistema de Gestão da Qualidade (NP EN ISO 9001), Sistema de Gestão Ambiental (NP EN ISO 14001), Sistema de Gestão de Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho (OHSAS 18001, NP 4397). Possui também o registo de Sistema Comunitário de Ecogestão e Auditoria (EMAS).

### Descrição do Processo Industrial (ver anexo II)

Do ponto de vista elementar e de uma maneira genérica, pode dizer-se que, a madeira é constituída por: carbono (49 - 50 %), oxigénio (43 - 45 %), hidrogénio (6 %) azoto e inorgânicos (0.1 - 1 %). Além destes elementos, encontram-se pequenas quantidades de cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (Mg) e outros, constituindo as substâncias minerais existentes na madeira (Pettersen, 1984; Klock et al., 2005).

Quando se fala em componentes químicos da madeira, deve ser feita uma distinção entre dois grandes grupos: os componentes estruturais e os componentes não estruturais ou extractivos. O primeiro grupo engloba os compostos macromoleculares, a celulose, polioses (hemicelulose) e lenhina. Do segundo grupo, fazem parte os compostos de massa molecular pequena, extractivos e inorgânicos (Fengel e Wegener, 1984; Sjöström, 1993; Pereira et al., 2003). Os primeiros estão presentes em todas as espécies de madeira, e são os mais importantes para a indústria da celulose, enquanto os segundos, variam com a espécie de madeira, tanto no tipo como na quantidade (Figura 3.1).

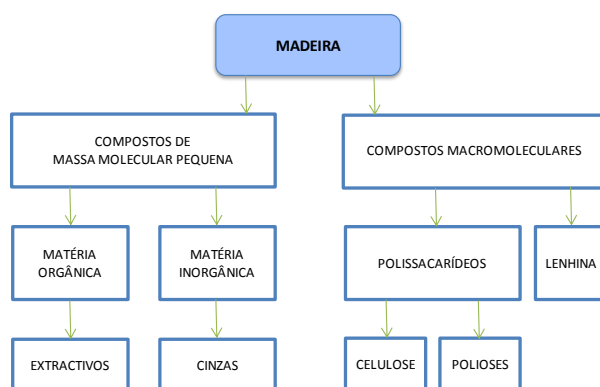
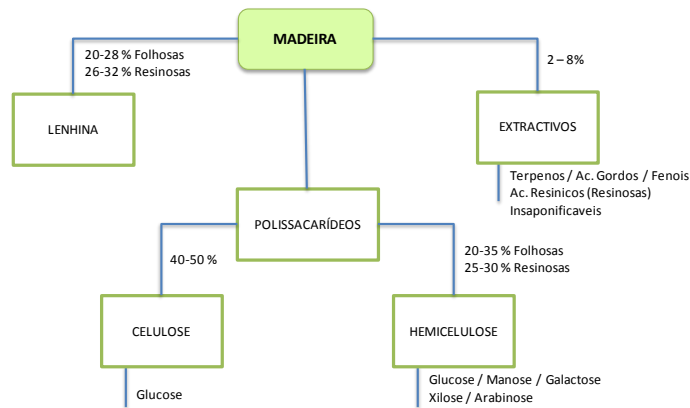


Figura 3.1 Esquema geral da composição da madeira (Adaptada de Fengel e Wegener, 1984)

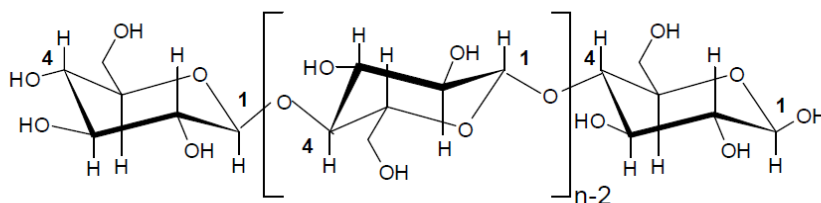
Na Figura 3.2 é apresentada a composição percentual da madeira das folhosas (*hardwoods*) e resinosa (*softwoods*), considerando os compostos orgânicos atrás referidos (Fengel e Wegener, 1984; Saka, 1990; Sjöström, 1993).



**Figura 3.2** Compostos químicos da madeira

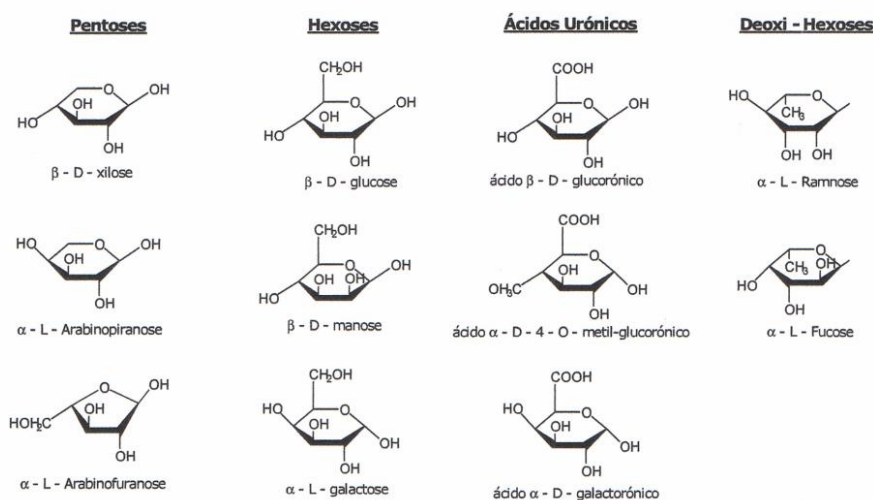
Nas fibras das plantas, a **celulose** é o composto que determina as características da fibra e permite a sua utilização na produção de papel. A celulose é um polímero linear de massa molecular elevada, constituído por unidades de  $\beta$ -D-glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) ligadas entre si, através de ligações glicosídicas  $\beta$ - $(1 \rightarrow 4)$ . Constitui, desta forma, uma estrutura em cadeia, tal como está representado na Figura 3.3. Desta ligação resulta a eliminação de uma molécula de água dos grupos hidroxilo em  $C_1$  e  $C_4$ . Da sucessiva rotação de cada unidade de glucose, resulta que a unidade repetida ao longo da cadeia de celulose é um dissacarídeo, a celobiose (Parham, 1983,; Fengel e Wegener, 1984; Krässig, 1993; Sjöström, 1993). Os grupos hidroxilo – grupos OH - da molécula de celulose tendem a formar ligações de hidrogénio com os hidroxilo de cadeias adjacentes, originando uma superestrutura, as microfibrilas, nas quais, regiões altamente ordenadas (cristalinas) alternam com regiões menos ordenadas (amorfas). As microfibrilas associam-se em fibrilas e finalmente em fibras de celulose. Como consequência da sua estrutura fibrosa e ligações de hidrogénio fortes, a celulose apresenta uma elevada resistência à tracção e é insolúvel na maioria dos solventes. As proporções das regiões ordenadas e desordenadas da celulose variam consideravelmente, dependendo da origem (Okamora, 1990; Sjöström, 1993).

A fórmula química da celulose é  $(C_6H_{12}O_6)_n$ , sendo  $n$  o número de unidades de glucose ou grau de polimerização. O valor de  $n$  varia com a origem da celulose e com o processo de produção de pasta, variando entre 7000 e 15000 unidades (Golstein, 1991).. As principais propriedades físicas e químicas da celulose são: insolubilidade em água, estrutura ordenada, grande resistência a tracção, elevado grau de brancura e boa resistência à temperatura até 120 °C.



**Figura 3.3** Estrutura molecular de uma cadeia de Celulose (Adaptado de Fengel e Wegener, 1984)

Ao contrário da celulose que é um homopolissacarídeo, a maioria das **hemiceluloses** são heteropolissacarídeos (são polioeses), constituídas por diferentes monómeros de açúcar: (1) Hexoses: glucose, manose e galactose; (2) Pentoses: xilose e arabinose, podendo, ocasionalmente, algumas delas, incluir ácidos urónicos,  $\alpha$ -L-ramnose e  $\alpha$ -L-fucose, em muita pequena quantidade (Fengel e Wegener, 1984; Pereira et al., 2003), formando várias estruturas poliméricas (**Figura 3.4**).



**Figura 3.4** Fórmulas dos hidratos de carbono que compõem as polioeses

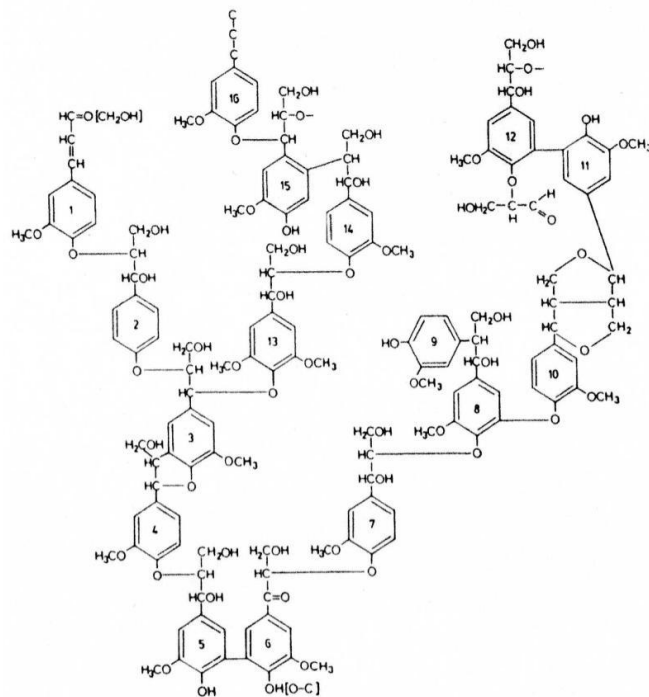
Algumas polioeses são muito ramificadas e têm um arranjo, em geral, amorfo. Apresentam baixa cristalinidade, sendo facilmente solúveis em água. O seu grau de polimerização é muito menor que o da celulose, formando cadeias constituídas por 100 a 200 unidades de açúcar (Goldstein, 1991)

A quantidade de hemiceluloses na madeira é geralmente de 20 - 35 %. Durante o tratamento químico da madeira para a produção de pasta, as quantidades, localização e estrutura das hemiceluloses mudam drasticamente.

As hemiceluloses são mais facilmente degradadas e dissolvidas que a celulose, daí a sua percentagem ser sempre inferior na pasta que na madeira original. O seu principal interesse na indústria da celulose consiste em aumentar as ligações inter-fibras melhorando as resistências mecânicas, nomeadamente a resistência à tracção e ao rebentamento e conferindo flexibilidade ao produto.

A seguir à celulose, a **lenhina** é o componente macromolecular mais abundante e importante das células vegetais (Pereira et al., 2003). A lenhina é uma substância amorfa altamente polimerizada, cuja química é extremamente complexa (**Figura 3.5**).

A estrutura primária consiste em unidades de fenilpropano ligadas umas às outras tridimensionalmente, formando polímeros de elevada massa molecular. Alguns estudos indicam existir ligações covalentes entre a lenhina e os polissacarídeos da madeira, principalmente através da arabinose, xilose e galactose (Adler, 1977; Fengel e Wegener, 1984; Sjöström, 1993). A lenhina é o elemento responsável por conferir à madeira a estrutura rígida que tem. É para a fabricação de pasta um componente a eliminar, responsável pela cor amarelada de certos papéis.



**Figura 3.5** Segmento da estrutura macromolecular da lenhina de resinosa, proposto por Adler (Adaptado de Adler, 1977; Sjöström, 1993)

Para além dos polissacarídeos e da lenhina, uma quantidade de diversas substâncias podem estar presentes nas fibras, por exemplo, ácidos resínicos, ácidos fardos, terpenos e insaponificáveis. A maioria destas substâncias são solúveis em água ou solventes orgânicos neutros e são genericamente denominados **extractivos** (Fengel e Wegener, 1984). Após o processo de cozimento muito poucos extractivos permanecem nas fibras, especialmente no cozimento alcalino.

### A. Recepção e preparação de madeira

O processo de fabrico de pasta inicia-se com a recepção, armazenamento e tratamento da principal matéria-prima, a madeira de eucalipto, que chega à fábrica na forma de rolaria. A madeira é encaminhada para o destroçador onde é transformada em estilha (aparas), sendo esta encaminhada para os digestores. A estilha a introduzir nos digestores deve ser o mais homogénea possível, já que as vantagens são elevadas no que se refere à estabilidade do cozimento, à redução da quantidade de incozidos, ao maior rendimento da madeira e às descargas de cozimento (Caima, 2012).

### B. Cozimento da madeira

#### B.1. Preparação do ácido de cozimento

O ácido de cozimento (que vai cozer a estilha) é uma solução de bissulfito de magnésio  $[Mg(HSO_3)_2]$ , resultante da reacção do dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) com uma suspensão de hidróxido de magnésio  $[Mg(OH)_2]$ . O  $SO_2$  resulta da queima de enxofre no forno e da queima de licor na caldeira de recuperação (C.2.). No forno, a combustão do enxofre ocorre de acordo com a reacção:  $[S + O_2 \rightarrow SO_2 (g)]$  que é extremamente exotérmica, havendo por isso um grande aumento de temperatura. Como existe sempre

um excesso de oxigénio (de outro modo existiria sublimação de enxofre) parte do SO<sub>2</sub> é transformado em trióxido de enxofre conforme a reacção: SO<sub>2</sub> + ½ O<sub>2</sub> → SO<sub>3</sub> (g).

A suspensão de Mg(OH)<sub>2</sub> é preparada a partir de óxido de magnésio em pó (MgO), ao qual se adiciona água quente, uma vez que a hidratação é favorecida por uma temperatura elevada [ MgO + H<sub>2</sub>O → Mg(OH)<sub>2</sub> ]. Em condições normais de funcionamento, o MgO proveniente da queima de licor na caldeira de recuperação, é recuperado no electrofiltro. Este MgO é diluído com água e aquecido com vapor, sendo posteriormente recirculado na instalação do *scrubber*, em contracorrente com os gases provenientes da caldeira de recuperação e com os provenientes da queima de enxofre que não foram absorvidos nas torres de absorção. O Mg(OH)<sub>2</sub>, em contracorrente com os gases, absorve o SO<sub>2</sub> nele contido, de acordo com a reacção:



Devido ao continuado contacto com o SO<sub>2</sub>, o sulfito de magnésio (MgSO<sub>3</sub>) é convertido em bissulfito, produzindo-se o ácido de cozimento, de acordo com a reacção:



Recuperam-se assim, produtos químicos (SO<sub>2</sub> e MgO) de valor, que de outro modo, sairiam pela chaminé, produzindo poluição atmosférica. Usa-se apenas uma pequena parte de suspensão de Mg(OH)<sub>2</sub> complementar, para compensar as perdas no processo (Caima, 2012).

## **B.2. Digestores, Depuração e Lavagem**

A etapa dos digestores tem por finalidade dissolver a lenhina existente na madeira, permitindo assim a separação da matéria fibrosa (celulose) sem a degradar.

A Caima utiliza um processo de cozimento de ácido controlado automaticamente. Para o efeito, é efectuado o “cozimento” da madeira cortada em pequenos pedaços (estilha), em ácido bissulfito, a temperaturas e pressão elevadas. Neste processo as fibras da madeira são separadas da lenhina, obtendo-se uma fase sólida (pasta de celulose), passando a lenhina com a reacção de deslenhificação para a fase líquida (licor resultante da reacção do ácido com a lenhina). O licor resultante é posteriormente concentrado (C.1.) e constitui um combustível utilizado na central térmica.

A fase seguinte da produção de pasta consiste em fazer passar a pasta por um processo de lavagem (lavador horizontal), onde se separa a fibra celulósica dos restantes elementos, utilizando água (Caima, 2012).

## **B.3. Branqueamento**

A pasta lavada, contendo celulose e alguma lenhina residual, é branqueada em dois estágios, recorrendo unicamente a agentes isentos de cloro: oxigénio (O<sub>2</sub>), peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e hidróxido de sódio (NaOH). A sequência utilizada no branqueamento é a TCF (Caima, 2012).

#### **B.4. Depuração, Secagem, Formação e Corte da Folha, Embalagem e Expedição**

Depois de branqueada, a pasta é depurada nos hircociclones, a qual é efectuada por diferença de densidades. A pasta é diluída e alimentada ao formador do tipo dupla tela, onde se inicia a formação da folha e a drenagem de água. De seguida existem três prensas com feltros, onde por acção puramente mecânica, a folha atinge uma secura superior a 50%. A etapa seguinte, é a secagem onde se processa a secagem final da folha, com recurso a vapor (formação da folha). Seguidamente, a folha é cortada e constituída em fardos que são pesados e embalados. Estes são armazenados no armazém de pasta para posterior expedição (Caima, 2012).

#### **C. Recuperação de Químicos e Energia**

##### **C.1. Evaporação**

Na evaporação, o licor proveniente da lavagem de pasta é concentrado passando de 14.3% para cerca de 53.7% de sólidos, de modo a poder ser possível a sua queima na caldeira de recuperação e consequente recuperação de energia e dos químicos nele contidos (MgO e SO<sub>2</sub>).

##### **C.2. Caldeira de Recuperação**

O licor grosso do tanque de armazenamento é queimado na caldeira de recuperação, produzindo energia térmica e eléctrica.

A queima de licor concentrado, na caldeira de recuperação, para além de produzir calor permite a recuperação dos químicos processuais – enxofre sob a forma de SO<sub>2</sub> e o MgO. O SO<sub>2</sub> é recuperado no *scrubber* de absorção da caldeira por reacção com Mg(OH)<sub>2</sub> originando o ácido de cozimento.

##### **C.3. Caldeira de Biomassa**

A biomassa (casca, rejeitados da crivagem e biomassa do exterior) proveniente do Parque de Madeiras e da Depuração, e o biogás proveniente do reactor anaeróbio da Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), são queimados na Caldeira de Biomassa (Caima, 2012).

#### **D. Tratamento de Efluentes**

O tratamento do efluente fabril consiste num tratamento anaeróbio e num tratamento aeróbio.

Os condensados limpos da evaporação são sujeitos a um tratamento anaeróbio. Os efluentes com fibras passam, primeiramente, por uma unidade de recuperação de fibras (as fibras da lavagem, branqueamento e secagem são recuperadas para o processo) e após esta etapa de tratamento primário, são alimentados ao tratamento aeróbio com os restantes efluentes (Caima, 2012).

##### **D.1. Tratamento Anaeróbio**

O tratamento anaeróbio começa com a pré-neutralização do condensado limpo, proveniente da evaporação (natureza ácida), com a lama do fundo do reactor anaeróbio e com a adição de nutrientes (azoto, fósforo e micronutrientes). Depois da neutralização com cal, o condensado é bombeado para o

reactor anaeróbio onde é convertido em biogás pela cultura de microorganismos. O biogás é transferido para a caldeira de biomassa e é queimado juntamente com a casca e os nós. O efluente do reactor passa para o decantador, para separação das lamas, e seguidamente é enviado para a estação de tratamento aeróbio. As lamas são recirculadas, na sua maior parte, ao digestor (Caima, 2012).

#### **D.5. Tratamento Aeróbio**

Funciona com o processo tecnológico Multi-Bio, o qual consiste basicamente num sistema biológico multi-etápico (4 etapas), sendo constituídos por dois reactores (um circular e um rectangular)

O primeiro reactor é constituído por três compartimentos distintos. Os dois primeiros são do tipo *Moving Bed Biofilm Reactor* (MBBR), sendo por isso providos de peças de enchimento de plástico onde se promove o crescimento da biomassa (desenvolvimento de bactérias). O principal objectivo destas duas etapas é atingir uma elevada redução de Carência Química de Oxigénio (CQO)/ Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO<sub>5</sub>) dissolvidos e também a redução de alguns compostos tóxicos no efluente. No terceiro compartimento que funciona como um selector de lamas activadas é feita a recirculação de lamas. Estas lamas são ricas em microorganismos maiores que reduzem as bactérias e absorvem também pequenas partículas do efluente. O principal objectivo desta fase é continuar a reduzir o CQO/CBO<sub>5</sub> e também reduzir a quantidade de lamas.

No segundo reactor (tanque rectangular) a principal actividade é continuar a reduzir as lamas produzidas e melhorar as características de sedimentação. O efluente misturado com as lamas biológicas sai por over-flow deste reactor, para serem posteriormente clarificadas, dando-se a separação da água depurada e do floco biológico em dois decantadores cilindro-cónicos.

As lamas decantadas são extraídas em contínuo dos decantadores (através de um tanque subterrâneo) e são recirculadas para o terceiro compartimento do reactor circular e/ou para o reactor rectangular, e/ou enviadas para um espessador, se forem em excesso. Uma vez que a lama em excesso tem uma quantidade considerável de água, efectua-se uma operação de desidratação, de modo a reduzir ao máximo o seu volume. As lamas espessadas são enviadas para desidratar num filtro de prensa, as quais são posteriormente valorizadas para fins agrícolas (Ferreira et al., 2001; Caima, 2012).

#### **SERVIÇO DE LABORATÓRIO**

Todas as actividades desenvolvidas na Caima- Indústria de Celulose foram no Departamento de Desenvolvimento, Qualidade, Ambiente e Segurança, com maior incidência no Serviço de laboratório.

O Serviço de Laboratório é um processo transversal a toda a unidade fabril uma vez que compreende áreas de actividades no controlo da qualidade do produto final, controlo químico e analítico do processo, análises de águas residuais do processo e controlo e inspecção da recepção de matérias primas e subsidiárias da fábrica. Em todas as secções da fábrica, o Laboratório é o responsável pelo plano de monitorização, inspecção e ensaio.

Colabora também com a área da Qualidade, Ambiente e Segurança nas actividades dos Sistemas de Gestão implementados na fábrica, que são inerentes ao Laboratório.

O Laboratório está integrado na Caima - Indústria de Celulose, S.A. e depende do Departamento de Desenvolvimento, Qualidade, Ambiente e Segurança, que por sua vez depende directamente do Director Fabril. O Laboratório não está sujeito a conflitos de interesse provenientes das áreas de Produção, Comercial ou Financeira que afectem a independência, a confidencialidade e a competência técnica ou ponham em causa o cumprimento da norma NP EN ISO/IEC 17025.

Uma vez que foram desempenhadas diversas funções e responsabilidades durante o percurso profissional na Caima, este será abordado de um modo temporal tendo em atenção os âmbitos de trabalho e actividades exercidas.

**Data:** Setembro 1999 a Dezembro de 2000

Foram desenvolvidas actividades ,como contratada a termo certo, na área do laboratório e projectos de investigação.

#### **Principais actividades e responsabilidades:**

- Execução de técnicas de análise de pastas e papéis, bem como de águas e efluentes líquidos;
- Elaboração, desenvolvimento, optimização e validação de técnicas de análise de espectrofotometria de absorção molecular tais como de ferro (Fe), sílica (Si) e cobre (Cu) em águas da central térmica;
- Desenvolvimento de projectos de investigação na área do tratamento de efluentes líquidos da indústria da celulose. Co-responsável pela gestão dos projectos, incluindo a coordenação de actividades, o progresso dos trabalhos, a gestão financeira e dos recursos humanos, além da parte técnica, correspondente à caracterização dos efluentes, sistemas de aplicação e instalações piloto. Este projectos foram desenvolvidos em consórcio com outras entidades, sendo sempre a Caima a entidade proponente do projecto.

### **3.2.1 DESENVOLVIMENTO DE PROJECTOS**

#### **Biodescoloração de Efluentes da Indústria da Pasta e Papel**

O principal objectivo deste projecto foi o desenvolvimento de um processo tecnológico e economicamente viável de tratamento biológico, para melhorar o tratamento de efluentes das indústrias da pasta de papel, nomeadamente, descolorar o efluente da Caima, contribuindo para um melhor meio ambiente e bem estar das populações vizinhas, bem como, beneficiar a competitividade da indústria da celulose. A diminuição do impacto dos efluentes provenientes do processo de fabrico da pasta e do papel é muito importante pois, de um modo geral, apresentam uma intensa coloração e uma elevada carga orgânica. A cor característica destes efluentes é essencialmente devida à presença de compostos derivados de lenhina (Deshpande e Eriksson, 1984; Eriksson, 1984), os quais são maioritariamente provenientes dos processos de polpagem, branqueamento e de recuperação dos

químicos. Os trabalhos realizados neste projecto focaram, essencialmente, o desenvolvimento de um biotratamento para a remoção ou diminuição de cor destes efluentes.

O processo baseou-se na utilização de fungos com elevado potencial para remover a cor destes efluentes e degradar compostos quinóides derivados da lenhina (Eriksson, 1985; Almeida-Vara, 1995; Feijoo et al, 1995; Raghukumar et al, 1996). Foram seleccionados os fungos mais apropriados de entre os utilizados em estudos de degradação de lenhina (tarefa executada por uma das entidades associadas) e seus derivados, e aplicados ao efluente da estação de tratamento da Caima. Seguidamente, foram optimizadas as condições de actividade e produção dos fungos seleccionados (pH, temperatura, idade e concentração do inóculo, nutrientes, interacções e sobrevivência no sistema de tratamento), assim como o estudo de “*scale-up*” com vista à produção de biomassa activa (encontrou-se o melhor suporte para imobilização e crescimento da biomassa). Estas tarefas foram desenvolvidas por uma das entidades associadas ao projecto. Posteriormente, foi construído um protótipo para testes a uma escala piloto, com a finalidade de demonstrar a eficiência do processo e obter os dados necessários ao correcto *design* final do processo e à sua avaliação económica. Durante o processo foram controlados os efeitos deste tratamento nos parâmetros ambientais estipulados em termos de legislação e estudos ecotoxicológicos. A Caima foi responsável pela caracterização química [pH, condutividade, temperatura, cor, CQO, CBO<sub>5</sub>, sólidos suspensos totais (SST), azoto Kjeldhal, azoto amoniacal, nitrato, nitrito, fósforo total, acidez, manganês, ferro, sulfato e sulfito]. O sistema demonstrou uma boa capacidade de funcionamento, sendo, no entanto, necessário aprofundar os estudos com vista ao seu dimensionamento óptimo e exploração.

#### **Tratamento de Efluentes da Indústria de Celulose por Ressonância Electromagnética**

O principal objectivo deste projecto foi a instalação de um protótipo utilizando um processo de ressonância electromagnética (REM) para tratamento de efluentes da indústria de celulose sem recurso a reagentes químicos, com a finalidade de diminuir as incidências ambientais no meio envolvente. Por exemplo, os efluentes provenientes do processo de fabrico de pasta apresentam uma coloração intensa, a qual é difícil de remover pelos processos de tratamento biológicos correntes. Investigação e desenvolvimento tecnológico para adaptar o processo de REM ao ciclo industrial de modo a torná-lo limpo, sob o ponto de vista tecnológico, e conseguir aumentos de eficácia da tecnologia a estudar.

O fundamento da REM consiste na aplicação de campos electromagnéticos aos efluentes. O rendimento máximo de tratamento é alcançado quando a frequência das oscilações transmitidas aos efluentes iguala a frequência de vibração das partículas dissolvidas ou em suspensão, presentes no efluente. Por acção destes campos as partículas agrupam-se formando flóculos que tendem a decantar, arrastando consigo as partículas contaminantes e coloidais reduzindo assim a carga contaminante (Pedrosa et al., 2002). Esta técnica, foi, inicialmente, desenvolvida e testada numa estação laboratorial, em diversos tipos de efluentes da Caima. Os efluentes sujeitos ao tratamento por REM foram analisados, em termos de, pH, CQO, CBO<sub>5</sub>, SST e Cor, antes e após tratamento, comprovando-se deste modo a eficiência ou não deste processo. Os resultados obtidos foram bastante promissores,

verificando-se um melhoramento na qualidade do efluente após o tratamento, relativamente a todos os parâmetros analisados, salientando-se, no entanto, a elevada eficiência de remoção em termos de CQO e Cor. Estes resultados foram apresentados no Encontro Nacional da Tecnicelpa na Figueira da Foz em 2002 e publicados na forma de artigo (Pedrosa et al., 2002) na revista do congresso.

Posteriormente procedeu-se à construção de um protótipo industrial, e foram testados vários efluentes. Após conclusão do tratamento a uma escala industrial concluiu-se que a sua viabilidade técnica (problemas de corrosão, entre outros) e económica não era exequível.

### **Ensaio "JAR-TEST"**

As águas residuais normalmente apresentam cor, turbidez e sólidos suspensos, que é necessário remover. As suspensões coloidais das águas residuais consistem em partículas com carga eléctrica. O objectivo principal deste projecto foi testar determinados floculantes e coagulantes de modo a determinar as quantidades a adicionar ao efluente da Caima com vista a simular um processo pelo qual a água é "limpa" de modo a que tenhamos uma diminuição nos valores de SST, CQO e CBO<sub>5</sub>.

A coagulação e floculação têm como resultado a aglomeração dos sólidos suspensos e das partículas coloidais, criando novas partículas de maiores dimensões. Estes flocos de maior dimensão são então retirados através de um processo subsequente. A adição de certos reagentes às suspensões coloidais irá promover os processos de desestabilização e agregação, conduzindo à formação de flocos de dimensões consideráveis, permitindo assim a sua remoção por sedimentação ou filtração (Eckenfelder, 1989; Metcarf, 1991).

Os sólidos suspensos totais são partículas insolúveis na água, com velocidades de sedimentação tão reduzidas que inviabilizam a sua decantação natural ao longo do tempo. Aliado a isto, a maioria destas partículas apresenta a sua superfície carregada electricamente, proveniente da adsorção de iões presentes na água. A presença de cargas eléctricas aumenta a repulsão entre as partículas, dificultando a aglomeração e formação de agregados maiores e de mais fácil sedimentação.

O efeito do coagulante é neutralizar a carga das partículas coloidais, diminuindo a zona de influência  $\delta$  (e conseqüentemente o potencial zeta), sendo este efeito fortemente dependente da carga dos iões do coagulante. Segundo a lei de Schulze-Hardy, a precipitação de um coloide pode ser conseguida pelo ião do coagulante cuja carga é de sinal contrário à das partículas coloidais e o efeito desse ião aumenta bastante com o número de cargas que possui. Assim verifica-se que o poder de coagulação do sulfato de alumínio ou do sulfato férrico é mais de  $10^3$  vezes superior ao do cloreto de sódio (Eckenfelder, 1989; Metcarf, 1991).

O processo de coagulação consiste assim na aglutinação das partículas, para que as mesmas se tornem maiores e possam sedimentar rapidamente.

Os coagulantes mais comuns no tratamento de águas residuais são os sais trivalentes de ferro ou alumínio [ $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ ]. Estes criam grandes flocos, o que os torna adequados e muito utilizados nas operações de coagulação-floculação.

A floculação corresponde à etapa de crescimento dos flocos, após a coagulação. Durante esta etapa, a velocidade da água deve ser suficiente para promover o contacto entre os coágulos, sem ser demasiado alta e que venha a produzir a quebra destes (Eckenfelder, 1989; Metcarf, 1991).

Polímeros orgânicos, como as poliacrilamidas, são vulgarmente utilizados como floculantes para melhorar a formação de flocos (polímeros aniónicos e não-iónicos, polímeros catiónicos e policatiões).

Os ensaios “*Jar-Test*” permitiram simular o estudo de vários parâmetros, entre os quais, a determinação da quantidade de coagulante e floculante (testados vários floculantes aniónicos, catiónicos e não-iónicos) a adicionar aos efluentes, para optimização do funcionamento da estação de tratamento de águas residuais da Caima. Relacionaram-se os resultados dos SST, CQO e CBO<sub>5</sub>) obtidos nos ensaios “*Jar-Test*” com os do efluente não sujeito a tratamento, comparando as respectivas eficiências.

Como se pode observar pelo descrito anteriormente, em todos os projectos foram executados vários ensaios de análise de efluentes. De entre os vários parâmetros analisados, optou-se por apresentar o do CBO<sub>5</sub>.

#### **Apresentação de Ensaio – Carência Bioquímica de Oxigénio após 5 dias (CBO<sub>5</sub>)**

O CBO<sub>n</sub> define-se como a quantidade de oxigénio dissolvido (OD), expresso em mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, que é consumido, sob condições especificadas, pela oxidação bioquímica da matéria orgânica e/ou inorgânica em água, onde o n corresponde ao número de dias de incubação, 5 dias ou 7 dias. Neste caso, o período de incubação é de 5 dias, CBO<sub>5</sub>. Aplica-se a todos os tipos de água com CBO<sub>n</sub> entre 3 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> e 6000 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Para carência bioquímica de oxigénio superior a 6000 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, o método continua a ser aplicável, mas os erros originados pelas diluições necessárias levam a interpretar os resultados numa forma reservada (ISO 5813; ISO 5815-1).

A presença na amostra de um número significativo de substâncias influencia a determinação da carência bioquímica de oxigénio, quer pela inibição da actividade dos microorganismos, quer por um acréscimo no consumo de oxigénio. A presença de substâncias tóxicas para as bactérias aeróbias e nitrificantes inibe a actividade microbiana como é o caso, entre outras substâncias bactericidas, dos metais tóxicos, dos cianetos, dos fenóis, dos pesticidas, diminuindo parcialmente o consumo de oxigénio. Os valores extremos de pH (ácido ou alcalino), inibem a oxidação bioquímica devendo o ensaio decorrer de forma a que a amostra a analisar tenha o valor de pH compreendido entre 6,0 e 8,0. A presença de cloro livre interfere no crescimento microbiano devendo ser removido.

A presença de algas e bactérias nitrificantes conduz a elevados consumos de oxigénio. Algumas algas morrem devido ao ensaio do CBO<sub>5</sub> decorrer no escuro e são metabolizadas pelas bactérias presentes, causando uma carência de oxigénio. As bactérias nitrificantes oxidam a amónia e os compostos de azoto orgânico, em nitrito e nitrato, causando uma carência de oxigénio devida à nitrificação. A adição de alitioureia (ATU) inibirá a acção das bactérias nitrificantes. Por sua vez, as algas poderão ser removidas

pela filtração da amostra, através de um filtro de 1.6  $\mu\text{m}$ . Caso seja efectuada filtração da amostra, os valores de  $\text{CBO}_5$  assim obtidos deverão ser indicados como sendo  $\text{CBO}_5$  filtrado.

A existência na amostra a analisar de sulfuretos, sulfitos,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , ocasiona uma carência imediata de oxigénio, que se torna necessário diferenciar da verdadeira carência bioquímica de oxigénio. A presença de sulfuretos e sulfitos poderá ser eliminada fazendo passar uma corrente de azoto pela amostra acidificada a pH 3.00, durante 30 minutos. Para eliminar a presença dos iões ferro poder-se-á utilizar o método de Winkler com modificação de permanganato. Para concentrações elevadas de ferro férrico, poder-se-á adicionar fluoreto de potássio. Outra possibilidade é fazer um tratamento preliminar da amostra com uma solução de hipoclorito em meio fortemente básico.

O método consiste em neutralizar a amostra de água a analisar e diluição desta, com quantidades variáveis de água de diluição, rica em oxigénio dissolvido, contendo semente de microorganismos aeróbios, em presença ou não dum supressor da nitrificação. A amostra diluída é levada a incubar, no escuro, a uma temperatura de  $20 \pm 2$  °C, durante um período de 5 dias, em frasco completamente cheio e fechado. Determina-se a concentração de oxigénio dissolvido antes e depois do período de incubação. O  $\text{CBO}_n$  é imputada ao consumo de oxigénio dissolvido por litro de amostra, em análise.

Se a amostra não contiver, por si só, uma quantidade suficiente de microorganismos, (como resultado, por exemplo, da cloração, da temperatura elevada, do pH extremo ou da composição específica de algumas águas residuais industriais), deve utilizar-se um inóculo, ou seja, a água de diluição deve ser semeada pela adição de uma população de microorganismos ( $2 \text{ mL mL}^{-1}$ ). O inóculo utilizado é água residual, colhida à saída de um decantador secundário ou de um clarificador primário, numa estação de tratamento de águas residuais domésticas (com CQO máximo de  $300 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ). Antes de utilizar, deve-se deixar o inóculo em contacto com o ar em frasco aberto, durante 24 a 36 horas, a 20 °C. O inóculo poderá ser também adquirido comercialmente.

A água de diluição é preparada da seguinte forma: Por cada litro de água destilada ou desmineralizada, adicionar 1 mL de cada solução salina - nutrientes [solução tampão fosfato, solução de sulfato de magnésio heptahidratado, solução de cloreto de cálcio e solução de cloreto de ferro (III)]. Levar a água de diluição preparada, à temperatura de incubação ( $20 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ ). Saturar com oxigénio, pelo borbulhar suave de ar limpo livre de vapores orgânicos, durante 1 hora. O valor do oxigénio dissolvido tem de ser pelo menos de  $8 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ , após estabilização. A água não deve estar sobressaturada com oxigénio. Deixá-la repousar durante 1 hora, após ter parado a oxigenação. Esta solução deve ser utilizada apenas durante 24 horas. Valores elevados para a depleção do oxigénio estão associados à presença de vapores orgânicos solúveis na água, existentes na atmosfera do laboratório, que são absorvidos durante o arejamento da água de diluição.

No caso do ensaio efectuada na Caima, a água de diluição é inoculada com semente, adicionando  $20 \text{ mL L}^{-1}$  de inóculo. A água de diluição com semente, assim obtida, é guardada a 20 °C e preparada

imediatamente antes de usar. A depleção do oxigénio desta água após 5 dias, a 20 °C, não deve exceder 1.5 mg O<sub>2</sub>L<sup>-1</sup>. O valor obtido é o valor do ensaio em branco.

As amostras são recolhidas num frasco cheio e hermeticamente fechado, por forma a minimizar o acesso de oxigénio da atmosfera e conservadas a uma temperatura entre 0 e 4 °C. O ensaio é efectuado o mais breve possível ou até 24 horas após a recolha. Caso isto não aconteça, as amostras são congeladas.

### **Preparação das amostras**

O pH deverá situar-se entre  $6 \leq \text{pH} \leq 8$ . Caso não esteja, neutralizar a amostra com ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH), conforme necessário.

A presença de cloro livre deverá ser neutralizada, com a adição de solução de sulfito de sódio.

Nas amostras de efluentes com dióxido de enxofre e sulfureto de hidrogénio, estes têm de ser, inicialmente, removidos para a determinação do CBO<sub>5</sub>, pois consomem oxigénio. A remoção do dióxido de enxofre e sulfureto de hidrogénio é conseguida pelo ajustamento do valor de pH da amostra para cerca de 3,00, com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e fazendo passar uma corrente de azoto através da amostra acidificada, durante cerca de 30 minutos. Compostos orgânicos voláteis perdem-se neste processo, resultando valores baixos de CBO<sub>5</sub>. Verificar a carência imediata de CBO<sub>5</sub>, titulando um volume conhecido da amostra com uma solução padrão de iodo (1 mL de solução de iodo 0.01 N), corresponde a 0,08 mg O<sub>2</sub>. A carência de oxigénio imediata do ensaio final da amostra não deverá exceder 0,1 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

Levar a amostra a 20°C e agitar num frasco, parcialmente cheio, para eliminar uma possível sobressaturação com oxigénio.

Colocar um volume (de acordo com a **Tabela 3.1**) conhecido de amostra, num balão de diluição e adicionar água com semente até à marca. Agitar cuidadosamente, para evitar retenção de bolhas de ar. Se o factor de diluição for superior a 100, fazer duas ou mais diluições sucessivas.

Nas amostras de efluente da Caima, é também necessário a adição de um supressor de nitrificação, pois pretende-se determinar o consumo de oxigénio devido à decomposição da matéria orgânica, tornando-se necessário impedir o processo de nitrificação, inibindo a acção dos microorganismos responsáveis. Assim, após colocar o volume conhecido de amostra num balão de diluição, adicionar, 2 mL de solução de aliltioureia (ATU) por cada litro de amostra diluída e adicionar água com semente até à marca.

A selecção do volume de amostra é feito de acordo com a **Tabela 3.1**, e numa estimativa do CBO<sub>5</sub>, baseada em resultados de outros ensaios já efectuados, para o mesmo tipo de efluente, assim como nos resultados de CQO, sendo este cerca de 80 % do seu valor. Na prática, quando existem dúvidas, efectuem-se várias diluições (vários volumes) e no final, escolhe-se o mais correcto (de acordo com a condição i)

**Tabela 3.1** Diluições típicas para a determinação de CBO<sub>5</sub>

Intervalo esperado de CBO <sub>5</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Factor de diluição
3 a 6	Entre 1.1 e 2
4 a 12	2
10 a 30	5
20 a 60	10
40 a 120	20
100 a 300	50
200 a 600	100
400 a 1200	200
1000 a 3000	500
2000 a 6000	1000

São executados em paralelo um ensaio em branco (usando água de diluição com semente e com 2 mL de ATU. O valor não deverá exceder os 1,5 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Se tal acontecer, verificar as possíveis fontes de contaminação), assim como um ensaio de controlo do método, substituindo a amostra, por uma solução padrão de glucose e ácido glutâmico. O CBO<sub>5</sub> obtido deverá estar compreendido entre (210 ± 40) mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Se tal não acontecer, verificar a água com semente e se necessário, a técnica do analista.

#### **Determinação do oxigénio dissolvido - Método iodométrico: Procedimento de Winkler (ISO 5813)**

O método de Winkler (original ou modificado) baseia-se na oxidação em meio alcalino de Mn<sup>2+</sup> a Mn<sup>4+</sup> (o Mn<sup>4+</sup> vai oxidar o ião iodeto a iodo) pelo oxigénio dissolvido. Doseando o iodo com uma solução padrão de tiosulfato de sódio, consegue-se determinar o teor em oxigénio dissolvido na amostra. O método de Winkler original só é aplicável a águas isentas de substâncias redutoras ou oxidantes, como por exemplo, o Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, NO<sup>2-</sup> ou Cl<sub>2</sub>, entre outros.

O ião nitrito interfere no processo de doseamento do oxigénio, pois oxida o ião iodeto a iodo, a forma reduzida do nitrito N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> é oxidada a nitrito pelo oxigénio que se dissolve na amostra durante a titulação, estabelecendo-se um ciclo que conduz a resultados errados. Para eliminar esta interferência na análise utiliza-se o procedimento de Winkler modificado, que faz uso da Azida de Sódio.

Encher cuidadosamente dois frascos tipo Winkler (frascos de incubação) com a amostra a analisar, deixando transbordar ligeiramente, deixar que as bolhas de ar que aderiram às paredes dos frascos escapem e por fim, fechar os frascos tomando cuidado para evitar a retenção de bolhas de ar.

Dividir os frascos em duas séries, contendo cada uma um frasco de cada diluição, um ensaio em branco e um ensaio de controlo. Colocar uma série na estufa incubadora e deixar no escuro, durante 5 dias ± 4 h.

Proceder à determinação do teor em oxigénio dissolvido num dos frascos e guardar o outro na estufa de incubação a 20 ± 2 °C, durante 5 dias ± 4 h.

Ao frasco de Winkler cheio de amostra, adicionar 2 mL de solução alcalina de iodeto com azida de sódio e também 2 mL de sulfato de manganês. Esta adição deve ser feita um pouco abaixo das bocas dos frascos (cerca de 4 cm).

Colocar a rolha esmerilhada, evitando a retenção de bolhas. Agitar bem e deixar repousar entre 10 a 15 minutos, de modo a deixar assentar o precipitado floculento de hidróxido manganoso.

Decorrido o tempo, destapar o frasco e adicionar 3 mL de ácido sulfúrico concentrado, igualmente abaixo da boca do frasco. Agitar bem para favorecer a dissolução do precipitado e homogeneizar a solução.

Toma-se uma amostra de 200 mL, de cada frasco de Winkler, para um erlenmeyer de 1000 mL, e titula-se com tiosulfato de sódio, utilizando como indicador a solução de amido 1%. A solução passa de azul a incolor.

O volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação, indica o teor de oxigénio dissolvido, expresso em  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

Depois da incubação (após 5 dias), determinar a concentração de oxigénio dissolvido em cada diluição, no ensaio em branco e no ensaio de controlo, na série colocada na estufa incubadora.

#### Cálculos e apresentação de resultados

Determinar entre as diluições da amostra submetidas ao ensaio, aquela que satisfaz a seguinte condição:

$$30\% \leq \frac{(D_1 - D_5)}{D_1} \times 100 \leq 70\% \quad (i)$$

A carência bioquímica de oxigénio é determinada pelas expressões:

$$\text{CBO}_5 = [(D_1 - D_5) - (B_1 - B_5) \times f] \times \text{FD} \quad (1)$$

em que:

$D_1$  - Oxigénio dissolvido da amostra diluída, depois da preparação

$D_5$  - Oxigénio dissolvido da amostra, após 5 dias de incubação

$B_1$  - Oxigénio dissolvido no ensaio em branco, antes da incubação

$B_5$  - Oxigénio dissolvido na água de diluição, após a incubação

FD – Factor de diluição ( $V_{\text{total(balão)}} / V_{\text{toma}}$ )

$$f = \frac{\% \text{ de inóculo na amostra}}{\% \text{ de inóculo no branco}} \quad (2)$$

O resultado é expresso em  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ , indicando-se em índice o número referente aos dias de incubação:  **$\text{CBO}_5 = (\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1})$** .

**Data:** Janeiro 2001 a Dezembro de 2004

A partir de 2001 passou a desempenhar funções como quadro da empresa, exercendo as funções de responsável do Serviço de Laboratório. Estava à sua responsabilidade, a realização do controlo analítico (monitorização) do processo de fabrico de pasta, da central térmica, da ETAR, do parque de madeiras, e do produto final (definido no plano de inspecção e ensaio do laboratório), de modo a garantir a conformidade com as especificações, previamente, definidas. Foi também responsável e/ou co-responsável pelos seguintes projectos de implementação : (1) Sistema de Gestão da Qualidade do Laboratório segundo a Norma NP EN ISO/IEC 17025; (2) Laboratórios de zona, nas diferentes secções da fábrica; (3) Novo sistema de controlo de qualidade do produto final (Forté).

Durante este período, as principais actividades desenvolvidas foram:

- Elaboração e planificação das actividades laboratoriais, promovendo a plena utilização dos meios técnicos e humanos sob a sua responsabilidade;
- Coordenação de uma equipa de nove colaboradores (analistas);
- Análise e validação das matérias aprovoadas (matérias primas para o processo de fabrico);
- Elaboração e cumprimento do plano de inspecção e ensaio do laboratório;
- Coordenação e controlo das actividades laboratoriais, no cumprimento das instruções e normas em vigor, nos domínios dos programas de controlo, das técnicas de amostragem, análise e ensaio, dos padrões de qualidade, eficiência, segurança e ambiente;
- Coordenação, avaliação e qualificação do pessoal, sob sua responsabilidade, detectando as suas necessidades de formação;
- Formar, treinar e orientar os recursos humanos sob as suas ordens;
- Análise, controlo e validação dos trabalhos laboratoriais realizados de forma a minimizar os níveis de não conformidade nos serviços prestados e também assegurar a respectiva informação;
- Elaboração, planificação, desenvolvimento e validação de métodos de ensaios e responsável pela execução dos mesmos;
- Elaboração, planificação e cumprimento do plano de calibração dos Dispositivos de Monitorização e Medida (DMM), sendo também responsável pela definição dos critérios de aceitação e validação dos respectivos certificados de calibração;
- Colaboração na elaboração e execução do orçamento anual do laboratório;
- Gestão das compras técnicas (reagentes, materiais, equipamentos, calibrações e análises ao exterior);
- Colaboração nos projectos de investigação;
- Assegurar a análise e tratamento das reclamações dos clientes, em conjunto com o Responsável do Departamento;
- Elaboração dos Procedimentos do Sistema de Gestão de Qualidade do Laboratório, nomeadamente o Manual da Qualidade, Procedimentos de Gestão da Qualidade do Laboratório e toda a restante documentação de suporte ao referido Sistema;

- Responsável pela participação nos Ensaios Interlaboratoriais (EIL), a nível nacional e internacional;
- Elaboração do estudo e cálculo de incertezas dos ensaios a serem acreditados;
- Gestão do projecto de implementação dos laboratórios de zona, desde instalações, recursos materiais (selecção, compra e implementação de equipamentos), definição do plano de inspecção e ensaio, elaboração dos métodos de ensaio, formação dos recursos humanos com vista à sua qualificação de aptidão nos diferentes métodos de ensaios, utilizados na respectiva secção;
- Gestão do projecto forté, no laboratório de controlo de qualidade do produto final (pasta de celulose), definição dos critérios de validação da qualidade do produto final, colaboração no desenvolvimento do sistema informático, elaboração dos procedimentos de amostragem e classificação da pasta, do sistema informático e das técnicas de análise, formação dos analistas responsáveis pela execução das análises;
- Participação nos processos do Sistema de Gestão da Qualidade, Sistema de Gestão Ambiental, Sistema de Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho e no EMAS;
- Formador interno na área da química e da qualidade;
- Membro da bolsa de auditores internos (qualidade e ambiente) da Caima;
- Orientadora de estagiários de licenciaturas na área da química;
- Integrada numa equipa de prevenção da fábrica, como responsável pela ETAR (1 semana/mês).

**Data:** Janeiro 2005 a Janeiro de 2010

Após a implementação dos projectos acima referidos e da Acreditação do Laboratório da Caima (L0350), passou a desempenhar também as funções de Gestor do Sistema de Gestão do Laboratório e Responsável pelo Controlo da Qualidade do Produto Final , tendo como principais actividades, além das anteriormente descritas:

- Elaboração, coordenação e validação do Plano de Controlo da Qualidade do Laboratório, assegurando também a sua implementação;
- Garantir a manutenção do Sistema de Gestão do Laboratório;
- Colaborar com o Responsável do Departamento na definição dos principais objectivos e metas e respectivos programas, assim como o seu cumprimento;
- Garantir o cumprimento dos Objectivos da Qualidade e a aplicação da Política da Qualidade do Laboratório;
- Elaboração, planificação e coordenação do Plano de Auditorias internas do Laboratório;
- Preparação e condução da revisão anual pela gestão, do Sistema de Gestão da Qualidade do Laboratório e respectiva documentação;
- Implementação dos processos de melhoria no Laboratório;
- Auditor interno do Sistema da Qualidade do Laboratório;
- Cooperação com as Universidades, Institutos e Associações, em conjunto com o Responsável do Departamento, nas actividades de investigação e desenvolvimento;

- Responsável pela validação do produto final (pasta);
- Responsável pela gestão de recursos materiais, documentação técnica, controlo e validação de resultados dos laboratórios de zona.

### **3.2.2 Sistema de Gestão do Laboratório segundo a Norma NP EN ISO/IEC 17025**

#### **Porquê acreditar um Laboratório?**

A Gestão da Qualidade assenta em oito princípios fundamentais, cujos objectivos são: estabelecer uma base sólida para facilitar a definição de objectivos da Qualidade, potenciar a sua utilização como elementos fundamentais para a melhoria do desempenho das organizações e promover uma aproximação e alinhamento dos referenciais normativos com a maioria dos modelos de excelência e de qualidade total. Estes oito princípios são:

- Focalização no cliente;
- Liderança;
- Envolvimento das pessoas;
- Abordagem por processos;
- Abordagem da gestão como um sistema;
- Melhoria contínua
- Abordagem à tomada de decisões baseada em factos;
- Relações mutuamente benéficas com fornecedores.

A Norma NP ISO 17025 inclui todos os requisitos que os laboratórios de ensaio e calibração têm que satisfazer, para demonstrarem que gerem um sistema de qualidade, que são tecnicamente competentes e que são capazes de produzir resultados tecnicamente válidos. A secção 4 especifica os requisitos para uma boa gestão, conforme as Normas ISO 9001, para o âmbito dos serviços de ensaio e calibração. A secção 5 define os requisitos de competência técnica para o tipo de ensaios e/ou calibrações, incluindo amostragem, realizadas pelo laboratório. Abrange os ensaios realizados segundo métodos normalizados e métodos não normalizados.

A realização de ensaios e outras actividades laboratoriais assumem um carácter fundamental, não só para o controlo da qualidade dos bens e serviços como, principalmente, para garantir a qualidade de vida dos cidadãos (por exemplo, a preservação do ambiente e segurança, assim como as trocas comerciais). Neste contexto, a sua credibilidade é essencial, tornando-se num importante factor de competitividade.

A acreditação é pois uma atitude indispensável para afirmar a credibilidade dos laboratórios de ensaios e de calibração ou de qualquer outra actividade laboratorial, no nosso país e no exterior (Duarte, 2002; Garopa, 2002; Ventura, 2002).

### **Actividade Laboratorial**

A qualidade de vida dos cidadãos é um padrão comparativo nas sociedades mais desenvolvidas, onde a qualidade dos produtos e dos serviços, a segurança e a protecção ambiental, sempre aliados a uma constante evolução tecnológica, são factores que se procuram incessantemente melhorar. É esta procura permanente que provoca um desenvolvimento cada vez maior da nossa sociedade.

As grandes transformações económicas e sociais que tiveram lugar a nível europeu, e até mundial, nos últimos anos, nomeadamente o esvanecer das fronteiras físicas entre as nações, o incremento das novas tecnologias de comunicação e informação e, de uma forma geral, a globalização do comércio mundial, tornaram o papel dos laboratórios cada vez mais relevante, tanto a nível económico como a nível social.

A competência é uma necessidade cada vez maior, tanto para as empresas como para os laboratórios, particularmente numa época em que a internacionalização, já para não falar da globalização das economias, assume uma importância determinante na competitividade das organizações.

Tal como as empresas, também os laboratórios têm um produto (o resultado do ensaio ou da calibração) e visam a satisfação do cliente, entendendo-se esta como a confiança adquirida face à garantia dos resultados obtidos e ao conhecimento do controlo da qualidade que o laboratório (fornecedor) oferece. Garantia que é dada pela acreditação, seja de um laboratório de ensaios ou de calibração.

Um laboratório que certifique o seu sistema de gestão da qualidade de acordo com o referencial normativo da série ISO 9000 está a garantir que tem uma determinada organização, mas não garante, nem o poderia fazer com base nestas normas, que tem competência técnica para fazer aqueles ensaios.

A competência técnica dos laboratórios é aferida por uma série de requisitos compreendidos nas normas relativas à acreditação, que definem com rigor qual o método de ensaio, o desempenho com que esse método é executado e o controlo da qualidade a que é sujeito. Por outras palavras, as normas de acreditação sujeitam o “produto ensaio” a um controlo de qualidade exaustivo, assente numa verificação criteriosa e construindo um processo de rastreabilidade que garante, a qualquer momento, o refazer de todo o processo. Por outro lado, os requisitos das normas de acreditação já incluem os principais requisitos das normas relativas à certificação, principalmente a NP EN ISO/IEC 17025 (Almeida Jr., 2002; Duarte, 2002; Ganopa, 2002; Lopes, 2002).

### **Importância da Acreditação do Laboratório**

A acreditação do laboratório consiste num processo de qualificação para a realização de um conjunto de ensaios ou calibração específicos, implicando a avaliação da sua competência técnica e verificação da sua conformidade com os critérios internacionalmente estabelecidos na norma de referência, NP EN ISO/IEC 17025.

A acreditação confere aos laboratórios um nível de qualificação que assegura a qualidade dos resultados e induz confiança aos seus clientes.

Embora a acreditação seja, por natureza, um processo voluntário, a sua função como mecanismo de qualificação e credibilidade foi reconhecida pela Comissão Europeia tendo sido aprovadas Directivas Europeias em que é feita menção ao recurso, por vezes, obrigatório a laboratórios acreditados, com o intuito de prevenir os danos de ensaios duvidosos sobre a sociedade, nomeadamente na segurança dos cidadãos.

Cabe à direcção do laboratório a decisão pela sua concretização e não sendo nunca uma imposição regulamentar directa, poder-se-á tornar “obrigatória” quer seja em consequência de orientações legislativas, quer seja, como forma de combate, “exclusão”, por exemplo, as empresas certificadas deverão recorrer preferencialmente a laboratórios de análise e calibração acreditados. Além disso, a competitividade das empresas portuguesas e a sua capacidade de afirmação no mercado nacional e internacional estão, cada vez mais, relacionadas com as características intrínsecas aos bens que produzem, aos serviços que prestam, como os inovam e à forma como os comercializam. Deste modo, a acreditação é uma premissa fundamental para actuar num mercado fortemente concorrencial.

Ao recorrer a um laboratório acreditado, a acreditação confere à empresa a garantia de que os ensaios e/ou calibrações efectuados, necessários à certificação do seu produto, são realizados de forma íntegra, competente, objectiva e eficiente, contribuindo para uma poupança considerável de tempo e, sobretudo, defendendo-a dos custos de insatisfação dos consumidores, que poderão atingir irremediavelmente o seu prestígio e imagem (Capelas, 2002; Cortez, 2002).

### **Vantagens Globais da Acreditação**

Qualquer laboratório que pretenda trabalhar no segmento de mercado constituído pelas empresas certificadas, a sua acreditação é fundamental. Se o laboratório se posiciona no mercado europeu e mundial, se os clientes são empresas globais ou de sectores mais exigentes, ou se o laboratório intervém em questões legais, então não haverá alternativa: a acreditação será cada vez mais importante. Existe outra circunstância que recomenda a acreditação. A norma ISO 9001:2008 de certificação de empresas traduz um novo patamar de exigência, correspondendo a uma maior preocupação com a eficácia da gestão da qualidade relativamente à prevalência anterior dos aspectos mais formais. Pode-se recorrer a laboratórios não acreditados, desde que a confiança possa ser demonstrada. E isso, provavelmente, será mais difícil e caro do que recorrer a um laboratório acreditado. Pois, que outra forma haverá de verificar a competência técnica e assegurar a rastreabilidade, que não seja através de uma auditoria técnica?

A acreditação tem vindo a assumir uma importância crescente por três razões principais:

- É considerada um instrumento fundamental para o funcionamento do Mercado Único Europeu, na componente da avaliação da conformidade de produtos com especificações de segurança e de qualidade, papel que se tem alargado, lenta, mas seguramente, de modo a abranger o processo de liberalização do comércio mundial em curso;
- Porque passou a ser adoptada a nível mundial como instrumento de validação em muitas outras áreas da avaliação da conformidade;

- É um factor diferenciador no mercado global, uma vez que o factor que mais contribui para a recusa dos produtos pelos mercados de destino é, justamente, a falta de confiança nos resultados de avaliação da respectiva conformidade, por falta de conhecimento relativamente à competência dos laboratórios que emitiram tais resultados (Capelas, 2002; Cortez, 2002; Gonçalo et al., 2002; Vasconcelos, 2002).

O recurso a laboratório acreditado por uma entidade certificada apresenta várias vantagens, nomeadamente:

- Capacidade técnica e de resposta: a garantia de que o laboratório dispõe de um quadro técnico altamente qualificado e competente, instalações e equipamentos adequados aos ensaios acreditados; usa métodos normalizados e/ou devidamente validados; tem um sistema implementado de controlo da qualidade e validação técnica dos resultados;
- Em termos organizacionais: a garantia de que o laboratório implementou e mantém um sistema de qualidade reconhecido, proporcionando assistência permanente e tratamento efectivo de eventuais reclamações;
- Em termos éticos: a garantia de possuir identidade legal, actuação imparcial e respeito pela confidencialidade dos resultados e segurança das práticas;
- Maior qualidade do produto final;
- Maior confiança dada ao cliente quando da prestação de serviços;
- Confiança na conformidade dos produtos, assegurando ao cliente a qualidade dos seus produtos de acordo com normas europeias ou internacionais;
- Cumprimento de especificações de contratos comerciais (cadernos de encargos) em condições standardizadas e normalizadas (Gonçalo et al., 2002; Afonso, 2002).

#### **Benefícios Internos e Externos da Acreditação**

Como benefícios internos da acreditação para o laboratório, identificam-se os seguintes:

- Melhoria da organização interna, através da definição e implementação de procedimentos;
- Racionalização e optimização de processos e recursos;
- Melhoria na rastreabilidade das acções empreendidas;
- Maior facilidade na detecção e correcção de erros;
- Definição das responsabilidades de cada elemento e criação de sistemas de avaliação das performances técnicas do pessoal;
- Valorização individual pela formação proporcionada e conhecimentos adquiridos;
- Necessidade de melhoria contínua do trabalho.

Os principais benefícios externos da acreditação (imagem do laboratório) são:

- Evidenciar de forma credível a competência e a qualidade do trabalho;
- Intercomparação de resultados com outros laboratórios;

- Aumento da aceitação dos resultados obtidos;
- Diferenciação em relação a laboratórios não acreditados;
- Melhoria da imagem do laboratório junto do cliente;
- Aumento da competitividade do laboratório (Afonso, 2002).

### **Viabilidade Económica da Acreditação**

Os laboratórios desempenham um papel relevante, quer nos ensaios, avaliando as características ou conformidade dos produtos, quer na metrologia, assegurando o rigor das medições e o controlo dos padrões. A actividade laboratorial exige conhecimento, capacidade e experiência e é também um dos pilares na investigação e no desenvolvimento de produtos e processos, no seu controlo e na sua comercialização.

Contudo, exige-se hoje em dia que, além de serem entidades com competência, o evidenciem e serem reconhecidas perante terceiros, sejam também unidades economicamente viáveis, com postura empresarial e centradas no cliente. Num contexto globalizante e concorrencial, de crescente abertura dos espaços económicos, os laboratórios na sua globalidade enfrentam os desafios da produtividade, da rentabilidade e da competitividade, como qualquer empresa. E também, como qualquer empresa que está no mercado e quer servir os seus clientes, para além de obterem e/ou consolidarem a acreditação, terão que se adaptar permanentemente aos desafios tecnológicos e normativos internacionais e ainda valorizar junto dos seus mercados actuais e potenciais, nacionais ou internacionais, a sua competência técnica e a garantia da qualidade dos seus serviços.

A acreditação é um factor económico importante para os laboratórios, atendendo aos custos e aos esforços que implica e como qualquer entidade que busca a rentabilidade, os custos e os meios necessários a que os laboratórios terão de fazer face e recorrer para adquirir ou manter a acreditação, são um factor a ter em atenção, pelo que a relação custo/benefício deve ser equilibrada.

Apesar do evidente esforço de actualização exigido e que implica investimentos constantes em meios técnicos, materiais e humanos, só a observação de um rigoroso processo de acreditação e de avaliação contínua dos laboratórios permitirá assegurar a credibilidade dos testes e ensaios efectuados, o crescente recurso a estas entidades e a confiança dos seus clientes - os empresários.

Assim, uma das soluções para garantir a sustentabilidade dos laboratórios acreditados poderá passar pela implementação de uma estratégia empresarial que inclua uma crescente aposta no marketing, dando a conhecer a sua actividade e sensibilizando o mercado sobre as vantagens em recorrer aos seus serviços.

A acreditação precisa de ser cuidada como uma marca que é. Precisa de ser divulgada nas vantagens que tem, de serem divulgados os laboratórios acreditados (Duarte, 2002; Ganopa, 2002; Guedelha, 2002; Matos, 2002; Monteiro, 2002; Vasconcelos, 2002).

A Direcção da Caima decidiu que, como a empresa exportadora da quase totalidade do seu produto, um dos objectivos da empresa seria a Acreditação do Laboratório, responsabilizando a Responsável de Serviço do Laboratório pela sua implementação, sem recurso a qualquer empresa de consultoria.

### **Sistema de Gestão do Laboratório da Caima**

No Laboratório da Caima foi implementado um Sistema de Gestão (acreditação) definido de forma a que sejam cumpridos os requisitos especificados na norma NP EN ISO/IEC 17025- Requisitos gerais de competência para laboratórios de ensaio e calibração, no documento OGC001- Guia para a aplicação da NP EN ISO/IEC 17025, no OGC002 – Guia para a acreditação de laboratórios químicos, e outros documentos de referência, baseando-se na melhoria contínua do laboratório. Permitirá, assim, garantir a confiança na qualidade dos resultados obtidos e cujas linhas orientadoras foram definidas na sua Política da Qualidade.

A responsabilidade e conseqüente envolvimento na Política da Qualidade foram assumidos ao mais alto nível pela Direcção da Caima.

O Sistema de Gestão da Qualidade do Laboratório (SGQL) visa a permanente satisfação dos clientes, dos colaboradores e de todas as partes interessadas.

### **Norma NP EN ISO/IEC 17025**

Os laboratórios acreditados têm de cumprir um conjunto de requisitos de natureza organizacional similares aos exigidos às empresas certificadas (ISO 9000) e ainda um conjunto de requisitos técnicos, o qual dê garantias quanto à qualidade dos seus resultados e medições efectuadas no âmbito da acreditação. Esta norma engloba ambos, como anteriormente referido. A NP EN ISO/IEC 17025 engloba, assim, dois tipos de requisitos: os de gestão e os técnicos.

Os Requisitos de Gestão são: Organização, Sistema da Qualidade, Controlo dos documentos, Análises de consultas, propostas e contratos, Subcontratação de ensaios e calibrações, Aquisição de produtos e serviços, Serviço ao cliente, Reclamações, Controlo de trabalho de ensaio e/ou calibrações não conforme, Melhoria, Acções correctivas, Acções preventivas, Controlo de registos, Auditorias internas e Revisão pela gestão.

Os Requisitos Técnicos: Generalidades, Pessoal, Instalações e Condições ambientais, Métodos de ensaio e calibração e validação dos métodos, Equipamento, Rastreabilidade das medições, Amostragem, Manuseamento dos itens a ensaiar ou calibrar, Garantia da qualidade dos resultados de ensaios e de calibrações e Apresentação de resultados.

No processo de acreditação levado a cabo o envolvimento da gestão de topo foi de extrema importância. Esta assumiu o compromisso de desenvolver e implementar um SGQL através de acções de melhoria contínua. Este compromisso evidenciou-se por: definição e divulgação da Política da Qualidade; assegurar o estabelecimento de objectivos da qualidade; promover e acompanhar as revisões pela gestão; assegurar a disponibilidade de recursos. Estes recursos incluíam os recursos humanos e aptidões específicas, as infra-estruturas do laboratório e os recursos tecnológicos e

financeiros. Assim, a gestão assumiu o compromisso de fazer cumprir e de disponibilizar os meios necessários para que a acreditação do laboratório se concretizasse.

Foi assim necessário elaborar, implementar e fazer cumprir todos os procedimentos dos Requisitos de Gestão, definir os objectivos, metas e Políticas da Qualidade e respectivos programas, assim como o seu cumprimento.

Outro ponto muito importante foi a elaboração, implementação e cumprimento dos requisitos técnicos, nomeadamente elaboração e validação dos métodos de ensaio (onde se inclui o cálculo de incertezas) com vista à sua acreditação. Foi necessário a definição de objectivos para os analistas, a sua qualificação, avaliação e aptidão, assim como a elaboração do plano de formação e execução do mesmo como formador. Só com um grande espírito de equipa, nomeadamente o envolvimento e colaboração de todos os analistas, foi possível a implementação do SGQL da Caima. Este projecto permitiu a aquisição de competências tanto a nível técnico, como a capacidade de mobilização e motivação pessoal, gestão de tempo, resolução de conflitos e capacidade de liderança. Foi sem dúvida, uma mais valia para o desenvolvimento de competências a nível de coordenação de equipas de trabalho, permitindo ganhar conhecimentos para agir como um líder e não como um chefe.

A Auditoria de concessão da Acreditação foi realizada em Novembro de 2004, pelo Instituto Português de Acreditação (IPAC). O IPAC concedeu a Acreditação ao Laboratório da Caima em Novembro de 2005, sendo realizada uma auditoria de acompanhamento em Fevereiro de 2006.

O âmbito da acreditação foram as águas residuais e os ensaios de pasta e papel, sendo os ensaios acreditados os seguintes:

**Águas Residuais:**

- Determinação da Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO<sub>5</sub>). Método das Diluições- ISO 5815-1
- Determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO). Método do Refluxo- ISO 6060
- Determinação de azoto total por fluxo segmentado- absorção molecular. SMEWW 4500-N B
- Determinação de fósforo total- Método espectrofotométrico com molibdato de amónio. ISO 6878
- Determinação dos Sólidos Suspensos Totais (SST). EN 872
- Determinação do pH - SMEWW 4500-H<sup>+</sup> B

**Papel:**

- Determinação da Espessura. ISO 534:2011
- Determinação da Gramagem. ISO 536
- Determinação da Massa Volúmica. ISO 534
- Determinação da Resistência ao Rasgamento. Método Elmendorf. ISO 1974
- Determinação da Resistência ao Rebentamento. NP 687
- Determinação das Propriedades de Tracção. Método do Alongamento. Constante. ISO 1924-2

**Pasta e Papel:**

- Determinação da Opacidade (ISO). ISO 2471
- Determinação do Grau de Refinação. Método do Schopper-Riegler. ISO 5267-1 e ISO 5264

**Pasta:**

- Determinação da alfa-Celulose. TAPPI 203 cm
- Determinação da Brancura ISO. ISO 3688 e ISO 2470
- Determinação da Espessura. ISO 5269, ISO 5270 e ISO 534
- Determinação da Gramagem. ISO 5269, ISO 5270 e 536
- Determinação da Massa Volúmica. ISO 5269, ISO 5270 e ISO 534
- Determinação da Matéria Solúvel em Acetona. ISO 14453
- Determinação da Percentagem de Cinzas a 525 °C. ISO 1762
- Determinação da Resistência ao Rasgamento. Método Elmendorf. ISO 5269, ISO 5270 e ISO 1974
- Determinação da Resistência ao Rebentamento. ISO 5269, ISO 5270 e NP 687:1989
- Determinação da Viscosidade. ISO 5351
- Determinação das Propriedades de Tracção. Método do Alongamento. Constante. ISO 5269, ISO 5270 e ISO 1924-2
- Determinação do Teor em Matéria Seca. ISO 638

**3.2.3 CÁLCULO DE INCERTEZAS**

Um ponto muito importante na validação de métodos de ensaio é a estimativa da incerteza do ensaio.

A incerteza é o parâmetro associado ao resultado de uma medição que caracteriza a dispersão de valores que se pode razoavelmente atribuir à mensuranda. É um parâmetro de extrema importância pois com o valor de incerteza da medição, a informação contida no resultado torna-se muito mais útil, nomeadamente porque muitas análises são feitas para assegurar que não são ultrapassados valores-limite. Sem informação acerca da incerteza pode parecer fácil tomar decisões, mas tais decisões podem ser incorrectas com consequências, por vezes, económicas quando se rejeita um produto em vez de o aceitar, jurídicas quando se pronuncia um veredicto de culpado em vez de inocente, clínicas quando se prescreve um tratamento desnecessário. Há numerosos e variados exemplos.

Uma vez que, neste momento, existem várias abordagens para a estimativa de incertezas em ensaio químicos, descrevem-se seguidamente, as abordagens seguidas para dois ensaios de águas residuais, fazendo-se também a comparação entre duas das abordagens, para o mesmo ensaio (VAM, 2000; RELACRE, 2002; EA, 2003; OGC007, 2007; Eurachem/CITAC, 2007; Eurolab, 2007; ISO/IEC Guide 98-3, 2008; Nordtest, 2012; VIM, 2012).

As abordagens mais vulgarmente usadas na quantificação da incerteza da medição são:

1. Abordagem “passo a passo”;
2. Abordagem baseada em informação interlaboratorial ou supralaboratorial;

3. Abordagem baseada em dados da validação e/ou controlo da qualidade do método analítico recolhidos em ambiente intralaboratorial ou supra-analítica.

A escolha da metodologia de cálculo será função da informação e recursos disponíveis, bem como da qualidade necessária da estimativa da incerteza tendo em conta o objectivo do ensaio.

Inicialmente, quando foram feitos os primeiros cálculos da estimativa de incerteza para a validação dos métodos de ensaio do laboratório do Caima, a abordagem recomendada era a “passo a passo”. Assim, todos os cálculos de incertezas para os ensaios acreditados, foram efectuados primeiramente, por esta abordagem. Posteriormente, o IPAC elaborou o OGC007, passando a ser possível a utilização de qualquer uma das metodologias desde que se demonstre que são tecnicamente válidas e aplicáveis aos métodos de estudo.

Um dos objectivos foi então “recalcular” as incertezas associadas aos métodos acreditados por outra metodologia, comparando se ambas eram ou não compatíveis.

Passa-se a descrever a estimativa de incertezas para o ensaio do CBO<sub>5</sub> utilizando a abordagem “passo a passo” e a abordagem baseada em informação interlaboratorial ou supralaboratorial, assim como para o ensaio do azoto total, mas neste caso utilizando a abordagem baseada em dados da validação e/ou controlo da qualidade do método analítico recolhidos em ambiente intralaboratorial ou supra-analítica.

Pretende-se demonstrar que qualquer uma delas é válida, simplificando a determinação uma vez que a abordagem baseada na informação interlaboratorial ou supralaboratorial e nos dados de controlo da qualidade são mais simples de executar.

## **A. Quantificação da incerteza para a determinação da Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO<sub>5</sub>)**

### **A.1 Abordagem passo a passo**

Envolve as etapas definidas no anexo III e que estão esquematizadas na seguinte **figura 3.6**.

#### **1. Definição do Método e Especificar a Mensuranda**

A concentração em massa do oxigénio dissolvido consumido na oxidação biológica da matéria orgânica e/ou inorgânica determinada na amostra após incubação a 20 °C durante 5 dias é calculada através da expressão (1).

#### **2. Identificação das Fontes de Incerteza**

Foram identificados três grupos de incertezas: (1) **Incerteza inerente à determinação analítica, U<sub>F</sub>** - Incerteza inerente à análise efectuada sobre a amostra do efluente. Provém do material utilizado: bureta, balança analítica, balão volumétrico, pipeta volumétrica e frasco de Winkler; (2) **Incerteza associada à precisão do método, U<sub>R</sub>**. Incerteza inerente à variabilidade do método. É obtida pelo desvio padrão associado à medida de um conjunto de análises realizadas em dias diferentes e por vários analistas; e (3) **Incerteza associada à veracidade do método, U<sub>V</sub>**. Incerteza associada à veracidade da metodologia analítica praticada. É calculada a partir da análise de um material de referência certificado (MRC).

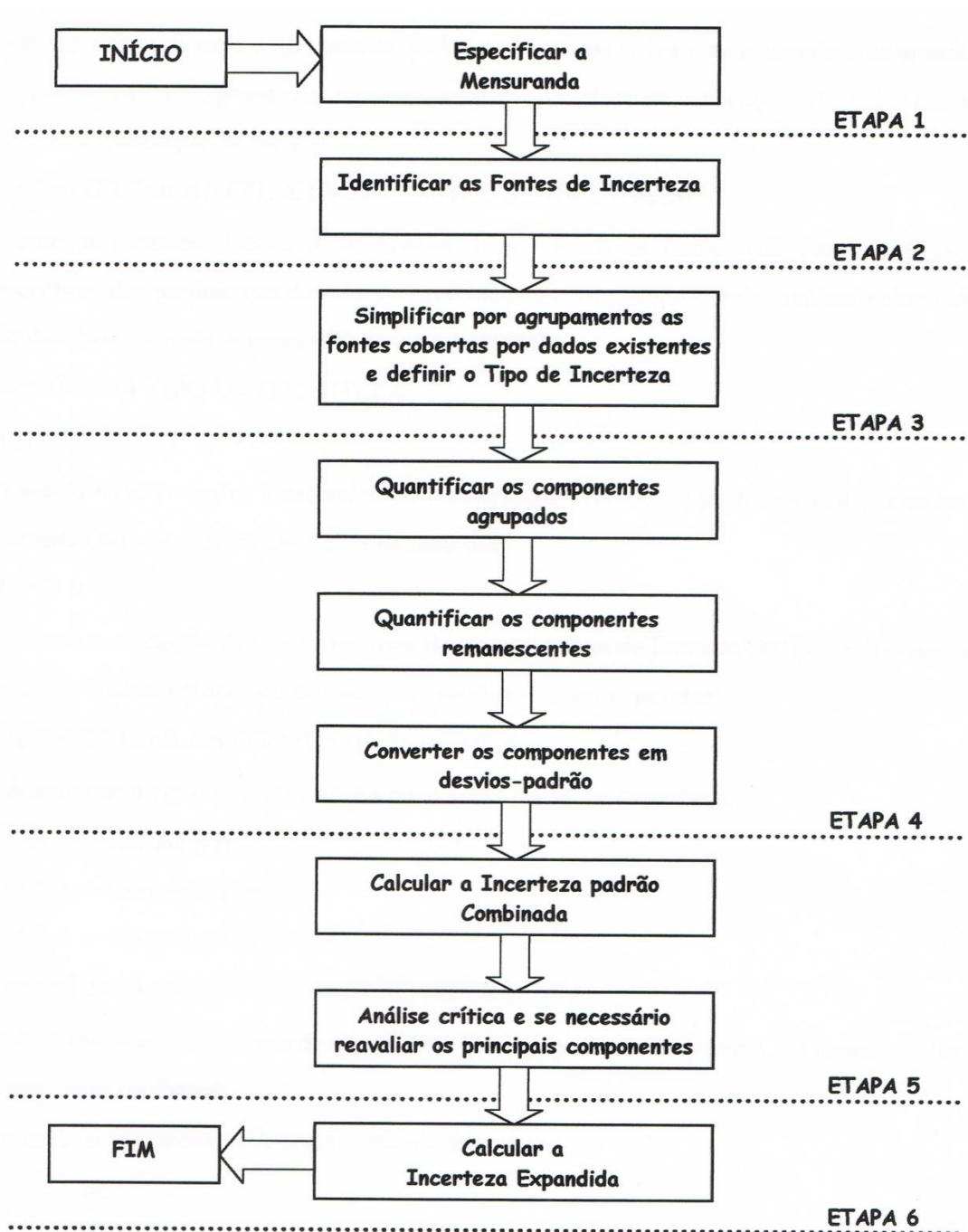


Figura 3.6 Esquema das etapas da abordagem “passo a passo” para a estimativa de incertezas

### 3. Procedimento para o cálculo de $U_F$

O teor de oxigénio dissolvido, o factor  $f$  e o factor de diluição são calculados a partir das seguintes expressões:

$$OD = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \times N_{Na_2S_2O_3} \times 8000}{V'} \quad (3)$$

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{N_{KIO_3} \times V_{KIO_3}}{V_{Na_2S_2O_3, norm.}} \quad (4)$$

$$N_{KIO_3} = \frac{6}{PM_{KIO_3}} \times \frac{m_{KIO_3}}{V_{solução}} \quad (5)$$

$$f = \frac{1000 \times V_a - V_{toma}}{1000 \times V_{a'}} \quad (6)$$

$$FD = \frac{V_{balão}}{V_{toma}} \quad (7)$$

onde:

$V_{Na_2S_2O_3}$  - volume da solução de tiosulfato de sódio consumido na titulação da amostra ou do branco (expressão 3), mL

$N_{Na_2S_2O_3}$  – normalidade da solução de tiosulfato de sódio

$V'$  - volume do frasco de Winkler, mL

$N_{KIO_3}$  - normalidade da solução de iodato de potássio

$V_{KIO_3}$  - volume da solução de iodato de potássio, mL

$V_{Na_2S_2O_3, norm}$  - volume de tiosulfato de sódio consumido na titulação da solução de iodato de potássio (expressão 4), mL

$V_{balão}$  - volume do balão volumétrico, mL

$V_{toma}$  - volume da toma, mL

$V_a$  - volume de inóculo adicionado à água de diluição, mL

$V_{a'}$  - volume de inóculo no controlo do inóculo, mL

Cada componente individual deve ser quantificada usando o Tipo A ou o Tipo B de avaliação, de modo a obter-se uma estimativa da incerteza-padrão. Esta incerteza é obtida recorrendo à “Lei de Propagação de Incertezas” que se encontra na **Tabela 3.2**.

**Tabela 3.2** Lei de Propagação de Incertezas

Função	Incerteza – Padrão
$Y = x_1 \pm x_2$	$U_Y = \sqrt{u^2(x_1) + u^2(x_2)}$
$Y = x_1 \times x_2$ ou $Y = x_1/x_2$	$U_Y = Y \times \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2}$

Com base na tabela anterior pode-se determinar a incerteza associada à equação 1:

$$U_{CBO_5} = CBO_5 \times \sqrt{\left(\frac{u[(D_1 - D_5) - (B_1 - B_5) \times f]}{[(D_1 - D_5) - (B_1 - B_5) \times f]}\right)^2 + \left(\frac{u(FD)}{FD}\right)^2} \quad (8)$$

Por uma questão de simplificação da apresentação da base de cálculo, designar-se-á por  $OD'$  à diferença entre o oxigénio dissolvido na amostra imediatamente após a preparação no 1º dia ( $D_1$ ) e o oxigénio dissolvido na amostra após 5 dias de incubação ( $D_5$ ); e por  $OB'$  à diferença entre o oxigénio dissolvido no branco imediatamente após a preparação no 1º dia ( $B_1$ ) e o oxigénio dissolvido no branco após 5 dias de incubação ( $B_5$ ). Sendo assim, fica:

$$\begin{aligned} OD' &= D_1 - D_5 \\ OB' &= B_1 - B_5 \end{aligned} \quad (9)$$

Substituindo as equações (9) na equação (8), temos:

$$U_{CBO_5} = CBO_5 \times \sqrt{\left(\frac{u(OD' - OB' \times f)}{OD' - OB' \times f}\right)^2 + \left(\frac{u(FD)}{FD}\right)^2} \quad (10)$$

Aplicando as Leis da tabela 3.2 a  $(OD' - OB' \times f)$  e a  $(OB' \times f)$  obtêm-se as seguintes expressões:

$$u(OD' - OB' \times f) = \sqrt{u^2(OD') + u^2(OB' \times f)} \quad (11)$$

$$u(OB' \times f) = (OB' \times f) \times \sqrt{\left(\frac{u(OB')}{OB'}\right)^2 + \left(\frac{u(f)}{f}\right)^2} \quad (12)$$

A incerteza associada à equação 3,  $u(OD)$ , é dada pela seguinte expressão:

$$u(OD) = (OD) \times \sqrt{\left(\frac{u(V_{N_{O_2}S_2O_3}})}{V_{N_{O_2}S_2O_3}}\right)^2 + \left(\frac{u(N_{N_{O_2}S_2O_3}})}{N_{N_{O_2}S_2O_3}}\right)^2 + \left(\frac{u(V')}{V'}\right)^2} \quad (13)$$

A incerteza associada a operações volumétricas é função de três componentes de incerteza:

$$u_V = \sqrt{(u_V^{Calib})^2 + (u_V^{Rep})^2 + (u_V^{Temp})^2} \quad (14)$$

A  $u_V^{Calib}$  que é a incerteza associada à calibração do material volumétrico, é obtida através da tolerância do material volumétrico convencional, seguindo uma distribuição triangular (com maior probabilidade do valor verdadeiro se encontrar a meio da tolerância do fabricante):

$$u_V^{Calib} = \frac{\text{Tolerância do material}}{\sqrt{6}} \quad (15)$$

A incerteza associada à repetibilidade da manipulação do material volumétrico,  $u_V^{Rep}$ , no nosso caso, foi incluída na componente de incerteza associada à variabilidade do método (ponto 4.). Assim a  $u_V$  fica reduzida às restantes parcelas.

A  $u_V^{Temp}$  que é incerteza associada ao efeito da temperatura e que reflecte o impacto da variação da temperatura ( $\Delta T > 4^\circ\text{C}$ ) do laboratório na medição, é dada pela equação:

$$u_V^{Temp} = \frac{V \times \Delta T \times \alpha_V}{1,96} \quad (16)$$

onde:

$V$  – Volume medido, mL

$\Delta T$  – Variação de temperatura,  $^\circ\text{C}$

$\alpha_V$  – Coeficiente de expansão volúmica,  $^\circ\text{C}^{-1}$  (no caso da água,  $\alpha_V$  a  $20^\circ\text{C}$  é de  $2,07 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )

Quando a temperatura da solução varia num intervalo de  $\pm 4^\circ\text{C}$  em relação à temperatura de referência (usualmente  $20^\circ\text{C}$ ) a incerteza associada ao efeito da temperatura pode ser desprezada. Como a temperatura a que usualmente as amostras estão é  $20 \pm 4^\circ\text{C}$ , esta componente foi desprezada. Assim, a incerteza associada à medição de volumes (equação 14) fica reduzida à primeira parcela, ou seja, à  $u_V^{Calib}$ .

A incerteza associada ao volume,  $u(V_{Na_2S_2O_3})$  (referente à equação 13), segue uma distribuição triangular (com maior probabilidade do valor verdadeiro se encontrar a meio da tolerância do fabricante):

$$u(V_{Na_2S_2O_3}) = \frac{\text{Tolerância da bureta}}{\sqrt{6}} \quad (17)$$

A incerteza associada à normalidade da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (equação 3),  $u(N_{Na_2S_2O_3})$ , é determinada a partir da seguinte expressão:

$$u(N_{Na_2S_2O_3}) = N_{Na_2S_2O_3} \times \sqrt{\left(\frac{u(N_{KIO_3})}{N_{KIO_3}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{KIO_3})}{V_{KIO_3}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{Na_2S_2O_3, norm.})}{V_{Na_2S_2O_3, norm.}}\right)^2} \quad (18)$$

A incerteza associada à normalidade do iodato de potássio (equação 5),  $u(N_{KIO_3})$ , é obtida através da seguinte expressão:

$$u(N_{KIO_3}) = N_{KIO_3} \times \sqrt{\left(\frac{u(m_{KIO_3})}{m_{KIO_3}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{solução})}{V_{solução}}\right)^2 + \left(\frac{u(pur_{KIO_3})}{pur_{KIO_3}}\right)^2 + \left(\frac{u(MM_{KIO_3})}{MM_{KIO_3}}\right)^2} \quad (19)$$

onde:

$u(m_{\text{KIO}_3})$  - Incerteza padrão associada à massa de  $\text{KIO}_3$ , mg;

$u(V_{\text{solução}})$  - Incerteza padrão associada ao volume, mL;

$u(\text{pur}_{\text{KIO}_3})$  - Incerteza padrão associada à pureza do  $\text{KIO}_3$ , %;

$u(MM_{\text{KIO}_3})$  - Incerteza padrão associada à massa molecular do  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{g mol}^{-1}$ .

As fontes de incerteza associadas a uma pesagem são a calibração da balança, associada à sensibilidade e linearidade da resposta da balança e que, normalmente, se retira do certificado de calibração da balança,  $u_{\text{Bal}}^{\text{Calib}}$ , e a repetibilidade da balança, estimada pelo desvio padrão de pesagens consecutivas,  $u_{\text{Bal}}^{\text{Rep}}$ . A equação seguinte combina estas fontes de incerteza das operações:

$$u_m = \sqrt{2 \times (u_{\text{Bal}}^{\text{Calib}})^2 + 2 \times (u_{\text{Bal}}^{\text{Rep}})^2} \quad (20)$$

A equação 20 representa a quantificação da incerteza,  $u_m$ , associada a uma massa  $m$ , pesada por diferença, isto é, efectua-se a tara e posteriormente a pesagem da amostra (situação comum à maioria dos laboratórios). As incertezas associadas à calibração e repetibilidade são quantificadas duas vezes, devido ao facto das duas medições de massa serem independentes relativamente a estas fontes de incerteza.

A incerteza,  $u_{\text{Bal}}^{\text{Calib}}$ , pode ser calculada de duas formas:

- 1) Quando a pesagem é efectuada por diferença e se estima a incerteza padrão associada à tara e à toma de amostra, a partir certificado de calibração da balança, dividindo a incerteza global da balança ( $u_g$ ) pelo factor de expansão  $k$  (dados a consultar no Certificado de Calibração referente à balança analítica):

$$u_m = \sqrt{2 \times \left(\frac{u_g}{k}\right)^2 + 2 \times (u_{\text{Bal}}^{\text{Rep}})^2} \quad (21)$$

- 2) Quando a pesagem é efectuada por diferença e se estima, por excesso a incerteza associada à calibração da balança recorrendo à definição de Erro Máximo Admissível da balança (EMA), que é usado na avaliação do certificado de calibração da balança. Através do certificado de calibração da balança, retira-se o EMA. Considera-se uma distribuição rectangular associada ao EMA.

$$u_m = \sqrt{2 \times \left(\frac{\text{EMA}}{\sqrt{3}}\right)^2 + 2 \times (u_{\text{Bal}}^{\text{Rep}})^2} \quad (22)$$

A componente da repetibilidade,  $u_{Bal}^{Rep}$ , foi contabilizada conjuntamente com outras componentes de incerteza, na componente de incerteza associada à variabilidade do método (ponto 4.), ficando assim a incerteza de  $u_m$  reduzida à primeira parcela.

Tendo em consideração que não existe qualquer tipo de erro de indicação na zona de pesagem em questão e que, nessa zona de trabalho (tanto para a tara como para a toma), a balança utilizada apresentavam a mesma incerteza, optou-se por calcular a  $u_{Bal}^{Calib}$  pelo primeiro método (incerteza global da balança).

Assim, a  $u(m_{KIO_3})$ , referente à equação (19) será dada por,

$$u(m_{KIO_3}) = 2 \times \frac{u_g}{k} \quad (23)$$

$$u(V_{solução}) = \frac{\text{Tolerância do balão}}{\sqrt{6}} \quad (24)$$

A incerteza associada à massa segue uma distribuição normal, enquanto que a incerteza associada ao volume segue uma distribuição triangular (como pode ser verificado através das equações 23 e 24).

A incerteza associada à pureza de um composto,  $u(pur)$ , obtêm-se a partir das indicações do fabricante. Considera-se que a incerteza associada à tolerância especificada do reagente assume uma distribuição rectangular:

$$u(pur_{KIO_3}) = \frac{\text{Tolerância do reagente}}{\sqrt{3}} \quad (25)$$

Foi também considerada a incerteza associada à massa molecular de cada elemento que constituem o composto,  $u(MM)$ , a qual foi quantificada com base numa tabela fornecida pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), onde constam os pesos atômicos e as respectivas incertezas para um elevado número de elementos (Weiser and Berglund, 2009). A incerteza padrão associada a cada elemento ( $u_A$ ) será obtida a partir da incerteza estimada (tabela da IUPAC) admitindo uma distribuição rectangular (dividindo a incerteza da tabela da IUPAC por  $\sqrt{3}$ ).

Na equação (19) o  $u(MM_{KIO_3})$  será dado por:

$$u(MM_{KIO_3}) = \sqrt{(u_{A(K)})^2 + (u_{A(I)})^2 + (3 \times u_{A(O_3)})^2} \quad (26)$$

A incerteza associada ao volume de iodato de potássio,  $u(V_{KIO_3})$  (referente à equação 18), é obtida através da seguinte expressão:

$$u(V_{\text{KIO}_3}) = \frac{\text{Tolerância da pipeta}}{\sqrt{6}} \quad (27)$$

A incerteza associada ao volume de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $u(V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3})$  (referente à equação 18) tal como a anterior, segue uma distribuição triangular e é obtida através da seguinte expressão:

$$u(V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) = \frac{\text{Tolerância da bureta}}{\sqrt{6}} \quad (28)$$

A incerteza associada ao volume,  $u(V')$  (referente à equação 13), segue uma distribuição triangular:

$$u(V') = \frac{\text{Tolerância do frasco de winkler}}{\sqrt{6}} \quad (29)$$

A incerteza associada à equação 3 (equação 13) pode ser então calculada.

Para calcular a incerteza associada a  $OB$ ,  $u(OB)$ , procede-se do mesmo modo, com a diferença de que no lugar da amostra temos a água.

A incerteza associada ao factor  $f$  (equação 6),  $u(f)$ , é determinada através da seguinte expressão:

$$u(f) = f \times \sqrt{\left(\frac{u(V_a)}{1000 \times V_a - V_{\text{toma}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{toma}})}{1000 \times V_a - V_{\text{toma}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{a'})}{V_{a'}}\right)^2} \quad (30)$$

A incerteza associada ao volume do balão,  $u(V_{\text{balão}})$  e a incerteza associada ao volume da toma,  $u(V_{\text{toma}})$  são dadas por:

$$u(V_{\text{balão}}) = \frac{\text{Tolerância do balão}}{\sqrt{6}} \quad (31)$$

$$u(V_{\text{toma}}) = \frac{\text{Tolerância da pipeta}}{\sqrt{6}} \quad (32)$$

A incerteza associada ao FD (equação 7),  $u(FD)$ , é determinada a partir da seguinte expressão:

$$u(FD) = FD \times \sqrt{\left(\frac{u(V_{\text{balão}})}{V_{\text{balão}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{toma}})}{V_{\text{toma}}}\right)^2} \quad (33)$$

A incerteza associada ao volume do balão,  $u(V_{\text{balão}})$  e a incerteza associada ao volume da toma,  $u(V_{\text{toma}})$ , seguem uma distribuição triangular (equações 31 e 32, respectivamente).

As equações 8, 13, 18, 19, 30 e 33 podem ainda ser apresentadas de acordo com o descrito no anexo IV.

#### 4.Procedimento para o cálculo de $U_R$

Esta componente segue uma distribuição normal e pode ser avaliada por um dos métodos:

##### 4.1 Desvio padrão associado aos duplicados da amostra

$$\overline{R}_m = \sum_{i=1}^k \frac{R_m}{k} \quad (34)$$

$$S_r = \frac{\overline{R}_m}{d_2} \quad (35)$$

$$U_r = \frac{S_r}{\sqrt{n}} \quad (36)$$

##### 4.2 Desvio padrão associado à média de uma série (n) de padrões de controlo

Devem utilizar-se no mínimo 10 a 15 padrões, obtidos em dias diferentes e por operadores também diferentes, isto é em condições de precisão intermédia ou variabilidade intralaboratorial.

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (37)$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \overline{X})^2}{n-1}} \quad (38)$$

$$U_r = \frac{S_R}{\sqrt{n}} \quad (39)$$

onde:

$s_r$  – desvio padrão obtido através dos ensaios em duplicados

$s_R$  – desvio padrão obtido da análise de padrões de controlo

$d_2$  – factor que se obtêm entrando na tabela (tabela nr. 2 da ISO 8258) com  $n = 2$  ( $d_2 = 1,128$  para ensaios em duplicado)

$R_m$  – amplitude dos ensaios em duplicado

$\overline{R}_m$  - média das amplitudes

$k$  – número de ensaios em duplicado

$n$  – n.º de ensaios no padrão de controlo

$x_i$  – determinação individual no padrão de controlo

$X$  – valor médio dos ensaios do padrão de controlo

### 5. Procedimento para o cálculo de $U_V$

A incerteza associada à veracidade do método,  $U_V$ , é calculada a partir da seguinte expressão (segue uma distribuição rectangular):

$$U_V = \frac{\text{Incerteza do MRC}}{2} \quad (40)$$

Ou, no caso de utilização de um material rastreável a MRC:

$$U_V = \frac{\text{Resultado obtido} \times \text{Desvio admissível}}{\sqrt{3}} \quad (41)$$

O desvio admissível encontra-se definido no certificado do material de referência e a incerteza no certificado do MRC.

### 6. Procedimento para o cálculo da incerteza expandida, $U_{\text{exp}}$

A incerteza expandida resulta da multiplicação da incerteza combinada,  $U_C$ , pelo factor de cobertura,  $k$ :

$$U_C = \sqrt{\sum U^2} = \sqrt{U_F^2 + U_R^2 + U_V^2} \quad (42)$$

O factor de cobertura corresponde a um intervalo de confiança de 95%. Para determinar o valor de  $k$ , é necessário calcular o número de graus de liberdade efectivos,  $g_{\text{ef}}$  (equação 43) e utilizar a metodologia indicada no anexo G do ISO/IEC Guide 98-3, 2008 (GUM).

$$g_{\text{ef}} = \frac{U_C^4}{\frac{U_F^4}{(NL)_F} + \frac{U_R^4}{(NL)_R} + \frac{U_V^4}{(NL)_V}} \quad (43)$$

onde:

$(NL)_F = n-1$ , sendo  $n$  = número de vezes que se repetiu o ensaio

$(NL)_R = n-1$ , sendo  $n$  = número de resultados obtidos no estudo de variabilidade

$(NL)_V = 50$  (distribuição rectangular)

A incerteza expandida,  $U_{\text{exp}}$ , é então calculada a partir da seguinte expressão:

$$U_{\text{exp}} = k \times U_C \quad (44)$$

O resultado da incerteza expandida tem de ser apresentado com dois algarismos significativos e as unidades em  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

Aplicando este cálculo a um resultado analítico, obtemos:

**Tabela 3.3** – Estimativa da incerteza associada ao CBO<sub>5</sub>, utilizando a abordagem “passo a passo”

<b>INCERTEZA- DETERMINAÇÃO DO CBO5 (ISO 5815-1)</b>					
Componentes		Símbolo	Valor obtido	Incerteza Padrão u (x <sub>i</sub> )	Coefficiente de Sensibilidade
Inóculo Oxigénio Inicial	Volume do Frasco, mL	V <sub>B1</sub>	200	5.77E-03	$\left( \frac{CBO_5}{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2) \times f} \right)$
	Volume da Titulação, mL	V <sub>Na2S2O3, B1</sub>	9.25	4.62E-02	
	B1, mg L <sup>-1</sup>	B <sub>1</sub>	9.54		
Inóculo Oxigénio Final	Volume do Frasco, mL	V <sub>B2</sub>	200	5.77E-03	$\left( \frac{CBO_5 \times f}{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2) \times f} \right)$
	Volume da Titulação, mL	V <sub>Na2S2O3, B2</sub>	9.10	4.62E-02	
	B2, mg L <sup>-1</sup>	B <sub>2</sub>	9.38		
Amostra Oxigénio Inicial	Amostra Oxigénio Inicial	V <sub>D1</sub>	200	5.77E-03	$\left( \frac{CBO_5 \times (B_1 - B_2)}{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2) \times f} \right)$
	Volume da Titulação, mL	V <sub>Na2S2O3, D1</sub>	7.85	4.62E-02	
	D1, mg L <sup>-1</sup>	D <sub>1</sub>	8.09		
Amostra Oxigénio Final	Volume do Frasco, mL	V <sub>D2</sub>	200	5.77E-03	$\left( \frac{CBO_5}{FD} \right)$
	Volume da Titulação, mL	V <sub>Na2S2O3, D2</sub>	2.83	4.62E-02	
	D2, mg L <sup>-1</sup>	D <sub>2</sub>	2.91		
Volume de inóculo adicionado à água, mL		V <sub>a</sub>	20		
Volume de inóculo no controlo do seed, mL		V <sub>r</sub>	20		
Volume da amostra da toma de efluente, mL		V <sub>toma</sub>	100		
Factor de diluição		FD	10		
<b>NL</b>					
Resultado da fórmula (CBO <sub>5</sub> ), mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>		F	49	Inc. Determinação Analítica - U <sub>F</sub>	0.90
Desvio padrão dos duplicados		Sr	2.68	Inc. Precisão Método - U <sub>R</sub>	1.90
Desvio Admissível		Desvio	0.2	Inc. Veracidade Metodo - U <sub>V</sub>	5.73
Incerteza combinada, mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>		U <sub>c</sub>	6.11		
Graus de liberdade		g <sub>ef</sub>	48.91		
k		k	2.05		
Incerteza expandida, mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>		U <sub>exp</sub>	13		

**Resultado Final : 49 ± 13 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>**

## A.2 Abordagem baseada em dados de ensaios interlaboratoriais

Entre os três “processos” disponíveis para efectuar os cálculos utilizando esta abordagem, optou-se pelo que é baseado no desvio padrão dos resultados de vários participantes em ensaios interlaboratoriais multi-métodos, excluindo os aberrantes.

A incerteza combinada pode ser baseada directamente no desvio padrão dos resultados dos vários participantes (é aceitável efectuar o cálculo da incerteza com base no desvio padrão de todos os participantes, dado estar a majorar e descartar possíveis efeitos sistemáticos existentes).

De um modo resumido:

1. Calcular o desvio padrão dos resultados dos participantes nos ensaios interlaboratoriais (S<sub>EIL</sub>), excluindo eventuais valores aberrantes;
2. Calcular o desvio padrão ponderado (RSD<sub>ponderado</sub>), uma vez que o OGC007 recomenda que, sempre que possível, o S<sub>EIL</sub> seja estimado com base num desvio padrão ponderado a partir de vários ensaios interlaboratoriais. No entanto, para se poder calcular o RSD, teremos que aplicar o teste de variâncias (pois os RSD não poderão variar significativamente. Assim, aplicar um Teste variância (VT) (>SM/<Sm);

3. Calcular o desvio padrão relativo (RSD), através da fórmula:

$$\text{Desvio padrão relativo} = \frac{S_{EIL}}{X} \quad (45)$$

4. Calcular por fim o  $RSD_{ponderado}$  através da fórmula:

$$RSD_{ponderado} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \times RSD_1^2 + (n_2 - 1) \times RSD_2^2 + \dots + (n_N - 1) \times RSD_N^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \dots + (n_N - 1)}} \quad (46)$$

onde:

N – número de participações consideradas nos ensaios interlaboratoriais (EIL)

n – números de participantes considerados, em EIL com desempenho positivo

5. A estimativa da incerteza combinada será:

$$u_c = \sqrt{(RSD_{ponderado})^2} = RSD_{ponderado} \quad (47)$$

6. Incerteza expandida associada ao resultado ( $U_{exp}$ )- em termos relativos será:

$$U_{exp} = K \times u_c \times \text{Concentração da amostra}$$

$$U_{exp} = k \times RSD_{ponderado} \times \text{Concentração da amostra}$$

7. Para um grau de confiança de cerca de 95%:

$$U_{exp} = 2 \times RSD_{ponderado} \times \text{Concentração da amostra}$$

Aplicando este cálculo a um resultado analítico, obtemos:

**Tabela 3.4 – Estimativa da incerteza associada ao CBO<sub>5</sub>, utilizando a abordagem “EIL”**

EIL	X	S <sub>EIL</sub>	n	V <sub>lab</sub>	Z-score	
2008- Calitax	Abr-08	212	44	145	177	-0,80
2008- Relacre	Jun-08	160	14,00	33	174	1,00
2008- Calitax	Set-08	432	95,0	140	371	-0,64
Es- Relacre	Out-08	164	14,0	33	167	0,21
AP- Relacre	Out-08	164	14,0	33	168	0,29
	Fev-09	321	71	144	323	0,03
AP- Calitax	Abr-09	71	11	105	58	-1,21
	Set-09	237	46,0	148	193	-0,95
ES- Calitax	Set-09	237	46,0	148	189	-1,04
AP- Relacre	Nov-09	253	22,0	41	242	-0,50

RSD (%)	RSD <sup>2</sup> (%)	n-1	(n-1) x RSD <sup>2</sup>	$\sum (n-1) \times RSD^2$	$\sum (n-1)$	RSD <sub>ponderado</sub> = uc (%)	U <sub>exp</sub> (abs)	U <sub>exp</sub> (resul)
20,75	430,76	144	62029,19					
8,75	76,56	32	2450,00					
21,99	483,59	139	67219,38					
8,54	72,87	32	2331,95					
8,54	72,87	32	2331,95					
22,12	489,22	143	69958,85	344855,32	960	18,95	37,91	18
15,43	238,02	104	24753,67					
19,41	376,72	147	55377,88					
19,41	376,72	147	55377,88					
8,70	75,61	40	3024,57					
Resultado=	49 mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup>	Resultado final: 49 ± 18 mg O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup>						

Verificamos que as estimativas de incertezas são semelhantes, 13 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> versus 18 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, para a abordagem “passo a passo” e para a abordagem dos EIL, respectivamente, sendo a última mais simples.

## B. Quantificação da incerteza para a determinação do Azoto Total

### B.1 Abordagem dados da validação e/ou controlo da qualidade do método analítico recolhidos em ambiente intralaboratorial

#### 1. ESPECIFICAÇÃO DA MENSURANDA

O procedimento para a determinação do azoto total encontra-se descrito na SMEWW 4500-N B.

A fórmula de cálculo baseia-se num polinómio de 1º grau e teremos então uma função linear do tipo  $y=a+bx$ .

A concentração (C) da amostra a analisar será dada por:

$$C = \frac{y_{lid} - a}{b} \quad (48)$$

Quando a amostra a analisar é diluída, apuramos uma concentração (C') diferente da amostra introduzida no equipamento. Assim a concentração da amostra a analisar será:

$$C = \frac{C' \times V_{final}}{V_{pipeta}} \quad (49)$$

onde:

C- Concentração da amostra a analisar;

$Y_{lid}$ - Valor dado pelo equipamento para a amostra a analisar;

a-Ordenada na origem da curva de calibração;

b- Coeficiente angular da recta de calibração (declive);

$V_{pipeta}$ - Volume pipetado da amostra (que vai ser diluída);

$V_{final}$ -Volume final da amostra diluída.

## 2. IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE INCERTEZA

### 2.1 Resultados obtidos por métodos instrumentais de análise (regressão linear)

A incerteza associada resulta da combinação das seguintes fontes de incerteza:

- Incerteza associada à interpolação do sinal na curva de calibração (recta de calibração);
- Incerteza associada à definição das referências (ex.: padrões químicos- pureza dos reagentes utilizados) usadas na calibração do método instrumental de análise, que inclui: incerteza associada à pesagem (calibração e repetibilidade da balança) e a incerteza associada à medição de volume (inclui os pontos indicados em 2.2).

### 2.2 Diluição da amostra, quando aplicável

A incerteza associada resulta da combinação das seguintes fontes de incerteza:

- Incerteza associada a uma medição de volume que inclui: incerteza associada à calibração do material volumétrico; incerteza associada à repetibilidade da manipulação do material volumétrico e a incerteza associada ao efeito da temperatura, se esta não for controlada (tolerância do material volumétrico-  $T^{\circ}C$  de medição diferente da  $T^{\circ}C$  de calibração).
- Incerteza associada à concentração.

### 2.3 Variabilidade/precisão/dispersão do método de ensaio

É recomendável que seja avaliada em condições de precisão intermédia, em vez de condições de repetibilidade, visto que a primeira consegue reflectir eventuais variações do desempenho do método função de alteração de parâmetros experimentais que habitualmente são mantidos constantes no mesmo dia de trabalho. Pode ser quantificada de diversas formas entre as quais se destacam:

- Desvio padrão de resultados replicados de uma amostra ou padrão de controlo, obtidos em condições de precisão intermédia;
- Amplitude média relativa ou absoluta de resultados replicados de diversas amostras;
- Desvio padrão estimado a partir dos limites de controlo de valores individuais baseados em resultados replicados obtidos em condições de precisão intermédia.

## 2.4 Veracidade do método

A metodologia depende dos recursos disponíveis e do tipo de método. As quatro alternativas à quantificação da exactidão do método função do tipo de itens de referência considerados são:

- Análise de materiais de referência certificados (MRC);
- Análise de amostras, sem analito nativo, fortificadas em laboratório;
- Análise amostras, com analito nativo, fortificadas em laboratório;
- Análise de amostras analisadas por um método de referência.

## 3. QUANTIFICAÇÃO DAS FONTES DE INCERTEZA

A incerteza do método é aqui estimada com base nos dados de validação e de controlo interno da qualidade. A incerteza padrão da grandeza de medição ( $y$ ) é dada pela expressão:

$$u(y) = y \times \sqrt{u_{\text{precisão}}^2 + u_{\text{veracidade}}^2 + u_{\text{outras}}^2} \quad (50)$$

onde  $u_{\text{precisão}}$  é a componente da incerteza associada à precisão do método,  $u_{\text{veracidade}}$  é a componente da incerteza associada à veracidade do método e  $u_{\text{outras}}$  são outras fontes de incerteza relevantes que são mantidas constantes durante os estudos de precisão e veracidade do método (habitualmente desprezáveis).

## 4. QUANTIFICAÇÃO DA INCERTEZA ASSOCIADA À PRECISÃO

A incerteza padrão relativa associada à precisão intermédia do método foi quantificada com base no desvio padrão relativo dos replicados de soluções padrão e duma amostra de efluente fabril (ver anexo V). Neste caso vamos utilizar a precisão intermédia da amostra de efluente fabril uma vez que reflecte as nossas amostras de modo a que a incerteza associada à precisão seja o mais realista possível:

$$u_{\text{precisão}} = \frac{s_{\text{precisão}}}{y} \quad (51)$$

$$= \frac{0.160}{4.76} = 0.034$$

## 5. QUANTIFICAÇÃO DA INCERTEZA ASSOCIADA À VERACIDADE

A incerteza padrão relativa associada à veracidade do método foi quantificada através da análise de amostras, com analito nativo, fortificadas no laboratório. Estima-se assim a recuperação de analito do método de ensaio através da comparação do teor estimado da amostra com analito nativo, com o teor estimado da mesma amostra após fortificação com uma quantidade conhecida de padrão (ver anexo VI):

$$u(\bar{R}_m) = \bar{R}_m \times \sqrt{\left( \frac{\frac{S_{obs}^2}{n} + S_{nativa}^2}{(\bar{C}_{obs} - \bar{C}_{nativa})^2} \right) + \left( \frac{u(C_{fortificada})}{C_{fortificada}} \right)^2} \quad (52)$$

onde:

$\bar{C}_{obs}$  - concentração de uma série de amostras fortificadas;

$\bar{C}_{nativa}$  - concentração média de analito nativo (i.e., concentração média de analito na amostra não fortificada);

$C_{fortificada}$  - concentração da amostra fortificada;

$S_{nativa}$  - desvio padrão de uma série de análises de amostras não fortificadas;

$S_{obs}$  - desvio padrão de uma série de amostras fortificadas;

$n$  - número de análises da amostra fortificada;

$\bar{R}_m$  - recuperação média do método;

$u(C_{fortificada})$  - incerteza padrão associada à fortificação da amostra;

$u(\bar{R}_m)$  - incerteza associada à veracidade.

$$\bar{R}_m = \frac{\bar{C}_{obs} - \bar{C}_{nativa}}{C_{fortificação}} \quad (53)$$

A recuperação média do método é:

$$\bar{R}_m = \frac{3.76 - 1.75}{1.98} = 1.013$$

Na equação (52) o 2º termo  $\left( \frac{u(C_{fortificada})}{C_{fortificada}} \right)$  pode ser desprezável através da selecção cuidadosa dos

padrões e das operações gravimétricas e/ou volumétricas envolvidas na fortificação da amostra.

Deste modo temos que  $u(\bar{R}_m)$  será igual a:

$$u(\bar{R}_m) = 1.013 \times \sqrt{\left( \frac{\frac{0.030}{10} + 0.002}{(3.76 - 1.75)^2} \right)} = 1.013 \times \sqrt{\frac{0.005}{4.040}} = 1.013 \times 0.035 = 0.035$$

Uma vez estimada a incerteza associada à veracidade do método, é necessário avaliar se os resultados são afectados por desvios sistemáticos relevantes, que necessitem de correcções. Esta avaliação é feita através do teste t-student. Além disso o cálculo da incerteza relativa necessária à

quantificação da incerteza combinada final também é função da significância do desvio sistemático do ensaio.

Vamos então avaliar se a recuperação do método ( $\bar{R}_m$ ) é significativamente diferente de 1. Este teste baseia-se no cálculo de um valor de t:

$$t = \frac{|1 - \bar{R}_m|}{u(\bar{R}_m)} \quad (54)$$

$$= \frac{|-0.013|}{0.035} = 0.371 \quad t_{n-1;95\%} = 2.26 \quad \text{Logo } \frac{|1 - \bar{R}_m|}{u(\bar{R}_m)} < t_{n-1;95\%},$$

Isto significa que a recuperação do método não é significativamente diferente de 1 e não é necessário proceder à correcção dos ensaios em termos de veracidade. Além disso, considera-se que  $\bar{R}_m = 1$  e a incerteza padrão,  $u(\bar{R}_m)$ , é equivalente à incerteza padrão relativa,  $u'(\bar{R}_m)$ . Logo:

$$u'_{\text{veracidade}} = 0.035$$

## 6. COMBINAÇÃO DAS FONTES DE INCERTEZA

### 6.1 Incerteza padrão da grandeza y

A incerteza padrão da grandeza de medição (y) é dada pela expressão:

$$u(y) = y \times \sqrt{u_{\text{precisão}}'^2 + u_{\text{veracidade}}'^2} \quad (55)$$

$$u(y) = y \times \sqrt{0.034^2 + 0.035^2}$$

$$u(y) = 0.05 y$$

### 6.2 Cálculo da Incerteza Expandida

A incerteza reportada é uma incerteza expandida (U) calculada usando um factor de expansão k=2, o que permite associar ao resultado um nível de confiança aproximadamente igual a 95%.

$$U = \pm 0.05y \times K$$

$$U = \pm 0.05y \times 2$$

$$U = \pm 0.10y$$

A apresentação do resultado com a incerteza deve ser realizada de acordo com:

$$\text{Resultado} = y \pm U \text{ [mg N L}^{-1}\text{]}$$

$$\text{Resultado} = y \pm 0.10y \text{ [mg N L}^{-1}\text{]}$$

### 3.3 Universidade de Aveiro / Instituto Português do Mar e da Atmosfera

**Datas:** Fevereiro de 2010 até à actualidade



Investigação no âmbito de uma Bolsa de Doutoramento da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) tendo como instituições de acolhimento a Universidade de Aveiro (UA), mais concretamente o Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM), em associação com o Departamento de Ambiente e Ordenamento e o Departamento de Biologia, e o Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA).

A Universidade de Aveiro (UA) é uma das universidades mais dinâmicas e inovadoras do país. A UA tem mais de 15600 alunos distribuídos por 16 departamentos académicos e quatro politécnicos que trabalham juntos de uma forma interdisciplinar de acordo com as suas afinidades académicas e investigação. A UA é uma instituição de investigação e pesquisa, onde produtos e soluções inovadoras são desenvolvidos de modo a contribuir para a evolução e avanço da ciência e tecnologia. A UA é um parceiro privilegiado de empresas e outras organizações nacionais e internacionais, com as quais a Universidade colabora em numerosos projectos e para as quais presta importantes serviços.

Em 2011, 470 projectos de pesquisa e transferência de tecnologia tem estado activos na UA, dos quais 54 financiados por Programas Internacionais e Europeus. Todos esses projectos são desenvolvidos em 14 Unidades de Investigação e 4 Laboratórios Associados, de variadíssimas áreas científicas: ambiente e mar; cerâmica e materiais compósitos; nanoestruturas; nanomodelação e nanofabricação; telecomunicações; electrónica e engenharia telemática; tecnologia mecânica e automação; geo-tecnologia e geo-engenharia; biologia celular; química orgânica de produtos naturais; matemáticas e aplicações; ciências da educação e comportamentais; línguas e culturas; tecnologia e ciências da comunicação; governamentação, competitividade e políticas públicas; política para o ensino superior; música e dança; design.

A actividade como bolsheiro tem sido desenvolvida no CESAM.

O CESAM é um laboratório associado da UA desde 2005 e inclui cerca de 500 investigadores, 190 dos quais doutorados, de seis departamentos da Universidade de Aveiro: Ambiente e Ordenamento, Biologia, Engenharia Cívica, Física, Geociências e Química. Inclui ainda alguns membros da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Tem como missão fundamental desenvolver investigação na área do Ambiente Costeiro e Marinho, entendido de uma forma integrada envolvendo a atmosfera, a biosfera, a hidrosfera, a litosfera e a antroposfera. As principais áreas de investigação são: (1) Qualidade da Atmosfera; (2) Qualidade Analítica e Ambiental; (3) Biodiversidade e Biologia do Stress; (4) Ecossistemas Marinhos e Modelação; (5) Gestão Integrada de Bacias Hidrográficas.

O Instituto Português do Mar e da Atmosfera é um instituto do Estado que tem por missão promover e coordenar a investigação científica, o desenvolvimento tecnológico, a inovação e a prestação de serviços no domínio do mar e da atmosfera, assegurando a implementação das estratégias e políticas

nacionais nas suas áreas de actuação, contribuindo para o desenvolvimento económico e social, sendo investido nas funções de autoridade nacional nos domínios da meteorologia, meteorologia aeronáutica, do clima, da sismologia e do geomagnetismo (Decreto-Lei n.º 68/2012 de 20 de Março).

A organização interna do IPMA é constituída pelas seguintes unidades orgânicas de primeiro nível, que se subordinam hierárquica e funcionalmente ao conselho directivo:

- a. Departamento do Mar e Recursos Marinhos;
- b. Departamento de Meteorologia e Geofísica;
- c. Departamento de Operações, Infraestruturas e Desenvolvimento Tecnológico (Portaria n.º304/2012 de 4 Outubro).

O Departamento do Mar e Recursos Marinhos, que tem como principais competências: (1) Promover e realizar iniciativas de investigação e desenvolvimento nas áreas do mar e dos recursos marinhos vivos e não vivos; (2) Assegurar a vigilância ambiental marinha assim como a produção, recolha, qualidade e disponibilidade da informação científica e técnica necessária à definição das políticas relacionadas com o mar; (3) Aprofundar o conhecimento no domínio da oceanografia, da biodiversidade, do funcionamento e dinâmica dos ecossistemas marinhos, assim como do conhecimento da geologia do território imerso nacional e das implicações em termos de avaliação de riscos e recursos. É também responsável por aprofundar o conhecimento para a exploração dos recursos genéticos, da pesca, minerais e energéticos, de forma a contribuir para o estabelecimento de modelos de gestão integrada compatíveis com o uso sustentado do oceano; (4) Realizar estudos sobre o cultivo de organismos marinhos, com vista à optimização da sua produção e desenvolver acções de assistência técnica aos aquacultores; (5) Desenvolver estudos com a finalidade de promover a valorização de espécies comerciais e a inovação e avanço tecnológico no domínio da conservação e processamento do pescado; (6) Estudar os impactos das mudanças climáticas nos ecossistemas oceânicos e litorais, e propor medidas adaptativas (Portaria n.º304/2012 de 4 Outubro).

As actividades como bolseiro têm sido desenvolvidas no Departamento do Mar e Recursos Marinhos, Grupo de Investigação de Contaminantes e Impactes Ambientais, constituído pelos laboratórios de contaminantes orgânicos, metais e bentos. Os seus principais vectores de actuação são:

1. Investigação Científica – Biogeoquímica marinha, Toxicologia e Contaminantes;
2. Formação avançada – Acolhe investigadores no âmbito de programas próprios e cooperativos de investigação assegurando as condições para a execução das actividades no âmbito desses programas (5 Pós-Doutoramento, 5 Doutoramentos e 1 Mestrado);
3. Prestação de Serviços e Apoio à decisão – Impactes Ambientais, Aquacultura e Pescas, Dragagens, Directiva-Quadro da Água e Estratégia Marinha Europeia.

O Programa Doutoral em Ciências do Mar e do Ambiente com duração de quatro anos, correspondendo o primeiro ano, ao ano curricular e os três seguintes à elaboração da dissertação e à frequência de acções de formação na área do Empreendedorismo. O objectivo geral foi o treino e a formação de profissionais que possam apoiar a gestão do mar e do ambiente e o desenvolvimento de

actividades económicas associadas, através de uma componente de formação científica de base e de uma componente de investigação avançada.

**Principais actividades e funções desenvolvidas:**

- Frequência das seguintes disciplinas: Recursos da Zona Económica Exclusiva, Oceanografia Física, Poluição em Zonas Costeiras, Ecologia Marinha, Ambiente Atmosférico e Clima, Direito do Mar e do Ambiente, Planeamento de Recolha e Análise de Dados e Dinâmica do Oceano Costeiro.
- Aquisição de competências na área do Empreendedorismo;
- Formação prática e teórico-prática em matérias consideradas fundamentais para o posterior, desenvolvimento da investigação com vista à elaboração da dissertação. Deste modo, foram frequentados dois laboratórios, com diferentes temas, em que as tarefas desenvolvidas foram as seguintes:

**Laboratório do CESAM – Escorrências superficiais em zonas áridas: Efeitos ecotoxicológicos em espécies aquáticas**

- Revisão bibliográfica sobre os impactos dos incêndios florestais em sistemas aquáticos;
- Caracterização físico-química das escorrências, com especial ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) e nos nutrientes;
- Avaliação ecotoxicológica das escorrências provenientes de zonas áridas em espécies aquáticas de diferentes níveis tróficos (bactérias, algas, macrófita e cladóceros) segundo os procedimentos definidos pela OECD e pela USEPA;
- Análise da importância dos HAPs e nutrientes para os eventuais efeitos ecotoxicológicos;
- Elaboração de relatório.

**Laboratório do IPMA – Níveis de metais em peixes de vários estuários portugueses:**

- Avaliação dos níveis de metais (As, Cd, Pb, Cu, Hg, Zn) em diferentes órgãos (fígado e músculo) de peixes, designadamente o linguado (*solea solea*), a taíña (*Liza sp.*), o robalo (*Dicentrarchus labrax*) e enguia (*Anguilla anguilla*) provenientes de quatro estuários portugueses, Douro, Mondego, Tejo e Sado;
  - Processamento de amostras de organismos, metodologia analítica e instrumental para a determinação de metais por espectrofotometria de massa com fonte inductiva de plasma (ICP-MS) e espectrometria de absorção atómica por pirólise com amálgama de ouro e processamento e tratamento dos dados;
  - Elaboração de relatório.
- Investigação – Efeitos Tóxicos dos Incêndios Florestais: Avaliação da Toxicidade de Escorrências de Áreas Áridas na Biota Aquática (Anexo VII):
    - Participação no Projecto FIRECNUTS (Efeito de fogos florestais na quantidade e dinâmica do carbono e nutrientes no solo e na sua exportação por escorrência superficial);
    - Apresentação de comunicações sob a forma de poster, em Congressos Internacionais (Keizer et al., 2010; ME Varela et al., 2012; Keizer et al., 2012)

- Selecção e instrumentação da área de estudo;
- Processamento e determinação de metais por ICP-MS (vanádio, crómio, manganês, cobalto, níquel, cobre, zinco, arsénio, cádmio e chumbo) e por espectrometria de absorção atómica por pirólise com amálgama de ouro (mercúrio) e de HAPs (16 prioritários segundo a USEPA) por Cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS) em matrizes de solo, cinzas e águas;
- Análise e tratamento estatístico dos dados obtidos;
- Apresentação de comunicações sob a forma de poster, em Congressos Internacionais (Campos et al. 2011a; Campos et al., 2012);
- Avaliação ecotoxicológica das escorrências provenientes de zonas ardidas em espécies aquáticas de diferentes níveis tróficos (bactérias, algas, macrófita e cladóceros) segundo os procedimentos definidos pela OECD e pela USEPA;
- Análise estatística dos bioensaios e das análises de metais e PAHs através de software SPSS® e SIGMASTAT® e sua interpretação;
- Apresentação de comunicações sob a forma de poster, em Congressos Internacionais (Campos et al., 2011; Silva et al., 2012) assim como publicação de artigo científico (Campos et al., 2012).



#### 4. ANÁLISE DA EVOLUÇÃO DO PERCURSO PROFISSIONAL

As actividades profissionais desenvolvidas até à presente data, em áreas distintas, estiveram sempre relacionadas entre si pela Química, permitindo colocar em prática diversos conhecimentos adquiridos durante a licenciatura.

A primeira experiência profissional após a conclusão da licenciatura foi como docente numa escola secundária. Esta transição do meio académico para o profissional foi bastante tranquila, apesar de se estar perante uma situação nova, com um grupo de alunos de quem nada se sabia mas com quem se teria rapidamente, de estabelecer uma relação salutar e produtiva. As características da relação estabelecida conduziram à compreensão e aceitação das tarefas a realizar e à apreensão dos conteúdos programáticos, permitindo assim desenvolver a capacidade para transmitir conhecimentos de forma clara e sem ambiguidades para um grupo heterogéneo. O desenvolvimento desta competência foi muito importante para o desempenho de algumas actividades profissionais posteriores.

As actividades desenvolvidas na Caima- Indústria de Celulose, S.A., foram fulcrais para a aquisição das mais variadas competências. O trabalho desenvolvido envolveu diversas temáticas, conhecimentos e situações novas e não familiares, em contextos alargados e multidisciplinares, relacionados com várias áreas, mas sempre interligados com a química, a gestão de laboratórios e projectos de investigação. De salientar que os conhecimentos adquiridos durante a licenciatura em áreas como a Química Analítica, Química Orgânica, Química Inorgânica, Métodos Instrumentais de Análise, Química-Física e Estatística foram fundamentais para as actividades desenvolvidas.

O percurso profissional na Caima, começou no desenvolvimento de projectos de investigação na área de tratamentos de efluentes líquidos industriais, e a realização de ensaios em águas, e efluentes pastas e papéis. Permitiu aprender muito sobre a elaboração e implementação dos parâmetros de análise, conhecimentos sobre as águas residuais industriais, o processo de fabrico da celulose e dos processos suporte. Passado um ano, chegaram novas competências e funções, nomeadamente na gestão do laboratório, gestão de pessoas e recursos materiais como responsável de equipa. Um grande desafio durante este período, foi a coordenação da implementação do Sistema de Gestão da Qualidade do Laboratório, segundo o referencial NP EN ISO/IEC 17025. Este permitiu consolidar todo o trabalho desenvolvido no laboratório e ser reconhecido, por uma entidade externa, a sua competência para a realização de determinados ensaios. Foi o alcançar de um objectivo proposto pela empresa, mas também um objectivo muito pessoal, uma vez que todo o projecto de implementação da Acreditação do laboratório foi efectuado sem recurso a empresas de consultoria. Foi um trabalho de toda a equipa do laboratório.

Com a Acreditação, novas competências chegaram, como Gestor do Sistema da Qualidade do Laboratório. O próximo desafio foi o projecto de implementação e gestão de laboratórios de zona, nas diferentes secções da fábrica, de modo a haver um acompanhamento, na hora, das várias fases do processo de fabrico de celulose. Foi, por isso, necessário lidar com as mais variadas situações, desde os inexistentes conhecimentos de química dos operadores (não eram analistas), até à implementação de

métodos de ensaio. Com este projecto novas funções surgiram, como responsável pelo controlo da qualidade do produto final (pasta de celulose) e dos laboratórios de zona.

A experiência profissional numa indústria foi muito importante para a evolução como profissional uma vez que permitiu dar uma perspectiva muito global da aplicação dos conhecimentos académicos e a sua transposição para o mundo do trabalho. Enquanto responsável por um serviço na empresa onde desempenhou funções, teve a oportunidade de desenvolver as suas capacidades de comunicação: (1) ao nível de reportar à Direcção Fabril e Geral; (2) resolução dos problemas da equipa de trabalho, à sua responsabilidade; (3) com os diferentes departamentos e serviços, os quais eram considerados como clientes do laboratório, sob a sua responsabilidade.

Durante todo o percurso profissional foi sempre tentando adquirir mais competências para as funções que desempenha, mantendo uma constante procura de conhecimento para melhor responder aos desafios que lhe são colocados.

Actualmente um novo desafio, a área da investigação científica, onde a sua formação académica e complementar, assim como, a sua experiência profissional têm revelado ser factores imprescindíveis no desempenho das suas novas actividades.

Toda actividade profissional desempenhada até ao momento tem permitido um crescimento e consolidação da posição e conhecimento tendo sempre como objectivo a evolução profissional e pessoal.

A análise do percurso profissional permite verificar que houve um percurso evolutivo, em que existiram oportunidades de crescimento tanto a nível de aptidões, competências técnicas e pessoais, assim como como organizacionais, entre as quais se destacam:

- Liderança organizacional, tirando máximo partido da organização;
- Desenvolvimento de planos bem estruturados;
- Capacidade para desenhar estratégias dirigidas à consecução de objectivos globais e específicos;
- Capacidade de mobilização e motivação de pessoas;
- Aptidão para a resolução de conflitos;
- Facilidade de relacionamento interpessoal;
- Capacidade de planeamento, organização e optimização de recursos humanos e materiais;
- Assumir uma postura energética e orientada para acção;
- Capacidade para assumir projectos e compromissos;
- Capacidade de resolver problemas complexos e multidisciplinares e orientado para resultados e metas;
- Capacidade de visão global e estratégia e antecipação de cenários;
- Capacidade de decisão;
- Assertividade;
- Capacidade para gerir a mudança;
- Facilidade de adaptação a novas situações, a diferentes contextos e grupos de trabalho;

- Facilidade em assumir responsabilidades e novos desafios assim como confiante no desempenho de novas funções;
- Boa capacidade de comunicação e argumentação.



## 5. CONCLUSÃO

Submete-se o presente relatório no âmbito do Despacho n.º 20/2010, com vista à obtenção do grau de Mestre em Bioorgânica. Um dos principais objectivos da elaboração deste relatório é a apresentação da experiência profissional de forma a responder ao requisito do programa “Para ser Mestre”.

O percurso profissional até à presente data tem permitido por em prática muitos dos conhecimentos adquiridos durante a Licenciatura em Química e na parte curricular do mestrado, assim como a aquisição e desenvolvimento de outras valências complementares (não abrangidas durante o percurso académico) na área de trabalho em equipa, nomeadamente espírito de equipa e persistência, gestão de recursos humanos e materiais. Estas foram complementadas com a Pós-Graduação em Gestão de Laboratórios e formação complementar em áreas específicas, destacando-se a validação de métodos e Acreditação de Laboratório, conferindo assim as competências necessárias para planear, gerir e dinamizar laboratórios de análises químicas.

Todo o percurso profissional permitiu desenvolver diferentes funções e competências, interesse em aprofundar e adquirir novos conhecimentos.

Foram apresentadas as experiências mais relevantes do percurso profissional, mas em maior detalhe, a que desenvolveu durante maior número de anos, dando, deste modo, a conhecer o seu papel e envolvimento na organização da empresa, assim como o conhecimento, experiência e competências adquiridas. Com a Acreditação do Laboratório e todas as actividades daí decorrentes, assim como de outras funções desempenhadas nesta empresa, foi possível uma integração de conhecimentos nas mais variadas áreas, lidar com questões complexas, desenvolver soluções em contextos novos, alargados e multidisciplinares, culminando na implementação e Gestão de Sistemas de Qualidade em Laboratórios. Pretendeu-se desta forma, apresentar a experiência e o conhecimento adquirido na área. Apesar de sentir uma grande satisfação com o alcançado na empresa, houve uma necessidade pessoal de mudança, optando-se por um novo rumo profissional, a investigação, demonstrando assim, que a aprendizagem e a evolução pessoal é uma necessidade que nunca termina.

Os conhecimentos, as competências e a experiência profissional que se encontram descritas neste relatório, permitem concluir que existe uma forte ligação entre os objectivos do Mestrado e a experiência profissional desenvolvida até ao momento.



## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adler E, 1977. Lignin Chemistry – Past, Present, Future. Wood Sci. Technol., 21, 169-218.
- Afonso G, 2002. Laboratórios Acreditados de Portugal: Caracterização do universo. Em: Laboratórios de Portugal- Volume 1, Laboratórios Acreditados. G Afonso (Ed.), Editideias, Lisboa.
- Almeida Júnior A, 2002. Laboratório é a fábrica de resultados e serviços. Em: Laboratórios de Portugal- Volume 1, Laboratórios Acreditados. G Afonso (Ed.), Editideias, Lisboa.
- Almeida-Vara E, 1995. Expression of the *lipH8* gene of *Phanerochaete chrisosporium* in *Aspergillus niger* and *Penicillium frequentans*. Doctoral Thesis, University of Westminster, London.
- Caima – Indústria de Celulose, S.A., 2012. Declaração Ambiental.
- Capelas L, 2002. Função Acreditação: Um factor diferenciador no mercado global. Em: Laboratórios de Portugal- Volume 1, Laboratórios Acreditados. G Afonso (Ed.), Editideias, Lisboa.
- Cortez L, 2002. Os laboratórios e a sua inserção na sociedade e economia portuguesas. Em: Laboratórios de Portugal- Volume 1, Laboratórios Acreditados. G Afonso (Ed.), Editideias, Lisboa.
- Decreto-Lei n.º 68/2012 de 20 de Março 2012. Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente, do Ordenamento do Território. Diário da República, 1ª série – N.º 57 de 20 de Março de 2012.
- Deshpande MV, Eriksson K-E, 1984. Reutilization of Enzymes for Saccharification of Lignocellulosic Materials. Enzyme Microb. Technol. 6, 338-340.
- Duarte JMS, 2002. Assegurar o desenvolvimento sustentado dos Laboratórios e valorizar a Acreditação. Em: Laboratórios de Portugal- Volume 1, Laboratórios Acreditados. G Afonso (Ed.), Editideias, Lisboa.
- EA, 2003. EA guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing. EA- 4/16 G:2003, European co-operation for Accreditation
- Eckenfelder Jr. WW, 1989. Industrial Water Pollution Control. New York: McGraw-Hill Book Company.
- EN 872:2005 - Water quality - Determination of suspended solids - Method by filtration through glass fibre filters. European Standard, European Committee for Standardization (CEN).
- Eriksson K-E, 1984. Advances in Microbial Delignification. Biotechnological Advances, 2 (2), 149-160.
- Eriksson K-E, 1985. Microbial Delignification of Lignocellulosic Materials. Forestry Chronicle 6, 459-463.
- Eurachem/CITAC Guide, 2007. Use of uncertainty information in compliance assessment. SRL Ellison and A Williams (Eds.), 1<sup>ST</sup> edition, Eurachem and Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry.
- Eurolab, 2007. Measurement uncertainty revisited: alternative approaches to uncertainty evaluation. Technical Report No. 1/2007, March 2007, European Federation of National Associations of Measurements, Testing and Analytical Laboratories.
- Feijoo G, Vidal G, Moreira MT, Méndez R Lema JM, 1995. Degradation of high molecular weight compounds of Kraft pulp mill effluents by a combined treatment with fungi and bacteria. Biotechnology Letters, 17 (11), 1261-1266.

Fengel D, Wegener G, 1984. Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter (Ed.), Berlin and New York, USA.

Ferreira F, Carlsson S, Silva RT, Kindh T, Hansen G, Arroja L, Prates A, 2001. Tecnologia Multi-Etápica aplicada a reactores aeróbios. XVIII Encontro Nacional da Tecnicelpa, Artigo 29, 285-293, Figueira da Foz, Portugal.

Ganopa C, 2002. Actividade laboratorial de suporte à economia. Em: Laboratórios de Portugal- Volume 1, Laboratórios Acreditados. G Afonso (Ed.), Editideias, Lisboa.

Goldstein IS, 1991. Overview of the chemical composition of wood. Em: Wood Structure and Composition. M. Lewis and IS. Goldstein (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York.

Gonçalo D, Teixeira R, Oliveira R, 2002. Decem as empresas Certificadas recorrer a Laboratórios Acreditados?. Em: Laboratórios de Portugal- Volume 1, Laboratórios Acreditados. G Afonso (Ed.), Editideias, Lisboa.

Guedelha J, 2002. Investir na inovação tecnológica para garantir o futuro... hoje!. Em: Laboratórios de Portugal- Volume 1, Laboratórios Acreditados. G Afonso (Ed.), Editideias, Lisboa.

ISO 534:2011 - Paper and board — Determination of thickness, density and specific volume. International Standard Organization.

ISO 536:2016 - Paper and board — Determination of grammage. International Standard Organization.

ISO 638:2008 - Paper, board and pulps- Determination of dry matter content- Oven-drying method. International Standard Organization.

ISO 1762:2001 - Paper, board and pulps- Determination of residue (ash) on ignition at 525°C. International Standard Organization.

ISO 1924-2:2008 – Paper and board — Determination of tensile properties. Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min). International Standard Organization.

ISO 1974: 2012 – Paper and board — Determination of tearing resistance. Elmendorf method. International Standard Organization.

ISO 2470:2009 - Paper, board and pulps — Measurement of diffuse blue reflectance factor - Part 1: Indoor daylight conditions (ISO brightness). International Standard Organization.

ISO 2471: 2008 – Paper and board — Determination of opacity (paper backing) — Diffuse reflectance method. International Standard Organization.

ISO 3688: 1999 – Pulps — Preparation of laboratory sheets for the measurement of diffuse blue reflectance factor (ISO brightness). International Standard Organization.

ISO 5264: 2011 - Pulps- Laboratory beating- Part 2: PFI mill method. International Standard Organization.

ISO 5267-1:1999 - Pulps- Determination of drainability- Part 1: Schopper-Riegler method. International Standard Organization.

ISO 5269:2005 Pulps — Preparation of laboratory sheets for physical testing —Part 1: Conventional sheet-former method. International Standard Organization.

ISO 5270:2012 Pulps- Laboratory Sheets- Determination of Physical Properties. International Standard Organization.

ISO 5351:2010 - Pulps- Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamina (CED) solution. International Standard Organization.

ISO 5813:1983 - Water quality – Determination dissolved oxygen- Iodometric method. International Standard Organization.

ISO 5815-1:2003 - Water quality – Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD<sub>n</sub>) Part 1 - Dilution and seeding method with allylthiourea addition. International Standard Organization.

ISO 6060: 1989 – Water Quality – Determination of the chemical oxygen demand. International Standard Organization.

ISO 6878: 2004 – Water Quality – Determination of phosphorus — Ammonium molybdate spectrometric method. International Standard Organization.

ISO 9000:2005 – Quality management systems – Fundamentals and vocabulary. International Standard Organization.

ISO 9001:2008 – Quality management systems – Requirements. International Standard Organization.

ISO/IEC 17025: 2005 - General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. International Standard Organization.

ISO/IEC Guide 98-3: 2008. Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM: 1995) International Standard Organization.

ISO 14001:2004 - Environmental management systems -- Requirements with guidance for use. International Standard Organization.

ISO 14453:1997 - Pulps- Determination of acetone-soluble matter. International Standard Organization.

ISO 15189: 2012 – Medical laboratories - Requirements for quality and competence. International Standard Organization.

Krässig HA, 1993. The Fiber Structure. Em: Celulose, Accessibility and Reactivity. Gordon and Breach Science Publishers, Polymer Monographs, Vol. 11, Yverdon, Switzerland.

Klock U, Muñiz GIB, Hernandez JA, Andrade AS, 2005. Química da Madeira. 3ª Edição. Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Curitiba.

Lopes A, 2002. Os laboratórios de ensaio e a certificação de produtos. Em: Laboratórios de Portugal- Volume 1, Laboratórios Acreditados. G Afonso (Ed.), Editideias, Lisboa.

Matos JR, 2002. Laboratórios Acreditados: um factor de competitividade. Em: Laboratórios de Portugal- Volume 1, Laboratórios Acreditados. G Afonso (Ed.), Editideias, Lisboa.

Monteiro LA, 2002. Empresas, Qualidade e Laboratórios Acreditados. Em: Laboratórios de Portugal- Volume 1, Laboratórios Acreditados. G Afonso (Ed.), Editideias, Lisboa.

Metcarf E, 1991. Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse. 3<sup>rd</sup> edition, USA, McGraw-Hill.

Neto MMPPM, Rocha MMGS, Campos IMN, 2001. Nafion-coated Mercury film electrodes for square wave stripping voltammetric determination of lead and cadmium in continuous flow. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 19, 57-71.

Nordtest, 2012. Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories. NT Technical Report, TR 537 ed. 3.1, Nordic Innovation, Oslo.

NP 687:1989 - Papel- Determinação da Resistência ao Rebentamento. Norma Portuguesa, Instituto Português da Qualidade.

NP EN ISO 9000:2005 - Sistemas de gestão da qualidade. Fundamentos e vocabulário (ISO 9000). Norma Portuguesa, Instituto Português da Qualidade.

NP EN ISO 9001:2008 - Sistemas de gestão da qualidade. Requisitos (ISO 9001). Norma Portuguesa, Instituto Português da Qualidade.

NP EN ISO 14001: 2012 - Sistemas de gestão ambiental. Requisitos e linhas de orientação para a sua utilização (ISO 14001:2004). Norma Portuguesa, Instituto Português da Qualidade.

NP EN ISO/IEC 17025:2005 - Requisitos gerais de competência para Laboratórios de ensaio e calibração (ISO/IEC 17025). Norma Portuguesa, Instituto Português da Qualidade.

OGC001: 2010 - Guia para a aplicação da NP EN ISO/IEC 17025. Instituto Português de Acreditação.

OGC002: 2011 - Guia para a Acreditação de Laboratórios químicos. Instituto Português de Acreditação.

OGC007: 2007 - Guia para a quantificação de incertezas em ensaios químicos. Instituto Português de Acreditação.

Okamora K, 1990. The Structure of Celulose. Em: Wood and Cellulosic Chemistry. E David N-S Hon and Nobuo Shiraiishi (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York.

Parham RA, 1983. Ultrastructure and Chemistry. Em: Pulp and Paper Manufactures, Vol. 1: Properties of Fibrous Raw Materials and their Preparation for Pulping. MJ Kocurek and F. Stevens (Eds.), Canadian Pulp and Paper Association, Canadá.

Pedrosa JMM, Prates AFS, Campos IMAN, Pinel M, 2002. Tratamento de Efluentes da Indústria de Celulose por Ressonância Electromagnética. XVIII Encontro Nacional da Tecnicelipa, Artigo 28, 277-284, Figueira da Foz, Portugal.

Pereira H, Graça J, Rodrigues JC, 2003. Wood chemistry in relation to quality. Em: Wood quality and its biological basis. JR Barnett and G Jeronimidis (Eds.), CRC Press Oxford.

Petterson, R, 1984. The Chemical Composition of Wood. Em: The Chemistry of Solid Wood, Chapter 2. R Rowell (Ed.), Advances in Chemistry, Vol. 207. American Chemical Society.

Portaria nº. 304/2012 de 4 de Outubro. Anexo: Estatutos do Instituto do Mar e da Atmosfera, IP. Diário da República, 1ª série – N.º 193 de 4 de Outubro de 2012.

Raghukumar C, Chadramoha D, Michel FC, Reddy CA, 1996. Degradation of lignin and decolorization of paper mill bleach plant effluent (bpe) by marine fungi. *Biotechnology Letters*, 18, 105-106.

RELACRE, 2002. Exemplos de cálculos de incertezas. Guia EURACHE/RELACRE 1, Edição 1: Setembro 2002, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal (RELACRE).

Saka S, 1990. Chemical Composition and Distribution. Em: Wood and Cellulosic Chemistry. E David N-S Hon and Nobuo Shiraishi (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York.

Sjöström E, 1993. Wood Chemistry, Fundamentals and Applications. 2<sup>nd</sup> edition. Academic Press, London, UK.

SMEWW 4500-H<sup>+</sup> B – Determination of the pH Value – Electrometric Method. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water. LS Clesceri, AE Greenberg, AD Eaton (Eds.), American Public Health Association (APHA).

SMEWW 4500-N B – Determination of Nitrogen- In-Line UV/Persulfate Digestion and Oxidation with Flow Injection Analysis. Standard Methods For The Examination Of Water And Waste Water. LS Clesceri, AE Greenberg, AD Eaton (Eds.), American Public Health Association (APHA).

TAPPI 203 cm:1999 - Alpha, beta- and gamma-cellulose in pulp. TAPPI Standards, Technical Association of the Pulp and Paper Industry.

VAM, 2000 - Development and harmonisation of measurement uncertainty principle. Part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data. VAM project 3.2.1, version 5.1, VJ Barwick and SRL Ellison, Valid Analytical Measurement.

Vasconcelos H, 2002. Vale a pena Acreditar? A Acreditação de um laboratório é importante? Vai continuar a ser importante?. Em: Laboratórios de Portugal- Volume 1, Laboratórios Acreditados. G Afonso (Ed.), Editideias, Lisboa.

Ventura MR, 2002. Importância da Acreditação de Laboratórios na economia global. Em: Laboratórios de Portugal- Volume 1, Laboratórios Acreditados. G Afonso (Ed.), Editideias, Lisboa.

VIM, 2012. Vocabulário Internacional de Metrologia - Conceitos fundamentais e gerais e termos associados. Instituto Português da Qualidade.

Weiser ME, Berglung M, 2009. Atomic weights of the elements 2007 (IUPAC Technical Report). Pure Applied Chemistry, 81 (11), 2131-2156.



## 7. ANEXOS



## **ANEXO I- Formação complementar**

### **LABORATÓRIO**

- Cálculo de Incertezas em Análises Químicas – Soquímica, 2000
- Tratamento Estatístico de Resultados em Química Analítica – Soquímica, 2000
- Controlo da Qualidade em Análise Química – RELACRE, 2001
- Acreditação de Laboratórios – Análises Químicas, Clínicas e Microbiológicas – RELACRE, 2002
- Metrologia Aplicada - RELACRE, 2004
- Análise de Certificados de Calibração - RELACRE, 2005
- Segurança e Saúde em Laboratórios - RELACRE, 2006
- Incertezas em Laboratórios de Análises Químicas - RELACRE, 2007
- A Função Metrológica na Empresa – Sistemas de Gestão dos DMM - RELACRE, 2008
- Métodos Estatísticos para Comparação de Populações (ANOVAS) – UNAVE, 2013

### **QUALIDADE**

- ISO 9001:2000 – Euro-Symbiose, 2000
- Gestão da Qualidade Visando a Certificação – SGCE, 2001

### **AUDITORIAS**

- Auditorias da Qualidade – SGCE, 2001
- Auditorias Ambientais – Pricewaterhouse Coopers, 2002
- Auditorias Internas da Qualidade (ISO 9001:2000) - Euro-Symbiose, 2002
- Auditorias a Laboratórios – RELACRE, 2004
- Auditores Internos de Qualidade e Ambiente – Foconsultores, 2005
- Auditorias em Laboratórios – ISQ, 2007

### **HIGIENE E SEGURANÇA**

- Higiene e Segurança Industrial – Euro-Symbiose, 2004
- Primeiros Socorros – GESTOUT, 2008

### **INFORMÁTICA**

- Microsoft Access 2000 - Operação – Galileu, 2001

### **OUTROS**

- First Certificate in English, da Universidade de Cambridge, 1990
- Liderança para Chefias – GESTOUT, 2006
- Da expressão Dramática à Comunicação – IEPF, 2008

- Animação de Grupos em Formação – IEFP, 2008
- Certificado de aptidão Profissional, 2008
- Curso de Leituras e Interpretação de Cartas de Solos – Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2011

#### **PARTICIPAÇÃO EM CONFERÊNCIAS, SEMINÁRIOS E CONGRESSOS**

- Conferência “Qualidade e Ambiente” – Ministério do Ambiente e do Desenvolvimento do Território, Lisboa, 1999
- Seminário “Análise Elementar e Cromatografia Gasosa” – UNICAM, Lisboa, 2000
- Congresso “1º Congresso Nacional da Qualidade” – Instituto Português da Qualidade, Lisboa, 2000
- Workshop “A Nova Norma EN ISO/IEC 17025:2005- Perspectivas para os Laboratórios” – RELACRE, Lisboa, 2005
- Workshop “Impacto da Revisão da Regulamentação da Nova Abordagem” – Instituto Português da Qualidade, Lisboa, 2008
- Seminário “Casos Práticos de Avaliação de Solos Contaminados” – Departamento de Química da Universidade de Aveiro, Aveiro, 2013

#### **COMUNICAÇÕES**

- Keizer JJ, Nunes JP , Rial-Rivas ME , Varela MET , Abrantes NJ , Vasques ARPF, Vieira DCS, **Campos IMAN** , Malvar M , Maia PAA , Ferreira RSV, Prats S , Boulet AK , Pedrosa ET, Fernandes IAC , Faria SR, 2010. Land degradation risk assessment following wildfire in Portugal - the challenge of an integrated approach. International Workshop: Research and post-fire management: Soil protection and rehabilitation techniques for burnt forest ecosystems.. October 6-8, 2010, Santiago de Compostela, Spain (poster).
- **Campos I**, Abrantes N, Pereira P, Raimundo J, Canário J, Vieira D, Vale C, Ferreira A, Keizer JJ, 2011a. Metals in ashes and burnt forest soils in north-central Portugal. European Geosciences Union General Assembly Meeting. 03-08/04, Vienna, Austria (poster).
- **Campos I**, Abrantes N, Vidal T, Gonçalves F, Keizer JJ, 2011b. Off-site environmental impacts of wildfires: evaluation of the toxicity of runoff from a burnt area on freshwater aquatic species. SETAC Europe 21st Annual Meeting. 15-19/05, Milan, Italy (poster).
- Keizer JJ, Pinto R , Varela MET, Prats SA, Nunes MIS, Nunes JP, Martins MAS, Malvar MC, Machado AI, Ferreira RSV, Faria SR, Esteves VI, Cerqueira MMA, Caria MMPF, **Campos IMAN**, Abrantes NJ, 2012. FIRECNUTS - wildfire effects on carbon and nutrient losses by runoff. EUROSIL2012, 4th Int.Congress of the ECCS “Soil science for the benefit of mankind and environment”. 2-6/07/2012, Bari, Italia (poster).
- **Campos I**, Abrantes N, Pereira P, Vale C, Ferreira A, Keizer JJ, 2012. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons and metals in ashes released from a forest fire. European Geosciences Union Assembly Meeting (EGU). 22-27 April, Vienna, Austria (poster).

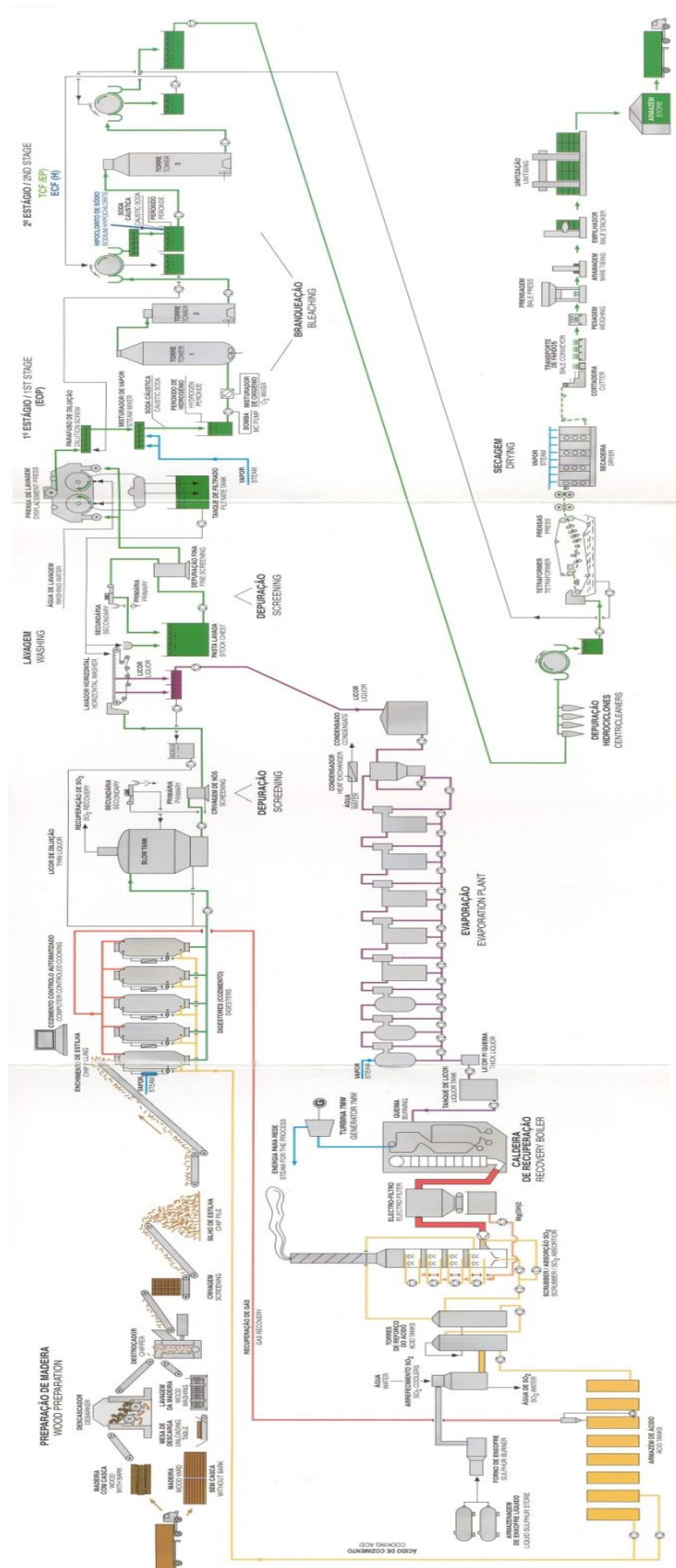
- ME Varela, SR Faria, **IMAN Campos**, MMPF Caria, RSV Ferreira, AI Machado, MAS Martins, R Pinto, SA Prats, VI Esteves, JJ Keizer, 2012. Effects of wildfire on soil organic carbon export by runoff in Central Portugal. EGU General Assembly. 22 – 27 April 2012, Viena, Austria (poster).
- Silva V, Abrantes N, Pereira J, **Campos I**, Keizer J, Gonçalves F, 2012. Toxicity assessment of aqueous extracts of ashes from forest fires. XVI Congress of the Iberian Association of Limnology. 2-6/06, Guimarães, Portugal (poster).

## **PUBLICAÇÕES**

- Neto MMPM, Rocha MMGS, Campos IMN, 2001. Nafion-coated Mercury film electrodes for square wave stripping voltammetric determination of lead and cadmium in continuous flow. Portuguese Electrochimica Acta, 19, 57-71.
- **Campos I**, Abrantes N, Vidal T, Bastos AC, Gonçalves F, Keizer JJ, 2012. Assessment of the toxicity of ash-loaded runoff from a recently burnt eucalypt plantation. European Journal of Forest Research. 131, 6, 1889-1903.



ANEXO II- Fluxograma do processo industrial da CAIMA





## ANEXO III- Metodologia para estimativa de incertezas utilizando a abordagem “passo a passo”

### 1. ANALISAR O MÉTODO E ESPECIFICAR A MENSURANDA

Especificar o que está a ser medido, incluindo a relação entre a mensuranda e as grandezas de entrada (isto é, grandezas medidas, valores padrão de calibração, etc.), das quais ela depende. Descrição do método.

### 2. IDENTIFICAR AS PRINCIPAIS FONTES DE INCERTEZA

Listar as possíveis fontes de incerteza. Isso incluirá as fontes que contribuem para a incerteza dos parâmetros da relação estabelecida em 1., mas podendo também incluir outras fontes (por exemplo, a variabilidade e a exactidão).

### 3. DEFINIR O TIPO DE INCERTEZA

**TIPO A** - Quando n observações independentes tenham sido efectuadas para uma das grandezas de entrada (xi) nas mesmas condições de medição.

**TIPO B** - Quando a avaliação de uma estimativa de uma grandeza de entrada (xi) por outro meio que não o da análise estatística de uma série de observações repetidas.

### 4. QUANTIFICAR AS FONTES DE INCERTEZA

Identificar o tipo de distribuição para cada fonte de incerteza

**TIPO A** ⇒ Série de Medições [S]

**TIPO B** ⇒ Normal [N]

**TIPO B** ⇒ Rectangular [R]

### 5. CALCULAR A INCERTEZA PADRÃO COMBINADA

Combinar as incertezas padrão usando a lei de propagação de incertezas, de forma a obter-se a incerteza combinada

**Calcular a variância para cada fonte de incerteza**

$$\Rightarrow v_N = \frac{Inc^2}{4} \quad (56)$$

$$\Rightarrow v_R = \frac{Inc^2}{3} \quad (57)$$

$$\Rightarrow S_S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (l_i - l_m)^2}{n-1}} \Rightarrow v_S \frac{S_S^2}{n} \quad (58)$$

**Calcular a incerteza padrão para cada fonte de incerteza**

$$\Rightarrow Inc_{Pad} = \sqrt{v_x} \quad (59)$$

**Determinar o Número de Graus de Liberdade para cada fonte de incerteza**

Rectangular [R] ⇒ Probabilidade 100 %

Número de Graus de Liberdade [NL] = infinito (500 000)

Rectangular [R] ⇒ Probabilidade < 100 %

Número de Graus de Liberdade [NL] = 50

Normal [N] ⇒ Se não houver indicação expressa

Número de Graus de Liberdade [NL] = 50

Série de Medições [S] ⇒ Número de Graus de Liberdade [NL] = n-1

**Exprimir em termos matemáticos a dependência da mensuranda Y (Grandeza de Saída), em relação às Grandezas de Entrada X<sub>i</sub>.**

Numa comparação directa ⇒ Y = X + ΔX

**Calcular o coeficiente de Sensibilidade para cada fonte de incerteza**

$$\Rightarrow C_i = \frac{\partial Y}{\partial X_i} \quad (60)$$

**Calcular a Incerteza Padrão da Grandeza objecto de medição**

$$\Rightarrow Inc_{PadY} = \sqrt{\sum (C_i^2 \times v_i)} \quad (61)$$

**Calcular o Número de Graus de Liberdade (NL) objecto de medição**

$$\Rightarrow NL_y = V_{ef} = \frac{Inc_{PadY}^4}{\sum_{i=1}^n \frac{(C_i \times Inc_{Padi})^4}{NL_i}} \quad (62)$$

**6. CALCULAR A INCERTEZA EXPANDIDA**

A Incerteza Expandida (U), obtém-se pela multiplicação da incerteza padrão, Inc<sub>PadY</sub> (u(y)) da estimativa da grandeza de saída pelo factor de expansão k

**Determinar o Factor de Expansão k**

Por tabela, numa distribuição de t-student.

Nos casos em que uma distribuição normal (Gaussiana) possa ser atribuída à mensuranda e a incerteza padrão associada à estimativa da grandeza de saída, tenha suficiente fiabilidade, deve ser usado o factor de expansão k=2. Sendo que, a incerteza expandida expressa corresponde a uma probabilidade expandida de aproximadamente **95%**.

**Calcular a Incerteza Global de Medição**

$$\Rightarrow \begin{aligned} Inc &= k \times Inc_{Pad} \quad \text{ou} \\ U(y) &= k \times u(y) \end{aligned} \quad (63)$$

**ANEXO IV- Equações para o cálculo da incerteza do CBO<sub>5</sub>**

**Equação 8:**

$$\begin{aligned}
 U^2_{CBO_5} = & \left( \frac{CBO_5}{(D_1 - D_5) - (B_1 - B_5) \times f} \right)^2 u^2(D_1) + \left( \frac{CBO_5}{(D_1 - D_5) - (B_1 - B_5) \times f} \right)^2 u^2(D_5) + \\
 & + \left( \frac{CBO_5 \times f}{(D_1 - D_5) - (B_1 - B_5) \times f} \right)^2 u^2(B_1) + \left( \frac{CBO_5 \times f}{(D_1 - D_5) - (B_1 - B_5) \times f} \right)^2 u^2(B_5) + \\
 & + \left( \frac{CBO_5 \times (B_1 - B_5)}{(D_1 - D_5) - (B_1 - B_5) \times f} \right)^2 u^2(f) + \left( \frac{CBO_5}{FD} \right)^2 u^2(FD) = U_F^2
 \end{aligned} \tag{64}$$

**Equação 13:**

$$u^2(OD) = \left( \frac{OD}{V_{Na_2S_2O_3}} \right)^2 u^2(V_{Na_2S_2O_3}) + \left( \frac{OD}{N_{Na_2S_2O_3}} \right)^2 u^2(N_{Na_2S_2O_3}) + \left( \frac{OD}{V'} \right)^2 u^2(V') \tag{65}$$

**Equação 18:**

$$u^2(N_{Na_2S_2O_3}) = \left( \frac{N_{Na_2S_2O_3}}{N_{KIO_3}} \right)^2 u^2(N_{KIO_3}) + \left( \frac{N_{Na_2S_2O_3}}{V_{KIO_3}} \right)^2 u^2(V_{KIO_3}) + \left( \frac{N_{Na_2S_2O_3}}{V_{Na_2S_2O_3, nom.}} \right)^2 u^2(V_{Na_2S_2O_3, nom.}) \tag{66}$$

**Equação 19:**

$$u^2(N_{KIO_3}) = \left( \frac{N_{KIO_3}}{m_{KIO_3}} \right)^2 u^2(m_{KIO_3}) + \left( \frac{N_{KIO_3}}{V_{solução}} \right)^2 u^2(V_{solução}) + \left( \frac{N_{KIO_3}}{pur_{KIO_3}} \right)^2 u^2(pur_{KIO_3}) + \left( \frac{N_{KIO_3}}{MM_{KIO_3}} \right)^2 u^2(MM_{KIO_3}) \tag{67}$$

**Equação 30:**

$$u^2(f) = \left( \frac{f}{V_{balão} - V_{toma}} \right)^2 u^2(V_{balão}) + \left( \frac{f}{V_{balão} - V_{toma}} \right)^2 u^2(V_{toma}) + \left( \frac{f}{V_{balão}} \right)^2 u^2(V_{balão}) \tag{68}$$

**Equação 33:**

$$u^2(FD) = \left( \frac{FD}{V_{balão}} \right)^2 u^2(V_{balão}) + \left( \frac{FD}{V_{toma}} \right)^2 u^2(V_{toma}) \tag{69}$$

onde:

$$\left( \frac{CBO_5}{(D_1 - D_5) - (B_1 - B_5) \times f} \right), \left( \frac{CBO_5 \times f}{(D_1 - D_5) - (B_1 - B_5) \times f} \right), \left( \frac{CBO_5 \times (B_1 - B_5)}{(D_1 - D_5) - (B_1 - B_5) \times f} \right), \left( \frac{CBO_5}{FD} \right),$$

$$\left( \frac{OD}{V_{Na_2S_2O_3}} \right), \left( \frac{OD}{N_{Na_2S_2O_3}} \right), \left( \frac{OD}{V'} \right), \left( \frac{N_{Na_2S_2O_3}}{N_{KIO_3}} \right), \left( \frac{N_{Na_2S_2O_3}}{V_{KIO_3}} \right), \left( \frac{N_{Na_2S_2O_3}}{V_{Na_2S_2O_3, nom.}} \right),$$

$$\left( \frac{N_{KIO_3}}{m_{KIO_3}} \right), \left( \frac{N_{KIO_3}}{V_{solução}} \right), \left( \frac{f}{V_{balão} - V_{toma}} \right), \left( \frac{f}{V_{balão}} \right), \left( \frac{FD}{V_{balão}} \right) e \left( \frac{FD}{V_{toma}} \right)$$

representam os coeficientes de sensibilidade das componentes, respectivamente.



## ANEXO V- Precisão intermédia para o azoto total

### PRECISÃO INTERMÉDIA- AZOTO TOTAL

Norma Associada: SMEWW 4500-N B  
 Equipamento: SKALAR

#### Resultados dos ensaios:

4,98	4,75	4,68	4,60	4,71	5,20	5,16
4,90	4,68	4,64	4,59	4,68	5,01	4,96
4,83	4,66	4,66	4,58	4,69	4,98	4,87
4,75	4,67	4,66	4,52	4,61	4,96	4,91
4,84	4,57	4,65	4,65	4,62	5,00	4,75
4,82		4,77	4,62	4,65	5,01	4,83
4,77		4,65	4,63	4,59	4,93	4,80
4,78		4,65	4,68	4,53	4,98	4,83
4,76		4,62	4,65	4,51	4,98	4,72
4,87		4,52	4,85	4,62	4,94	4,72

#### Cálculos:

$X_i$	4,83	4,67	4,65	4,64	4,62	5,00	4,86
$s_i$	0,07	0,06	0,06	0,09	0,07	0,08	0,13
$CV_i(\%)$	1,49	1,38	1,31	1,88	1,42	1,51	2,74
Máximo	4,98	4,75	4,77	4,85	4,71	5,20	5,16
Mínimo	4,75	4,57	4,52	4,52	4,51	4,93	4,72
Amplitude	0,23	0,18	0,25	0,33	0,20	0,27	0,44

#### Cálculo da Precisão Intermédia:

**X** = 4,76 mg N L<sup>-1</sup>  
**S** = 0,160 mg N L<sup>-1</sup>  
**CV** = 3,36 %  
**r** = 0,44 mg N L<sup>-1</sup>  
**R** = 9,30 %

**X<sub>i</sub>** - média das leituras do ensaio *i*  
**s<sub>i</sub>** - desvio-padrão das leituras do ensaio *i*  
**CV<sub>i</sub>** - coeficiente de variação das leituras do ensaio *i*

**X** - média dos ensaios  
**S** - desvio-padrão dos ensaios  
**CV** - coeficiente de variação dos ensaios  
**r** - lim. de reprodutibilidade do método, em valor absoluto:  $r = 2,77 \times S$   
**R** - lim. de reprodutibilidade do método, em percentagem:  $R = 2,77 \times CV$

**Obs.:** O limite de reprodutibilidade é o valor abaixo do qual se deve situar com uma probabilidade de 95% a diferença entre determinações sucessivas



**ANEXO VI- Incerteza padrão associada à exactidão para o azoto total**

**INCERTEZA PADRÃO ASSOCIADA À EXACTIDÃO- AZOTO TOTAL**

Norma Associada: SMEWW 4500-N B

Equipamento: SKALAR

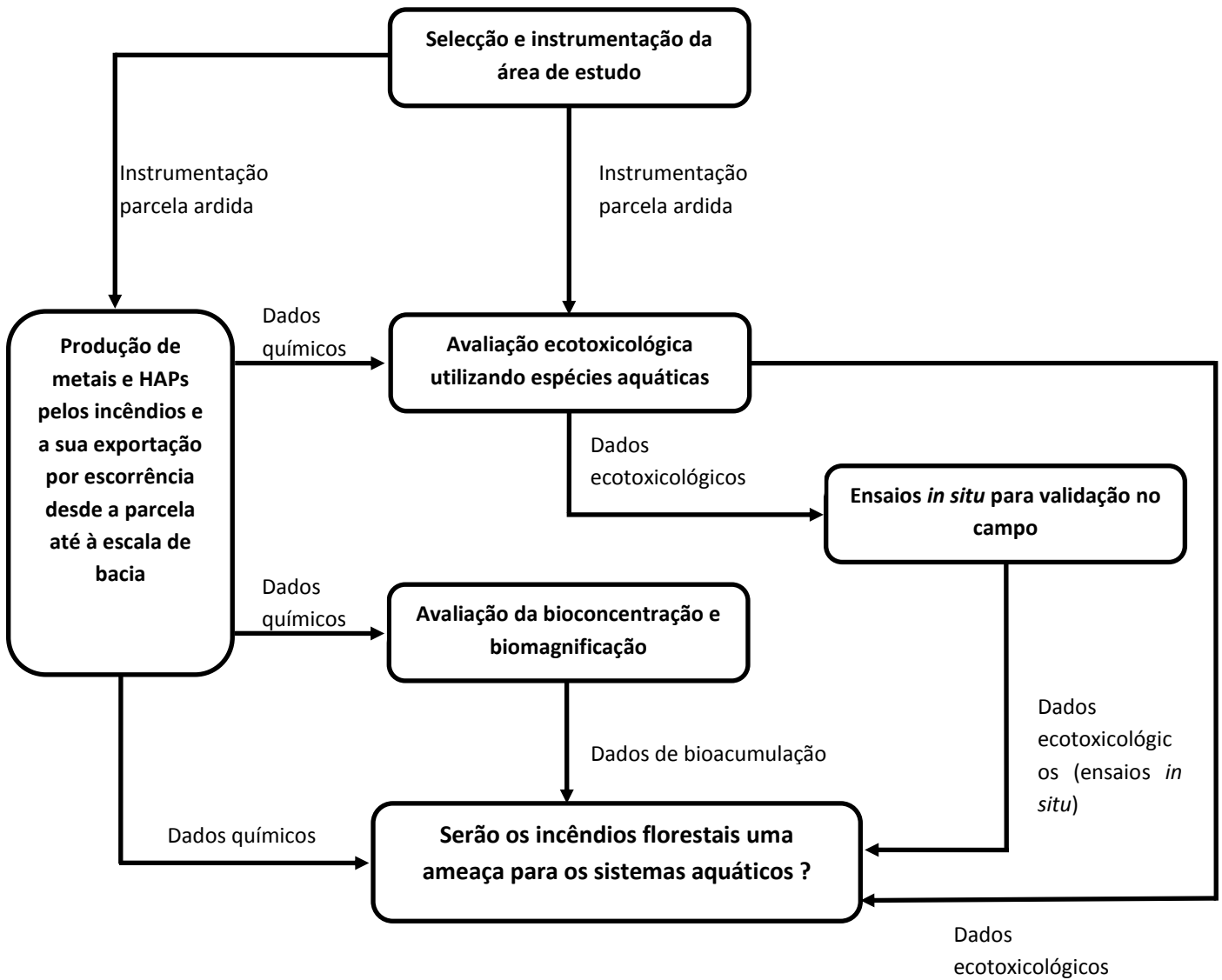
**Resultados dos ensaios:**

Ensaio	Amostra Glicina- 2 mg N L <sup>-1</sup>		Amostra+Glicina C <sub>obs</sub> -C <sub>nativa</sub> (C <sub>obs</sub> -C <sub>nativa</sub> ) <sup>2</sup>	$\frac{S_{obs}^2 + S_{nativa}^2}{n}$	$\frac{S_{obs}^2 + S_{nativa}^2}{(C_{obs} - C_{nativa})^2}$	$\sqrt{\frac{S_{obs}^2 + S_{nativa}^2}{(C_{obs} - C_{nativa})^2}}$
	Cnativa	Cfortificação				
1	1,73	1,83	4,09			
2	1,74	1,91	3,79			
3	1,67	2,10	3,57			
4	1,76	2,13	3,58			
5	1,78	2,11	3,53			
6	1,72	1,93	3,81	2,01	4,04	0,001
7	1,83	1,85	3,76			
8	1,75	1,92	3,71			
9	1,78	2,08	3,90			
10	1,77		3,89			
$\bar{C}$	1,75	1,98	3,76			
S	0,043	0,119	0,174			$\bar{C}$ média dos ensaios
S <sup>2</sup>	0,002	0,014	0,030			S- desvio-padrão dos ensaios
S <sup>2</sup> /n	0,0002	0,002	0,003			CV- coeficiente de variação dos ensaios
CV <sub>i</sub> (%)	2,44	6,02	4,63			
Máximo	1,83	2,13	4,09			
Mínimo	1,67	1,83	3,53			
Amplitude	0,16	0,30	0,56			

$$\bar{R}_m = \frac{\bar{C}_{obs} - \bar{C}_{nativa}}{C_{fortificação}} = 1,013 \quad u(\bar{R}_m) = \bar{R}_m \times \sqrt{\frac{\frac{S_{obs}^2 + S_{nativa}^2}{n}}{(C_{obs} - C_{nativa})^2}} = 0,035$$



ANEXO VII- Tarefas e *outputs* do projecto de investigação





## ANEXO VIII- Declaração da CAIMA



### DECLARAÇÃO

A Isabel Campos iniciou a sua actividade na CAIMA – Indústria de Celulose, S.A., em Setembro de 1999, na área de Desenvolvimento de Projectos de Investigação, com as funções de licenciada em química. Posteriormente integrou os quadros de pessoal da empresa, no período que decorreu entre Janeiro de 2001 e Janeiro de 2010, desempenhando as funções de Responsável de Serviço do Laboratório e Gestor do Sistema de Gestão da Qualidade do Laboratório. Demonstrou ao longo deste período uma grande motivação, profissionalismo, capacidade de gestão de tempo e coordenação de equipas em função dos objectivos propostos assim como uma postura rigorosa e metódica. Revelou possuir os conhecimentos e as competências técnicas e de gestão para o acompanhamento e execução das actividades desenvolvidas na empresa. São ainda de sublinhar a sua elevada empatia pessoal, o que lhe permitiu uma fácil integração na sua equipa de trabalho, assim como uma boa articulação com os elementos das diferentes equipas.

Constância, 19 de Novembro de 2013

António Prates

Responsável do Departamento de Desenvolvimento QAS



## ANEXO IX- Declaração do orientador da Universidade de Aveiro



Departamento de Ambiente e Ordenamento  
3810-193 Aveiro  
Portugal

### DECLARAÇÃO

Declaro que a Isabel Campos se encontra sob a minha orientação, no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, a desenvolver o seu tema de doutoramento, “Off-site effects of wildfires: evaluation of the toxicity of the ash-loaded runoff from burned areas on aquatic biota”.

Tem sido desenvolvido trabalho significativo para o progresso da sua linha de investigação científica. Até agora, Isabel Campos já publicou, como primeiro autor, um artigo científico na revista *European Journal of Forest Research* (Volume 131, Issue 6 (2012), Pages 1889-1903), e quase terminou um segundo manuscrito a ser submetido a revista *CATENA*.

Aveiro, 18 de Novembro de 2013

Jan Jacob Keizer, PhD  
Investigador Auxiliar  
Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM)



## ANEXO X- Declaração do co-orientador da Universidade de Aveiro



Departamento de Ambiente e Ordenamento  
3810-193 Aveiro  
Portugal

### DECLARAÇÃO

A Isabel Campos encontra-se sob a minha co-orientação, no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, desenvolvendo o seu tema de dissertação “Off-site effects of wildfires: evaluation of the toxicity of the ash-loaded runoff from burned areas on aquatic biota”. O seu trabalho está inserido num projeto de investigação científica - FIRECNUTS (PTDC/AGR-CFL/104559/2008), o qual pretende compreender os efeitos dos fogos florestais na dinâmica e exportação de carbono e nutrientes.

Ao longo do desenvolvimento do seu trabalho, a Isabel Campos, tem mostrado grande empenho e dedicação, tendo cumprido com todo o rigor técnico e científico todas as tarefas propostas no plano dentro dos prazos fixados. Do seu trabalho já resultou um artigo científico publicado numa revista internacional indexada e seis comunicações em congressos internacionais.

Aveiro, 18 de Novembro de 2013

Nelson José Cabaços Abrantes  
Investigador de Pós-Doutoramento  
Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (CESAM)





## DECLARAÇÃO

A Isabel Campos encontra-se sob a minha co-orientação, no Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA), a desenvolver o seu tema de doutoramento, intitulado “Off-site effects of wildfires: evaluation of the toxicity of the ash-loaded runoff from burned areas on aquatic biota”.

De acordo com os objectivos definidos no seu plano de trabalhos, a Isabel tem cumprido com rigor técnico e científico as tarefas previstas. Em particular, concluiu no IPMA, as análises de metais e PAHs em várias matrizes ambientais.

É de salientar que o trabalho desenvolvido até à data gerou informação cientificamente relevante, tendo sido já publicado um artigo científico e realizadas várias comunicações.

Lisboa, 18 de Novembro de 2013

A handwritten signature in black ink that reads 'Patrícia Pereira Kowalski'.

Patrícia Pereira Kowalski,  
Investigadora de Pós-Doutoramento