



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

Marina Margarida Pereira de Almeida

VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA

Relatório de Estágio

Orientado por:

Doutor João Coroado

Dr.^a Eva Costa

Relatório de Estágio apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar para
cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em
(Tecnologia Química)

A Deus,

A Ele devo tudo.

Ao meu *Pai*, José Mendes de Almeida,
pela coragem, ânimo e amor que me deu.

Á minha *Mãe*, Fernanda Pereira dos Santos,
Pelas palavras sempre sábias nos momentos difíceis, por toda a ternura e amor.

Ao meu *avô*, Serafim Leal dos Santos,
por tudo.

Ao meu noivo, *Rui Miguel Saraiva dos Santos*,
Pela pessoa incrível e extraordinária que demonstrou ser ao longo destes anos,
Pela sua cumplicidade, o seu amor incondicional e por este momento que vivemos,
Obrigada.

Á Ana Rita Simões,
Pela amizade extraordinária que fomos cultivando “*Somos responsáveis por aqueles que cativamos*”.

Pelo carinho *sempre* constante e coragem que me dás. Obrigada pela tua amizade.

Á Adriana Bastos,
Pela amizade única, por tudo o que vivemos ao longo destes anos e principalmente pelo
apoio permanente e por estares sempre pronta para me escutares.
Obrigada pela tua amizade.

Á Carla Vitorino,
Sabes que “Aquela estrada passou a ser mais fácil para mim também”. Obrigada pela tua
amizade.

A vocês.

RESUMO

O presente relatório, inserido no Trabalho Final de Mestrado em Tecnologia Química, foi desenvolvido no âmbito do estágio realizado no Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV), empresa vocacionada para aprovisionar apoio técnico e promoção tecnológica às indústrias nacionais da cerâmica, vidro e outros sectores. Possui uma estrutura técnica organizada em Centros de Competência, cada um composto por diversas unidades. O estágio realizou-se no Centro de Competência Medição e Ensaio no LAM – Laboratório de Análises de Materiais em Espectrofotometria de Absorção Atômica. Este laboratório é acreditado pelo IPAC, de acordo com o referencial normativo NP EN ISO/IEC 17025.

Numa primeira parte, o presente estágio teve como objetivo descrever os principais eixos orientadores do mesmo, bem como descrever os métodos analíticos aplicados à Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama e por Gerador de Hidretos, de modo a identificar passíveis substâncias ditas perigosas _ metais pesados _ em matérias-primas, em efluentes líquidos e em efluentes gasosos provenientes de várias fábricas/empresas de cerâmica, vidro e outros sectores. Apesar de, na indústria cerâmica, não ser expectável a presença de substâncias ditas perigosas, cada vez mais vai surgindo a necessidade de identificar, avaliar e controlar a emissão de substâncias dessas mesmas substâncias. Deverá ser feito um estudo detalhado sobre este tema futuramente.

Na segunda parte do estágio, procedeu-se à validação, controlo e análise estatística dos métodos analíticos por Espectrofotometria de Absorção Atômica utilizados. A análise estatística compreende um subcapítulo referente à inferência estatística, com o objetivo de construir Cartas de Controlo estatístico de qualidade e retirar ilações sobre a monitorização do processo, permitindo assim detetar possíveis desvios relativamente às especificações.

Palavras-chave: Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV); Espectrofotometria de Absorção Atômica; Validação de métodos analíticos; Metais pesados; Cartas de Controlo.

ABSTRACT

This report, included in the final abstract of the Master's Degree in Chemical Technology, was developed in the context of the traineeship period held at the Technology Center of Ceramics and Glass (CTCV) - a company which aims to provide technical support and technological promotion for national industries of ceramics, glass and other sectors. This company is organized into Technical Competence Centers, each one composed by several units. The traineeship was held in the Center of Competence Measurement and Testing in LAM – Analysis Laboratory of Materials by Atomic Absorption Spectrometry. This laboratory is accredited by IPAC, according to standard NP EN ISO / IEC 17025.

During the first part of this traineeship, guiding principles were defined and the analytical methods applied to Flame and Hydride Generator Atomic Absorption Spectrometry were described. These methods were used to identify dangerous substances - heavy metals - in raw materials, as well as in liquid and gaseous effluents from various ceramics, glass factories / companies and other sectors. Although the presence of hazardous substances is not expected in ceramic industry, the need to identify, assess and control the emission of dangerous substances is increasing. A detailed study on this topic should be carried out in the future.

The second period of the traineeship focused on validation, monitoring and statistical analysis of the analytical methods of Atomic Absorption Spectrophotometry used. The statistical analysis comprises a sub-section which refers to statistical inference; its objective was to construct statistical quality control charts and to draw conclusions about the monitoring process, thus enabling to detect possible deviations from specifications.

Keywords: Technology Center of Ceramics and Glass (CTCV); Atomic Absorption Spectrometry; analytical methods validation; heavy metals; control charts.

RÉSUMÉ

Ce rapport, inséré dans le travail final du Master en Technologie Chimique, a été développé dans le cadre du stage qui s'est tenu au Centre Technologique de la Céramique et du Verre (CTCV), une entreprise visant approvisionner de l'assistance technique et de la promotion technologique aux industries nationales de la céramique, du verre et d'autres secteurs. Cette entreprise est organisée par Centre de Compétences Techniques, chacune composée de plusieurs unités. Le stage a eu lieu dans le Centre de Compétence de Mesure et d'Essai en LAM – Laboratoire d'Analyse de Matériaux par la spectrométrie d'absorption atomique. Ce laboratoire est accrédité par l'IAPC, selon la norme de référence NP EN ISO / IEC 17025.

Dans une première partie, les objectifs de ce stage étape ont été de définir les principales lignes directrices, ainsi que de décrire les méthodes analytiques appliquées par Spectroscopie à Flammes d'Absorption Atomique et par Spectroscopie d'Absorption Atomique à Génération d'Hydrures. Ces méthodes permettent d'identifier de probables substances dangereuses - les métaux lourds - dans les matières premières, et dans les effluents liquides et gazeux provenant de diverses usines / entreprises de la céramique, du verre et d'autres secteurs. Même si on ne s'attend pas à la présence de substances dangereuses dans l'industrie de la céramique, la nécessité d'identifier, d'évaluer et de contrôler l'émission de ces substances se pose de plus en plus. Une étude détaillée sur ce sujet devrait être faite à l'avenir.

Dans la deuxième partie du stage, nous avons procédé à la validation, au contrôle et à l'analyse statistique des méthodes analytiques par la spectrophotométrie d'absorption atomique utilisées. L'analyse statistique inclut une sous-section qui se réfère à l'inférence statistique, ayant pour objectifs construire des cartes de contrôle statistique de qualité et dégager des conclusions vis-à-vis du processus de suivi. Ainsi, devient-il possible de détecter des écarts par rapport aux spécifications.

Mots-clés: Centre Technologique de la Céramique et du Verre (CTCV); Spectrophotométrie d' Absorption Atomique; validation de méthodes analytiques; métaux lourds; cartes de contrôle.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o contributo de várias pessoas às quais não posso deixar de demonstrar o meu apreço e gratidão.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Prof. Doutor João Coroado, meu orientador, pela orientação e confiança depositada no meu trabalho, o meu sincero agradecimento.

Desejo expressar os meus mais sinceros agradecimentos à Dr.^a Eva Costa, minha orientadora e co-coordenadora do projecto de estágio, pela orientação científica, disponibilidade, exigência, motivação, confiança e apoio, mas principalmente por estimular ao longo destes últimos meses, o meu interesse pela química.

À empresa Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV) pela disponibilidade, receção, acolhimento e profissionalismo durante o período de estágio.

Ao Laboratório de Análises de Materiais pelo acolhimento da chefe de unidade Dr.^a Alice Oliveira e colegas de trabalho Élvira, Inês Ferrão Rui Lucas, Joana. Aos restantes colegas de outras unidades Rui Morais, Fernando Cunha, Luís Trindade, Maria Inês Santos, André, Filipe, Rita, Susana, Bruno. Muito obrigada pelo vosso apoio constante.

À Directora do Mestrado Doutora Dina Mateus, por todo o apoio na preparação do meu projeto de estágio.

A todos os docentes do mestrado, obrigado pelos conhecimentos que me transmitiram ao longo deste 2 anos. Nunca irei esquecer todos os ensinamentos ao mais exigente nível e rigor profissional. Muito obrigada.

Aos meus amigos, pelo apoio e compreensão que me deram, mas principalmente pela confiança transmitida nos momentos mais difíceis. À Rita Pereira, ao Humberto David e à minha querida Zurema Tiago.

A toda a Comunidade Emanuel pela força e carinho, à Ana e Ernesto Santos, Marta e Paulo Silva Farinha, Rita, Sofia e Miguel, Inês Faina, Ricardo Silva, Alice e Manuel Bento, Isabel Santos, Pedro Pedro, José Victor Adragão, Inês e Paulo Pereirinha, Sandra Santos, Helena Alexandre, Filomena e Carlos Cruz, Deolinda, Eugénia e José Gregório e Emília.

À minha família, pelo carinho e força que me deram durante o crescimento ao longo desta etapa, e por estarem sempre presentes. Obrigada madrinha e avó.

O meu sincero obrigada a todos!

ÍNDICE

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
RÉSUMÉ	VII
AGRADECIMENTOS	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XIV
ÍNDICE DE TABELAS	XXII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XXIV
LISTA DE SÍMBOLOS	XXVI
INTRODUÇÃO.....	27
1.PLANO DE ESTÁGIO E OBJETIVOS.....	28
1.1.Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro – CTCV Projeto de Estágio	28
1.2.Cronograma dos trabalhos	31
2.A ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA.....	32
2.1. Espectrofotômetro de Absorção Atômica por Chama	33
2.1.1.Processo de Atomização	33
2.1.2.Instrumentação.....	35
2.1.2.1.Tipos de Chamas	36
2.1.2.2.Estrutura da Chama	37
2.1.2.3.Atomizadores de chama.....	40
2.1.2.4.Reguladores de Combustível e Oxidante.....	42
2.1.2.5.Características de Desempenho dos Atomizadores de Chama	42
2.1.2.6.Fontes de Radiação.....	43
2.1.2.7.Lâmpadas de Cátodo oco.....	44
2.1.2.8.Lâmpadas de Descarga sem Eléctrodos (EDL)	44
2.1.3.Interferências na Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama	45
2.1.3.1.Interferências	46
2.1.4. Vantagens e Desvantagens	47

2.2.Espectrofotómetro de Absorção Atómica por Gerador de Hidretos.....	47
2.2.1.Processo de Atomização	48
2.2.2.Instrumentação.....	49
2.2.3.Interferências	51
2.2.4.Vantagens e Desvantagens	51
3.VALIDAÇÃO E CONTROLO DE QUALIDADE	52
3.1.Parâmetros Estudados no Processo de Validação dos Métodos	52
3.2.Avaliação das contaminações.....	53
3.2.1.Descontaminação de material.....	53
3.2.2.Ensaio em branco.....	53
3.2.3.Calibração.....	55
3.2.3.1.Critérios de Aceitação ou Rejeição das leituras dos pontos da reta de calibração	56
3.2.3.2.Critérios de Aceitação ou Rejeição de uma reta de calibração.....	56
3.2.3.3.Gama de Trabalho	57
3.2.3.4.Limites de Quantificação.....	59
3.2.4.Padrão Controlo.....	59
3.2.5.Precisão - Análise de Duplicados	60
3.2.6.Ensaio de Recuperação – Efeitos de Matriz.....	60
3.2.7.Exatidão - Análise de MRC e E.I	70
4.CONTROLO ESTATÍSTICO DO PROCESSO	72
4.1.Variação dos Valores Individuais e a Variação das Médias das Amostras - Relação	72
4.2.Conceitos para CEP	73
4.3.Cartas de Controlo	74
4.3.1.Cartas de Controlo de Amplitude ou de Amplitude Móveis com Padrão de Controlo	76

4.3.2. Cartas de Controlo de Médias ou Indivíduos com Padrão de Controlo	80
5. TRABALHO PRÁTICO	85
5.1. Procedimento Específico ou Procedimento Laboratorial para Espectrofotometria de Absorção Atómica por Chama	85
5.1.2. Modo Operatório	88
5.2. Procedimento Específico ou Procedimento Laboratorial para Espectrofotometria de Absorção Atómica por Gerador de Hidretos	89
5.2.1. Modo Operatório	93
6. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS	95
6.1. Resultados obtidos na determinação de Alumínio (Al)	97
6.2. Resultados obtidos na determinação de Cádmio (Cd)	103
6.3. Resultados obtidos na determinação de Crómio (Cr)	110
6.4. Resultados obtidos na determinação de Cobre (Cu)	117
6.5. Resultados obtidos na determinação de Ferro (Fe)	123
6.6. Resultados obtidos na determinação de Potássio (K)	131
6.7. Resultados obtidos na determinação de Magnésio (Mg)	137
6.8. Resultados obtidos na determinação de Sódio (Na)	145
6.9. Resultados obtidos na determinação de Níquel (Ni)	152
6.10. Resultados obtidos na determinação de Chumbo (Pb)	159
6.11. Resultados obtidos na determinação de Zinco (Zn)	165
6.12. Resultados obtidos na determinação de Mercúrio (Hg)	171
7. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	176
8. BIBLIOGRAFIA	179
Anexo I – Documento de Trabalho para o Controlo de Qualidade – DT 311.507	188
Anexo II – Procedimento Complementar para o Controlo de Qualidade de Um Método Por Espectrofotometria de Absorção Atómica – PC 311.507	191
Anexo III – Procedimento Específico para a Determinação de Um Elemento em Solução, Por Espectrofotometria de Absorção Atómica – PE 311.507	193

Anexo IV – Tabelas Complementares ao Cálculo das Cartas de Controlo para os Elementos em Estudo – Estatísticas Descritivas	197
Anexo V – Plano da Qualidade – Plano de Recuperações	233
Anexo VI – Determinação de um Elemento em Solução, por Espectrofotometria de Absorção Atómica – Condições de Ensaio Usuais para Operação da Técnica de Absorção Atómica	234
Anexo VII – Diluições Usuais para Absorção Atómica.....	237

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação da empresa Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro- CTCV. Fonte: Autora.....	29
Figura 2. Processos que ocorrem durante a atomização. (Adaptado Holler, Nieman e Skoog (2002)).	34
Figura 3. Esquema de um instrumento de feixe simples de Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Perkin-Elmer, 1964).	35
Figura 4. Esquema de um instrumento de feixe duplo de um Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Perkin-Elmer, 1964).	35
Figura 5. Diferentes Regiões de uma Chama (Adaptado de Holler, Nieman e Skoog (2002)).	37
Figura 6. Tamanhos e aparências de uma chama com diferentes combustíveis e oxidantes em 6-A e 6-B, acetileno/óxido nítrico e acetileno/ar, respectivamente. Fonte: Autora.....	37
Figura 7. Perfis de temperatura, em °C, para uma chama de gás natural/ar (Adaptado de Holler, Nieman e Skoog (2002)).	38
Figura 8. Perfil de Absorvância da chama para os elementos Ag, Cr e Mg (Adaptado de Holler, Nieman e Skoog (2002)).	39
Figura 9. Queimador e perfil da chama de Mg em Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama. Fonte: Autora.	40
Figura 10. Sistema do queimador de fluxo laminar em partes para chama com oxidante e combustível acetileno/óxido nítrico (Perkin-Elmer, 1964).	41
Figura 11. Queimador de fluxo laminar para chama com oxidante e combustível acetileno/óxido nítrico, respectivamente, analisando o elemento Alumínio, com uma chama de cerca de 10 cm de comprimento. Fonte: Autora.	42
Figura 12. Esquema do que ocorre em absorção atômica (Adaptado de Gonçalves (2001)).	43
Figura 13. Diagrama de uma lâmpada de cátodo oco de corte longitudinal. (Perkin-Elmer, 1964).....	44
Figura 14. Diagrama de uma lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL) (Holler, Nieman & Skoog, 2002).	45

Figura 15. Esquema de um equipamento de Absorção Atômica por Geração de Hidretos (GFAAS), sistema <i>FIAS 100</i> (IT 311.030, Maio de 2007).	49
Figura 16. Fotografia do equipamento de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Geração de Hidretos. Fonte: Autora.	50
Figura 17. Diagrama de blocos referente ao plano de garantia de qualidade (PC 311.507, Maio de 2011).....	52
Figura 18. Análise de branco de chumbo por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama através do programa <i>AA Winlab</i> . Fonte: Autora.	54
Figura 19. Análise da reta de calibração (absorvância em função à concentração do analito) do chumbo por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama através do programa <i>AA Winlab</i> . Fonte: Autora.	55
Figura 20. Valores do “ <i>slope</i> ” ou declive, “ <i>intercept</i> ” ou ordenada na origem e “ <i>correlation coefficient</i> ” ou coeficiente de correlação do chumbo por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama através do programa <i>AA Winlab</i> . Fonte: Autora.	57
Figura 21. Diagrama de blocos de Cartas de Controlo de Amplitude ou de Amplitude Móveis com padrão controlo (PQ 310.023, Abril de 2006).	77
Figura 22. Diagrama de blocos de Cartas de Controlo de Indivíduos ou da Média com padrão controlo (PQ 310.023, Abril de 2006).	81
Figura 23. Exemplos de Solução Padrão “Mãe” ou Solução Stock ou a Solução Check de Bário (Ba) e Manganês (Mn) que foram preparadas no LAM .Fonte: Autora.	86
Figura 24. Preparação de padrões de Ba (3 ppm; 5 ppm; 10 ppm) para balões de 100ml em ppm (mg/l) através da solução Check. Foto: Autora.	87
Figura 25. Fotografia mostrando alguns balões de diluição (devidamente numerados) com as soluções provenientes de cada amostra, neste caso a matriz são matérias-primas, nomeadamente cromites. Fonte: Autora.	88
Figura 26. Fotografia do Espectrofotómetro de Absorção Atômica por Chama. Fonte: Autora.	89
Figura 27. Preparação de padrões de Hg (5 µg/l; 10 µg/l; 15 µg/l; 20µg/l; 25 µg/l) para balões de 100ml em ppb (µg/l). Foto: Autora.	91
Figura 28. Preparação de padrões de Hg (5 µg/l; 10 µg/l; 15 µg/l; 20µg/l; 25 µg/l) para balões de 100ml em ppb (µg/l) com adição 1% HCl e duas gotas de KMnO ₄ a 5%. Foto: Autora	92

Figura 29. Preparação de soluções NaBH_4 com NaOH e HCl a 3% (v/v). Foto: Autora.....	92
Figura 30. Fotografia mostrando alguns balões de diluição (devidamente numerados) com as soluções provenientes de cada amostra, neste caso a matriz são matérias-primas e efluentes gasosos. Fonte: Autora.....	93
Figura 31. Fotografia do Espectrofotómetro de Absorção Atómica por Gerador de Hidretos. Fonte: Autora.....	94
Figura 32. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) do elemento Alumínio.....	97
Figura 33. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem da recta de calibração e o padrão controlo QCI 034-1 ou MRC 034-1 para o elemento Alumínio.....	98
Figura 34. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Alumínio.....	99
Figura 35. Cartas de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) para o elemento Alumínio.....	100
Figura 36. Cartas de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 034-1 ou MRC 034-1 para o elemento Alumínio.....	101
Figura 37. Cartas de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Alumínio.....	102
Figura 38. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) do elemento Cádmio.	103
Figura 39. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-1 ou MRC 049-1 para o elemento Cádmio.....	104
Figura 40. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Cádmio.	105
Figura 41. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) para o elemento Cádmio.	106
Figura 42. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-3 ou MRC 049-3 para o elemento Cádmio.	107

Figura 43. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Cádmiu.	108
Figura 44. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos reanalisando o limite de quantificação (LQ). Processo sob controlo.....	109
Figura 45. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) do elemento Crómio.....	110
Figura 46. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-1 10x ou MRC 049-1 10x para o elemento Crómio.	111
Figura 47. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Crómio.....	112
Figura 48. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagente Blank</i> ”) para o elemento Crómio.	113
Figura 49. Carta de Controlo de Indivíduos analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-1 10x ou MRC 049-1 10x para o elemento Cádmiu.	114
Figura 50. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Crómio.....	115
Figura 51. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos reanalisando o MRC 049-1 concentração 10x. Processo sob controlo.....	116
Figura 52. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) do elemento Cobre.	117
Figura 53. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o padrão controlo QCI 034-1 ou MRC 034-1 e o limite de quantificação para o elemento Cobre..	118
Figura 54. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o padrão controlo e reanálise da carta de Amplitude Móveis para o branco para o elemento Cobre. Processo sob controlo.	119
Figura 55. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) para o elemento Cobre.	120
Figura 56. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Crómio.....	121

Figura 57. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos reanalizando o branco. Processo sob controlo.	122
Figura 58. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) do elemento Ferro.	123
Figura 59. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem da reta de calibração e Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis reanalizando o branco. Processo sob controlo.	124
Figura 60. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando dois padrões controlo QCI 049-3 ou MRC 049-3 e o QCI 034-1 ou MRC 034-1 para o elemento Ferro.	125
Figura 61. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o Limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Ferro.	126
Figura 62. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) para o elemento Ferro.	127
Figura 63. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando a ordenada na origem da reta de calibração e Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos reanalizando a ordenada na origem da curva de calibração para o elemento Ferro. Processo sob controlo.	128
Figura 64. Carta de Controlo de Indivíduos analisando os padrões controlo QCI 049-3 ou MRC 049-3 e QCI 034-1 ou MRC 034-1 para o elemento Ferro.	129
Figura 65. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Ferro.	130
Figura 66. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) do elemento Potássio.....	131
Figura 67. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-3 ou MRC 049-3 para o elemento Ferro.....	132
Figura 68. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Potássio.....	133
Figura 69. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) para o elemento Potássio.....	134

Figura 70. Carta de Controlo de Indivíduos analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-3 ou MRC 049-3 para o elemento Potássio.	135
Figura 71. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Potássio.....	136
Figura 72. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) do elemento Magnésio.	138
Figura 73. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-3 (dil 5x) ou MRC 049-3 (dil 5x) para o elemento Magnésio.....	139
Figura 74. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Magnésio.	140
Figura 75. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos calculando novos limites. Processo sob controlo.	141
Figura 76. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagente Blank</i> ”) para o elemento Magnésio.	142
Figura 77. Carta de Controlo de Indivíduos analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-3 (dil 5x) ou MRC 049-3 (dil 5x) para o elemento Magnésio.	143
Figura 78. Carta de Controlo de Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento magnésio.	144
Figura 79. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) do elemento Sódio.....	145
Figura 80. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-3 ou MRC 049-3 para o elemento Sódio.	146
Figura 81. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Sódio.....	147
Figura 82. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) para o elemento Sódio.....	148
Figura 83. Carta de Controlo de Indivíduos analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-3 ou MRC 049-3 para o elemento Sódio.	149

Figura 84. Carta de Controlo de qualidade de médias ou Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo. Recalculando novos limites para as Cartas de Controlo de qualidade de médias ou Indivíduos para o limite de quantificação e para o padrão controlo para o elemento Sódio. Processo sob controlo.	150
Figura 85. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagente Blank</i> ”) do elemento Níquel.	152
Figura 86. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem da reta de calibração para o elemento Níquel.	153
Figura 87. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando os padrões controlo QCI 049-3 ou MRC 049-3 e o QCI 034-1 ou MRC 034-1 para o elemento Níquel.	154
Figura 88. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Níquel.	155
Figura 89. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da recta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) para o elemento Níquel.	156
Figura 90. Carta de Controlo de Indivíduos analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 034-1 ou MRC 034-1 para o elemento Níquel.	157
Figura 91. Carta de Controlo de qualidade de médias ou Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo o elemento Sódio.	158
Figura 92. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) do elemento Chumbo.	159
Figura 93. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem para a reta de calibração, o QCI 049-1 (c 10x) ou MRC 049-1 (c 10x) e o padrão controlo para o elemento Chumbo.	160
Figura 94. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) para o elemento Chumbo.	161
Figura 95. Carta de Controlo de Indivíduos recalculando novos limites para as Cartas de Controlo de qualidade de médias ou Indivíduos para o branco do elemento Chumbo. Processo sob controlo.	162
Figura 96. Carta de Controlo de qualidade de médias ou Indivíduos analisando a ordenada na origem para a reta de calibração, o QCI 049-1 (c 10x), o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo o elemento Chumbo.	163

Figura 97. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) do elemento Zinco.....	165
Figura 98. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem para a reta de calibração e o padrão controlo QCI 034-1 (dil 10x) ou MRC 034-1 (dil 10x) para o elemento Chumbo.	166
Figura 99. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando os limites de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Chumbo. Note-se que o último gráfico é a correcção dos limites da carta de Amplitude Móveis para o LQ 0,02 mg/L do elemento Zinco. Processo sob controlo.	167
Figura 100. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração, o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”), a ordenada na origem da recta de calibração e o padrão controlo QCI 034-1 (dil 10x) ou MRC 034-1 (dil 10x) para o elemento Zinco....	168
Figura 101. Carta de Controlo de qualidade de médias ou Indivíduos analisando os limites de quantificação (LQ) e o padrão controlo o elemento Zinco.	169
Figura 102. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) do elemento Mercúrio.	171
Figura 103. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem para a reta de calibração, o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo médio e alto, 10 e 25 µg/L, respetivamente, para o elemento Mercúrio.	172
Figura 104. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“ <i>Reagent Blank</i> ”) para o elemento Mercúrio.....	173
Figura 105. Carta de Controlo de qualidade de médias ou Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e os padrões controlo médio e alto, 10 e 25 µg/L, respetivamente, para o elemento Mercúrio.....	174

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Centros de Competência CTCV – Medição e Ensaio. (DT 21, 2012).....	29
Tabela 2. Cronograma dos trabalhos desenvolvidos durante o período de estágio.....	31
Tabela 3. Propriedades da Chama (Adaptado de Holler, Nieman e Skoog (2002))......	36
Tabela 4. Gama de trabalho para Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama (FC 311.507, Janeiro de 2011).....	58
Tabela 5. Gama de trabalho para Espectrofotometria de Absorção Atômica por gerador de hidretos (FC 311.507, Janeiro de 2011).	59
Tabela 6. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Al através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.	61
Tabela 7. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Cd através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.	62
Tabela 8. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Cr através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.	63
Tabela 9. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Cu através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.	64
Tabela 10. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento k através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.	65
Tabela 11. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Li através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.	65
Tabela 12. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Na através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.	66
Tabela 13. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Ni através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.	66
Tabela 14. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Pb através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.	67
Tabela 15. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Zn através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.	68
Tabela 16. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Hg através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.	69

Tabela 17. Avaliação do Desempenho com “Z-Score”. A Avaliação é realizada mediante a escala de pontuação representada na tabela segundo o protocolo AOAC, ISO e IUPAC (1992).	71
Tabela 18. Distribuição das médias das amostras de 4 valores e dos valores individuais (Pires, 2007).	73
Tabela 19. Conceitos fundamentais para o controlo estatístico do processo (CEP) (Adaptado de Pires (2007)).	74
Tabela 20. Exemplo de Cartas de Controlo de <i>Shewhart</i> , de Amplitude ou Amplitude Móveis e Médias ou de Indivíduos, em que se apresenta a variação no tempo de um parâmetro seleccionado e em que se monitoriza a diferença ou Amplitude de valores observada para ensaios repetidos, respetivamente (Guia RELACRE nº3, 1996).	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

µg: Micrograma

AAS: Atomic Absorption Spectrometry

APA: Agência Portuguesa do Ambiente

CTCV: Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro

DP: Desvio Padrão

EAA: Espectrofotometria de Absorção Atómica

EAAC: Espectrofotometria de Absorção Atómica por Chama

EAAGH: Espectrofotometria de Absorção Atómica por Gerador de Hidretos

EG: Efluentes gasosos

EN: European Standards

EPA: Environmental Protection Agency

FAAS: Flame Atomic Absorption Spectrometry

FIAS: Flow Injection Automatic System

HGAAS: Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry

IPAC: Instituto Português de Acreditação

IPQ: Instituto Português da Qualidade

L: Litro

LAM: Laboratório de Análises de Materiais

LC: Limite de Controlo

LD: Limite de Detecção

LIA: Limite inferior de aviso

LIC: Limite inferior de controlo

LQ: Limite de Quantificação

LSA: Limite superior de aviso

LSC: Limite superior de controlo

MAP: Método de Adição Padrão

mg: Miligrama

ml: Mililitro

MP: Matérias-primas

MRC: Material de Referência Certificado

°C: Grau Centígrado

PC: Padrão Controlo

ppb: Partes por bilião

ppm: Partes por milhão

r: erro

S.I: Sistema Internacional de Unidades

S: Desvio padrão

S²: Variância

LISTA DE SÍMBOLOS

HNO₃: Ácido Nítrico

H₂O: Água

HCl: Ácido Clorídrico

HClO₄: Ácido Perclórico

HgCl₂: Cloreto de Mercúrio

H₂SO₄: Ácido Sulfúrico

n: Amostra

NaBH₄: Borohidreto de sódio

NaOH: Hidróxido de Sódio

N₂O: Protóxido de azoto

INTRODUÇÃO

O mestrado em Tecnologia Química, ministrado pelo Instituto Politécnico de Tomar, fica apenas concluído após a defesa de uma dissertação ou realização de um estágio com relatório final e sua apresentação pública. A fim de dar cumprimento a esta fase final, apresenta-se o relatório de estágio de um período de trabalhos realizados no Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV), em Coimbra.

O Instituto Politécnico de Tomar (IPT) é uma unidade de ensino superior politécnico, no espaço Europeu do Ensino Superior, apresentando um quadro de valências nas áreas das ciências, tecnologias, artes e humanidades, tanto ao nível de licenciaturas, como de mestrados. O mestrado em Tecnologia Química insere-se nesse quadro de oferta formativa, possibilitado ao aluno uma formação adequada para a entrada no mercado de trabalho. A excelente estrutura do mestrado, bem como a existência de protocolos entre o IPT e instituições exteriores permitem-nos a realização de estágios em organismos privados ou públicos, de acordo com a sua respectiva aprovação. Neste sentido, foi possível integrar uma equipa interdisciplinar do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, nomeadamente, no LAM, no desempenho da aplicação de metodologias analíticas para validação de métodos analíticos por espectrofotometria de absorção atômica¹ por chama e espectrofotometria de absorção atômica por gerador de hidretos, que decorreu de 06 de Setembro a 30 de Abril de 2012 e 2013, respetivamente.

O relatório do projeto de estágio encontra-se dividido em sete capítulos, concluindo com algumas reflexões finais.

O capítulo 1 é dedicado ao enquadramento e interesse geral do plano de estágio, descrevendo os principais eixos orientadores do mesmo. Por fim, são expostos os objetivos definidos e a metodologia utilizada.

¹ Os dados obtidos resultaram das análises realizadas no Laboratório de Análises de Materiais do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, aquando da Validação de Métodos Analíticos por Espectrofotometria de Absorção Atômica. Na análise estatística dos dados foi utilizado o *Excel* e o *software/programa AAnalyst 300* utilizado nos equipamentos de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama e Espectrofotometria de Absorção Atômica por Gerador de Hidretos.

O capítulo 2 é consagrado às áreas estudadas, referindo a descrição dos métodos analíticos na literatura aplicados à Espectrofotometria de Absorção Atómica.

O capítulo 3 refere-se à metodologia do trabalho, onde se expõem os elementos caracterizadores da área em estudo.

O capítulo 4 refere-se ao controlo estatístico do processo, onde são expostas as Cartas de Controlo de Indivíduos e Amplitude Móveis com Padrão Controlo e Cartas de Controlo da Média e Amplitudes com Padrão de Controlo estudadas.

O capítulo 5 refere-se ao trabalho prático desenvolvido para cada método específico.

Por fim, o 6 capítulo refere-se à descrição dos resultados obtidos de todo o processo de validação dos métodos analíticos e controlo estatístico.

Este relatório de estágio é ainda composto por um conjunto de anexos que consideramos imprescindível apresentar, nomeadamente os resultados e documentos obtidos.

1. PLANO DE ESTÁGIO E OBJETIVOS

Neste capítulo pretendemos apresentar o Projeto de Estágio desenvolvido durante o percurso no Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro (CTCV), procedendo à descrição da abordagem inicial que impulsionou a escolha da temática, bem como os seus objetivos e metodologia utilizada.

1.1. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro – CTCV Projeto de Estágio

O Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro – CTCV é uma instituição de utilidade pública, sem fins lucrativos, criada em 1987, localizada em Coimbra, na rua Coronel Júlio Veiga Simão, no Loreto. Destaca-se por aprovisionar apoio técnico e promoção tecnológica às indústrias nacionais da cerâmica, vidro e outros sectores. Dotado de autonomia técnica, administrativa e financeira, dispõe de património próprio, de carácter associativo maioritariamente privado, constituído pelas associações industriais dos sectores, empresas e organismos dependentes do Ministério da Economia.

A empresa tem protocolos de cooperação com várias universidades, laboratórios públicos e outras organizações idênticas quer a nível nacional ou estrangeiro. Possui uma

estrutura técnica organizada em Centros de Competência, cada um composto de diversas unidades.

Tabela 1. Centros de Competência CTCV – Medição e Ensaio. (DT 21, 2012)

Centro de Competência CTCV – Medição e Ensaio	
○	Laboratório de Ensaios de Produtos (LEP)
○	Laboratório de Análise de Materiais (LAM)
○	Laboratório de Monitorização Ambiental (LMA)
○	Laboratório de Higiene Industrial (LHI)
○	Medição e Racionalização de Energia – Indústria (MREI)
○	Medição e Racionalização de Energia – Habitat (MREH)

As actividades do CTCV – Medição e Ensaio visam prestar serviços de caracterização de produtos acabados, caracterização física e química de matérias-primas e produtos de fabricação, prestação de serviços de amostragem e ensaio na área de materiais, produtos, efluentes, entre outros.

Todos os laboratórios estão acreditados pelo IPAC, de acordo com o referencial normativo NP EN ISO/IEC 17025 (DT 21, 2012).



Figura 1. Representação da empresa Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro- CTCV. Fonte: Autora.

Ao iniciar o estágio na empresa, a primeira fase envolveu a explicação do funcionamento da unidade LAM – Laboratório de Análises de Materiais,

nomeadamente o laboratório de Espectrofotometria de Absorção Atômica, bem como a apresentação de todos os procedimentos específicos necessários ao bom funcionamento do futuro trabalho a ser realizado, assim como o funcionamento dos equipamentos e respetivos programas informáticos. Nesta fase envolveu ainda a execução e interpretação de dados relativos a métodos analíticos de determinação da qualidade de matérias-primas, efluentes líquidos e efluentes gasosos. Numa segunda fase, envolveu a aplicação de validação de dois métodos analíticos específicos por Espectrofotometria de Absorção Atômica, nomeadamente, por Chama e o Gerador de Hidretos. O cronograma apresentado na tabela 2, demonstra como foi distribuído temporalmente o estágio.

1.2.Cronograma dos trabalhos

Estes objetivos foram alcançados ao longo dos meses de estágio, Setembro de 2012 a Abril de 2013, no Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, de acordo com o seguinte cronograma:

Projecto de Estágio

Cronograma Marina Almeida

Tabela 2. Cronograma dos trabalhos desenvolvidos durante o período de estágio.

			Semanas/Setembro					Semanas/Outubro					Semanas/Novembro					Semanas/Dezembro					Semanas/Janeiro					Semanas/Fevereiro					Semanas/Março					Semanas/Abril																
Tarefas Nº	Tarefas	Local realização trabalhos	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5												
1/1.1	Adaptação aos procedimentos técnicos do Laboratório	CTCV - LAM																																																				
2/2.1	Análise de amostras em Espectrofotometria de Absorção Atómica por Chama e por Gerador de Hidretos.	CTCV - LAM																																																				
3/3.1	Análise de resultados	CTCV - LAM																																																				
4/4.1	Criação de Bases de Dados	CTCV - LAM																																																				
5/5.1	Composição preliminar – Relatório Final de Estágio	CTCV - LAM																																																				
Reuniões do projecto de Estágio			1	2																																	3																	

2.A ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

É fundamental antes de qualquer explicação de uma dada técnica analítica que nos debrucemos na sua história e panorama actual, bem como todos os prismas futuríveis. Estas informações são menções preciosas e de grande importância prática para a melhor escolha dos métodos analíticos, bem como todos os equipamentos a serem adquiridos, assim como o melhoramento dos já adquiridos.

Os trabalhos pioneiros e autónomos de Walsh (Walsh, 1953) e Alkemade (Alkemade & Milatz, 1955) levaram ao início da descoberta da Espectrofotometria de Absorção Atômica como técnica analítica. Walsh propôs um equipamento que não diferiu muito daquele que é proposto atualmente, por esta razão o seu nome está intimamente ligado à introdução do método na análise química.

Até à década de 60 os progressos na construção de equipamentos pelos fabricantes de instrumentação foi de pouca relevância. A partir de 1962 a técnica e os equipamentos de Espectrofotometria de Absorção Atômica adquiriram uma importância de elevada relevância devido à busca por parte de grupos de investigação interessados na determinação de metais. Sendo fácil, deste modo a introdução nos laboratórios de análise de rotina. De ressaltar que a Espectrofotometria de Absorção Atômica foi um dos métodos que mais contribui para o desenvolvimento da química analítica no período entre 1935 e 1985 (Redinha et al., 1996).

Houve vários marcos importantes na evolução da instrumentação como já foi referido anteriormente, a Espectrofotometria de Absorção Atômica por Câmara de Grafite foi um deles, sendo que neste trabalho abordaremos somente a Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama e a Espectrofotometria de Absorção Atômica por Gerador de Hidretos.

De referir que nos progressos mais relevantes da espectrofotometria de absorção atômica, o fabrico de queimadores para a utilização de mistura de C_2H_2/N_2O (atingindo temperaturas na ordem dos 3200K, temperaturas mais elevadas do que até aqui alcançadas com as misturas gasosas) foi fundamental para o progresso impulsionador da chama para a análise de metais pesados que origina substâncias refractárias, tais como o alumínio, titânio entre outros (Redinha et al., 1996).

De salientar que esta (r)evolução não foi só resultado exclusivo do avanço técnico apurado, foi também esta busca necessária para dar soluções aos problemas encontrados, foi o primeiro aviso prévio e fundamental para a concretização do desenvolvimento dos métodos analíticos. Poderemos enumerar alguns tipos (não abordaremos todos eles) de solicitações que passaram a ser feitas à química analítica

As necessidades da indústria, da saúde, da tecnologia que surgiu imediatamente a seguir à pós-segunda guerra mundial passaram a exigir limites de detecção dia a dia mais baixos, equipamento adaptado à realização de medidas nas próprias linhas de produção entre outros. Por todas estas razões, o controle analítico de alguns metais pesados, como por exemplo o alumínio, o titânio, o arsénio, tem que ser feito por um método que tenha uma sensibilidade da ordem de grandeza por partes por milhão (ppm). O controlo de algumas concentrações nocivas e benéficas é quase equiparado, o que nos leva a ter um controlo mais apertado neste campo.

A selectividade elevada e a boa precisão são aspectos positivos da Espectrofotometria de Absorção Atômica mas como qualquer outra técnica tem as limitações imóveis a uma técnica cuja concepção não lhe permite determinar mais do que um elemento de cada vez. Aquando da determinação de um dado elemento passa para a determinação de um outro, obriga a uma mudança de uma lâmpada, que iremos falar de seguida mais detalhadamente (Redinha et al., 1996).

2.1. Espectrofotómetro de Absorção Atômica por Chama

Nesta secção abordaremos detalhadamente um dos métodos mais comuns de atomização encontrados em Espectrofotometria de Absorção Atômica: atomização por Chama ou Espectrofotometria de Absorção Atômica por chama. Abordaremos também os três procedimentos de atomização especializados em espectrofotometria.

2.1.1. Processo de Atomização

Na Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama, a amostra é introduzida na mistura de gases que alimentam a chama produzida num queimador laminar, ou seja, num atomizador de chama a solução da amostra é nebulizada por um fluxo de oxidante gasoso, misturada com um combustível gasoso, e levada à chama onde ocorre a atomização (Holler, Nieman & Skoog, 2002). As tentativas de minimizar as elevadas perdas de amostra durante a fase de nebulização e o reduzido tempo de

permanência dos átomos na chama, condicionam drasticamente a sensibilidade do método, tornando-o inadequado para aplicações quantitativas na gama $\mu\text{g/L}$. Como mostra a figura 2, na chama, ocorre um complexo conjunto de processos que estão todos intimamente ligados. A dessolvatação é o primeiro, onde o solvente evapora produzindo um aerossol *molecular* de partículas sólidas extremamente pequenas (Holler, Nieman & Skoog, 2002). A dissociação da maior parte das moléculas resulta de um gás atômico, deste modo alguns dos átomos formados ionizam gerando cátions e elétrons (Holler, Nieman & Skoog, 2002). Outros átomos e moléculas são produzidos na chama, resultado das interações do combustível com o oxidante e com outras espécies presentes na amostra. Com vários processos ocorrendo, a atomização é mesmo a etapa mais crítica na Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.

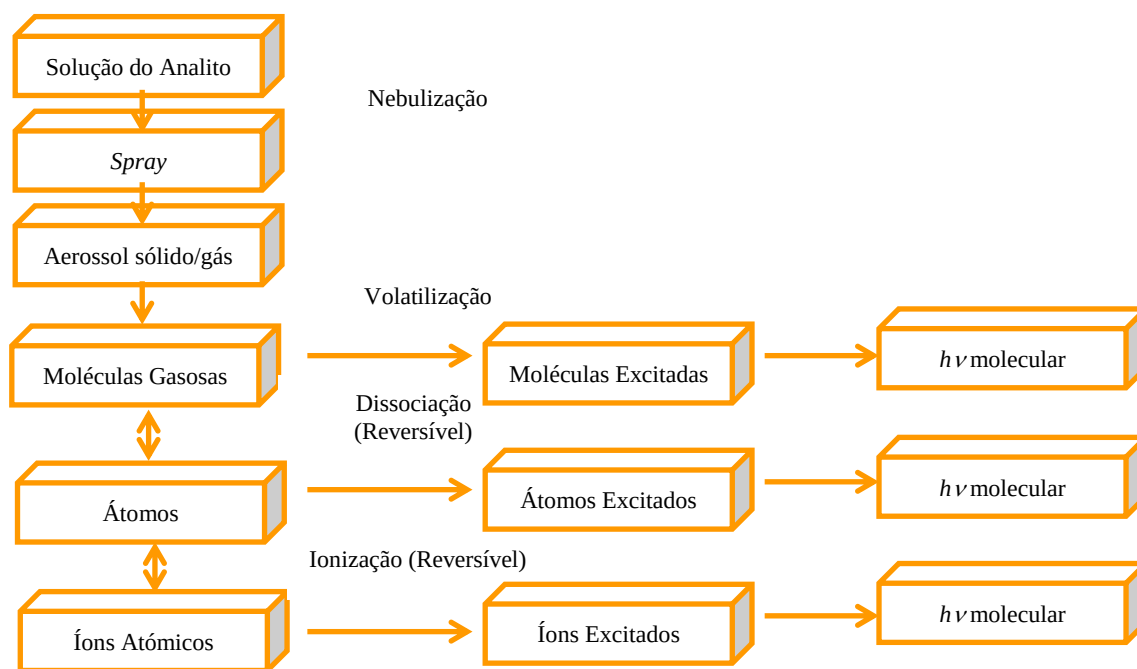


Figura 2. Processos que ocorrem durante a atomização. (Adaptado Holler, Nieman e Skoog (2002)).

Este método apresenta, portanto, limitações na precisão e limites de detecção demasiado altos para algumas aplicações. Para gamas $\mu\text{g/L}$, ou seja, gamas mais baixas utilizaríamos o método de Espectrometria de Absorção Atômica com Câmara de Grafite, método esse que não irá ser abordado neste trabalho científico.

2.1.2.Instrumentação

Os instrumentos ou aparelhos para Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS) são idênticos entre si, sendo as principais diferenças a fonte e a célula de absorção como mostra a figura 3 e 4 (Gonçalves, 2001).

Podem usar-se instrumentos de feixe simples como mostra a figura 3.

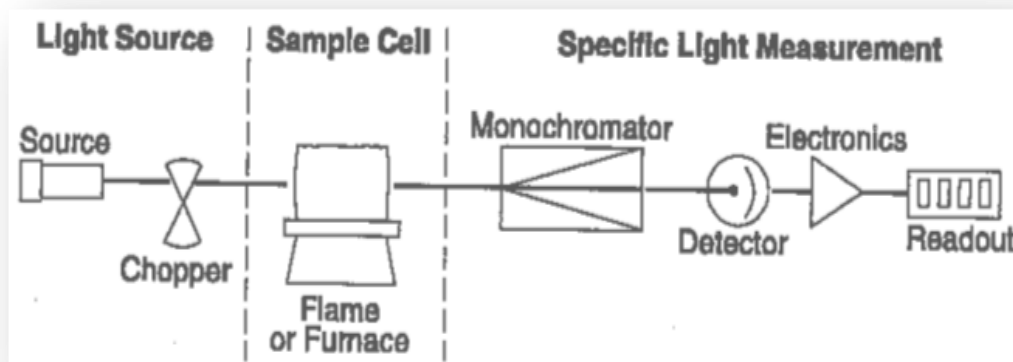


Figura 3. Esquema de um instrumento de feixe simples de Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Perkin-Elmer, 1964).

E feixe duplo conforme mostra a figura 4, com as mesmas vantagens e desvantagens dos restantes espectrofotômetros.

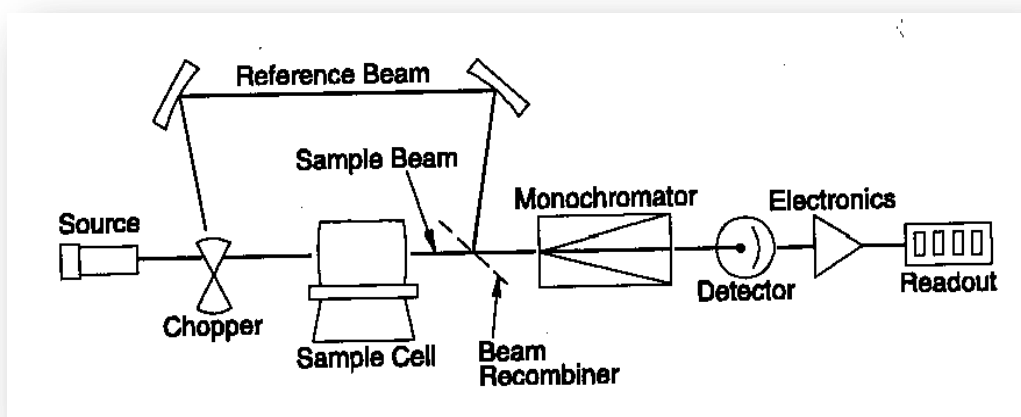


Figura 4. Esquema de um instrumento de feixe duplo de um Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Perkin-Elmer, 1964).

Um instrumento de Absorção Atômica é constituído por vários sistemas instrumentais, tais como: *sistema de emissão* ou fonte de radiação, *sistema de absorção* ou suporte para a amostra, *sistema de seleção* ou um seletor de comprimento de onda e o *sistema de deteção ou registo* ou um detetor e um processador de sinais e um dispositivo de saída.

2.1.2.1. Tipos de Chamas

A tabela 2 lista os tipos comuns de combustíveis e oxidantes empregados em Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama e as faixas de temperatura obtidas com estas misturas. De referir que temperaturas entre os 1700°C e 2400°C são obtidas com os vários combustíveis quando o ar atua como oxidante. Ou seja, nessas temperaturas, são atomizadas as amostras que se decompõem com maior facilidade. Para amostras mais refratárias, devem ser empregados outros oxidantes, tais como, o oxigénio ou o óxido nitroso. Com combustíveis comuns, esses oxidantes produzem temperaturas na ordem dos 2500°C a 3100°C segundo Holler, Nieman e Skoog (2002).

Tabela 3. Propriedades da Chama (Adaptado de Holler, Nieman e Skoog (2002)).

Combustível	Oxidante	Temperaturas (°C)	Velocidades Máximas de Queima (cm. s^{-1})
Gás Natural	Ar	1700-1900	39-43
Gás Natural	Oxigénio	2700-2800	370-390
Hidrogénio	Ar	2000-2100	300-440
Hidrogénio	Oxigénio	2550-2700	900-1400
Acetileno	Ar	2100-2400	158-266
Acetileno	Oxigénio	3050-3150	1100-2480
Acetileno	Óxido Nitroso	2600-2800	285

As velocidades máximas de queima são de elevada importância devido à estabilidade das chamas em determinados intervalos de fluxos de gás. Se este não excede a velocidade de queima, a chama propaga-se voltando ao queimador causando *flashback*. Com o aumento do fluxo, a chama cresce até atingir um ponto acima do queimador onde o fluxo de gás e a velocidade de queima se igualam. Nesta região, a chama é estável. Em fluxos mais altos, a chama aumenta e eventualmente atinge um ponto onde ela explode fora do queimador. Essas considerações realçam a importância do controle do fluxo da mistura combustível/oxidante. Esse fluxo é altamente

dependente da espécie de combustível e oxidante que estão sendo usados (Holler, Nieman & Skoog, 2002).

2.1.2.2. Estrutura da Chama

A chama tem várias regiões importantes, como mostra a figura 5, a *zona de combustão primária*, a *região entre zonas*, a *zona de combustão secundária* segundo Holler, Nieman e Skoog (2002).

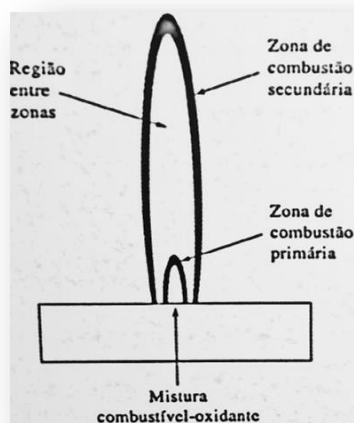


Figura 5. Diferentes Regiões de uma Chama (Adaptado de Holler, Nieman e Skoog (2002)).

A chama pode ter vários tamanhos ou aparências distintas no que respeita a cada uma das regiões. O que faz variar estas grandezas é o tipo de combustível ou oxidante usado, bem como a razão combustível/oxidante como mostrado na figura 6.

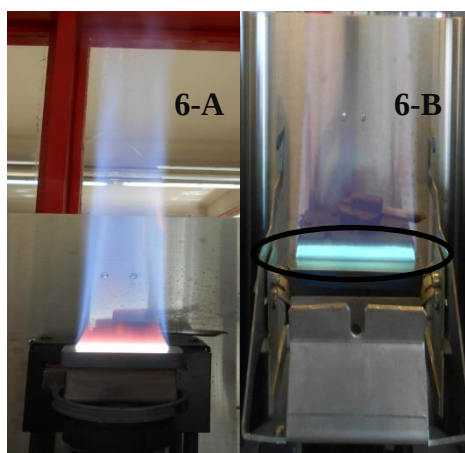


Figura 6. Tamanhos e aparências de uma chama com diferentes combustíveis e oxidantes em 6-A e 6-B, acetileno/óxido nítrico e acetileno/ar, respectivamente. Fonte: Autora.

A figura 6 (6-B) mostra a chama de hidrocarboneto (acetileno/ar) onde é reconhecível na *zona de combustão primária* a sua luminescência azul provocada pelo espectro de bandas do C₂, CH e outros radicais segundo Holler, Nieman e Skoog (2002).

A *região entre zonas*, que é relativamente estreita em chamas estequiométricas de hidrocarbonetos, pode atingir vários centímetros, ricas em combustível acetileno/oxigênio ou *acetileno/óxido nítrico* similar ao da figura 6 (6-A). Habitualmente, a *região entre zonas* é rica em átomos livres e é a *parte mais usada da chama* para espectroscopia. Na *zona de combustão secundária*, os produtos do núcleo interno são convertidos a óxidos moleculares estáveis que são depois dispersados nas vizinhanças segundo Holler, Nieman e Skoog (2002).

Acontecem vários processos nas diferentes partes do perfil da chama, esta informação é-nos fornecida por um gráfico constituído de curvas de nível que revela *regiões da combustão* da chama que têm valores similares para a variável de interesse, tal como mostra a figura 7. Algumas dessas variáveis incluem temperatura, composição química, absorvância e intensidade radiante ou fluorescente segundo Holler, Nieman e Skoog (2002).

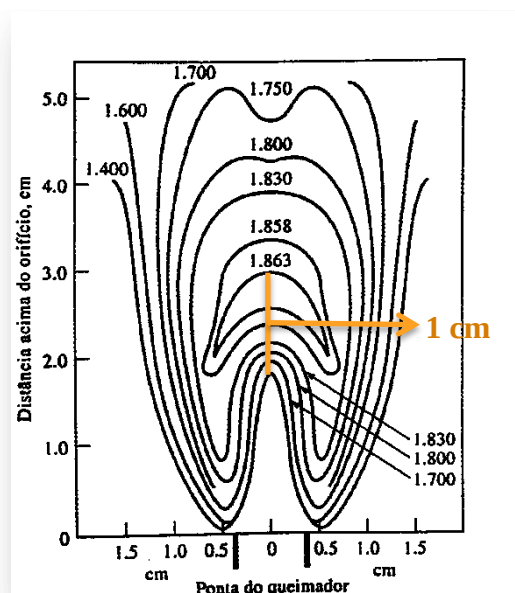


Figura 7. Perfis de temperatura, em °C, para uma chama de gás natural/ar (Adaptado de Holler, Nieman e Skoog (2002)).

O perfil de temperatura típico de uma chama para espectroscopia atômica é revelado na figura 7. A temperatura máxima está localizada na chama a aproximadamente **1 cm** da *região de combustão primária*.

Há vários perfis de absorção típicos para diferentes elementos. Na figura 8 os perfis de absorção apresentados são os característicos para os elementos Ag, Cr e Mg.

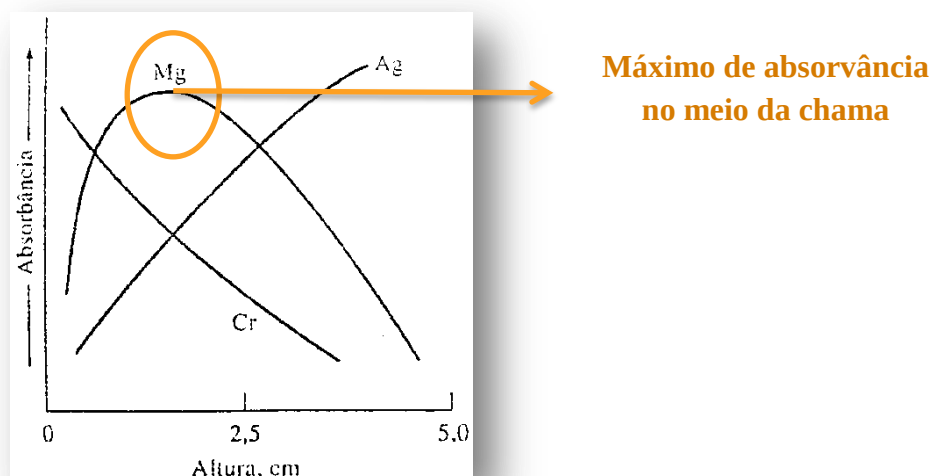


Figura 8. Perfil de Absorvância da chama para os elementos Ag, Cr e Mg (Adaptado de Holler, Nieman e Skoog (2002)).

A prata, como mostrado na figura 8, tem um comportamento um pouco diferente dos restantes, o elemento apresenta um aumento contínuo no número de átomos o que traduz que na absorvância, é analisado da base para a periferia da chama, sendo que a Ag não é facilmente oxidada.

O comportamento do crómio é exactamente o oposto do comportamento da prata. O Cr forma óxidos muito estáveis, ao invés de se verificar um aumento na absorvância, observa-se uma contínua diminuição, começando próximo à ponta do queimador, o que nos leva a crer que a formação de óxidos começa desde o início.

O magnésio exhibe um máximo na absorvância aproximadamente no meio da chama por causa de dois efeitos opostos. O aumento inicial na absorvância à medida que aumenta a distância da base resulta do aumento no número de átomos de magnésio produzidos pela exposição mais longa ao calor da chama. Entretanto, conforme se aproxima a zona de combustão secundária, inicia-se apreciável oxidação do magnésio.

Este processo leva a uma eventual diminuição na absorvância porque as partículas de óxido formadas não absorvem no comprimento de onda usado.



Figura 9. Queimador e perfil da chama de Mg em Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama. Fonte: Autora.

Os instrumentos mais sofisticados para Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama estão equipados com monocromadores que usam a radiação de partes relativamente pequenas da chama; o ajuste da posição da chama com relação à entrada da fenda é então fundamental como mostrado na figura 9 (Holler, Nieman & Skoog, 2002).

2.1.2.3. Atomizadores de chama

As espectroscopias de absorção atômica, de fluorescência e de emissão utilizam os atomizadores de chama.

A figura 10 mostra um diagrama para um queimador de fluxo laminar em partes típico, disponível comercialmente, que faz uso de um nebulizador de tubo concêntrico, como se pode verificar pelo esquema da figura 10. Estes queimadores fornecem uma chama relativamente imóvel e de comprimento longo o que incita a um aumento da sensibilidade e reprodutibilidade. A câmara de mistura nesse tipo de queimador contém

uma mistura potencialmente explosiva que pode sofrer ignição por refluxo se os fluxos forem muito baixos. Tomando como exemplo o elemento Alumínio, no programa utilizado *AAWinlab - AAnalyst 300* o fluxo utilizado para o elemento era de aproximadamente “*Flow L/min 8.5*”, ou seja, 8,5 L/min.

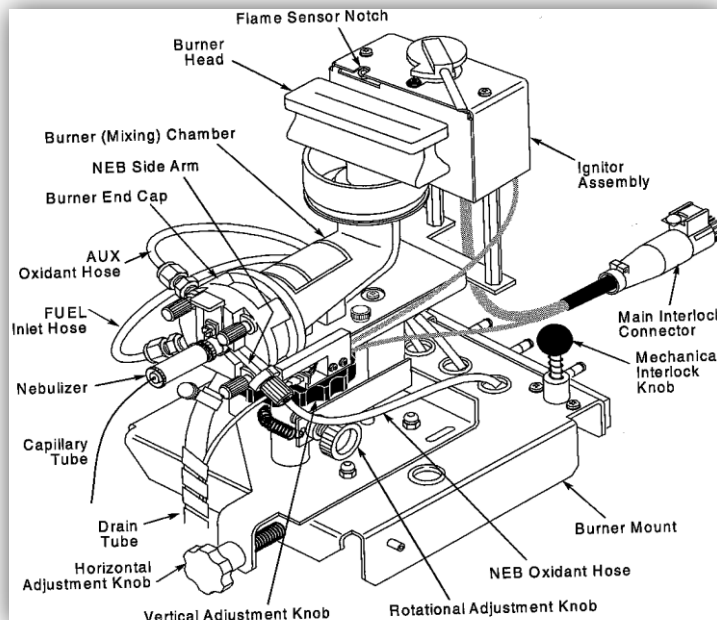


Figura 10. Sistema do queimador de fluxo laminar em partes para chama com oxidante e combustível acetileno/óxido nítrico (Perkin-Elmer, 1964).

O aerossol, formado pelo fluxo do oxidante (óxido nítrico), é misturado com o combustível (acetileno) e passa uma série de placas defletoras que removem quase todas com exceção das gotas menores de solução. Como resultado dos defletores, a maioria da amostra é coletada no fundo da câmara de mistura, de onde é drenada para um recipiente, a purga. O aerossol, o oxidante e o combustível são queimados em uma fenda do queimador que resulta em uma chama de cerca de 5 ou 10 cm de comprimento como podemos verificar na figura 11 (Holler, Nieman & Skoog, 2002).



Figura 11. Queimador de fluxo laminar para chama com oxidante e combustível acetileno/óxido nítrico, respectivamente, analisando o elemento Alumínio, com uma chama de cerca de 10 cm de comprimento. Fonte: Autora.

2.1.2.4.Reguladores de Combustível e Oxidante

O fluxo do oxidante e do combustível é uma variável importante que requer controle na espectroscopia de chama. É desejável que seja possível variar cada um dentro do intervalo considerável, de forma que as condições de atomização ótimas possam ser encontradas experimentalmente. O combustível e o oxidante são normalmente combinados em quantidades aproximadamente estequiométricas. Entretanto, para a determinação de metais que formam óxidos estáveis, pode ser mais desejável uma chama que contenha um excesso de combustível. Os fluxos são, em geral, controlados por meio de reguladores de pressão de diafragma duplo, seguidos por válvulas de agulha contidas no instrumento (Holler, Skoog & West, 1992).

2.1.2.5.Características de Desempenho dos Atomizadores de Chama

A atomização de chama parece ser o método superior e melhor em termos de comportamento reprodutível em relação a outros métodos que têm sido desenvolvidos no que diz respeito a amostras líquidas para a chama e fluorescência. Mas note-se que em termos de eficiência de amostragem e de sensibilidade, os outros métodos de

atomização são bastante melhores. Podemos citar duas razões para tal acontecimento, para uma baixa eficiência de amostragem da chama: uma grande parte da amostra flui para a purga e o tempo de permanência de cada átomo no caminho óptico é breve ($\sim 10^{-4}s$).

2.1.2.6. Fontes de Radiação

As riscas em absorção atômica são muito estreitas ($0,002$ a $0,005\text{ nm}$) e as energias de transição electrónica são únicas para cada elemento, o que nos leva a afirmar que os métodos analíticos baseados em Espectrofotometria de Absorção Atômica são altamente específicos. (Gonçalves, 2001)

Como a lei de Beer é aplicável somente a radiação monocromática e na prática esta não se consegue obter, a lei só é aplicável quando a largura da banda selecionada for estreita em relação à largura do pico de absorção. (Gonçalves, 2001)

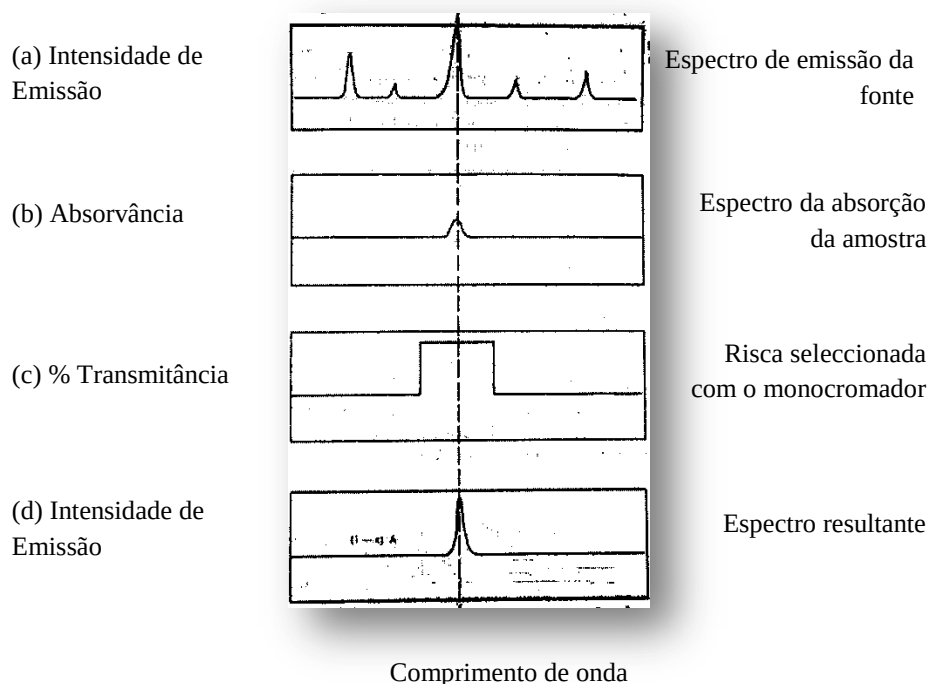


Figura 12. Esquema do que ocorre em absorção atômica (Adaptado de Gonçalves (2001)).

Assim na figura 12 observa-se o espectro de riscas da lâmpada emissora do elemento a ser determinado (com um monocromador adequado, todas as linhas são removidas exceto uma), a absorção da risca de ressonância da amostra na chama entre um intervalo de comprimentos de onda (a largura da banda é maior que a do pico de emissão), o monocromador isola o comprimento de onda de ressonância e rejeita todos

os outros, o fotodetector detecta a risca de ressonância depois de subtraída a absorção da amostra, a passagem da linha da fonte através da chama reduz a sua intensidade, a absorvância pode estar relacionada com a concentração do analito na amostra (Gonçalves, 2001).

2.1.2.7. Lâmpadas de Cátodo oco

Uma *lâmpada de cátodo oco* para um dado elemento (*um só elemento*) é ilustrada na figura 13.

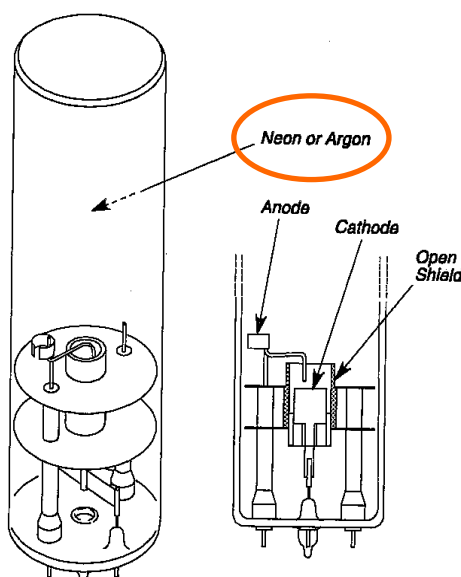


Figura 13. Diagrama de uma lâmpada de cátodo oco de corte longitudinal. (Perkin-Elmer, 1964)

Os componentes ativos são o cátodo, revestido do elemento em estudo, usualmente na forma cilíndrica fechada numa extremidade com aproximadamente 1 cm de profundidade e 1 cm de diâmetro e um ânodo (“*Anode*”) constituído meramente por um fio metálico. A escolha dos gases, néon ou árgon, para encher a lâmpada a uma pressão de alguns *mm Hg* é simples, pois estes gases não regem com o metal do cátodo e apresentam espectros de emissão muito simples (Gonçalves, 2001).

2.1.2.8. Lâmpadas de Descarga sem Eléctrodos (EDL)

Uma *lâmpada de descarga sem eléctrodo (EDL)* para um dado elemento (*um só elemento*) é ilustrada na figura 14.

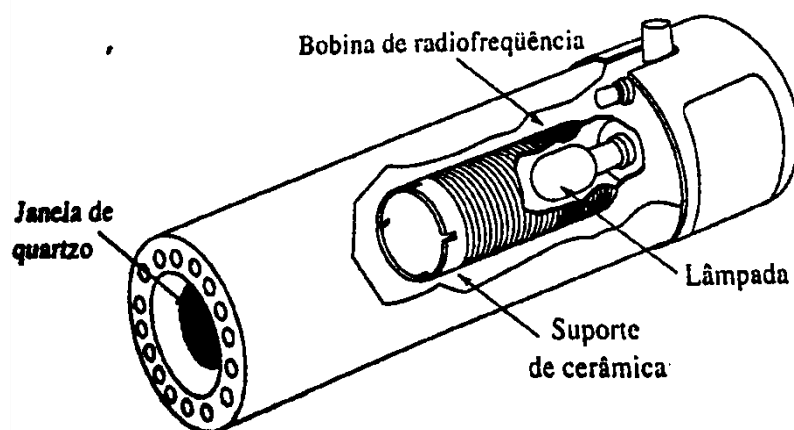


Figura 14. Diagrama de uma lâmpada de descarga sem elétrodos (EDL) (Holler, Nieman & Skoog, 2002)

Uma *lâmpada de descarga sem elétrodos (EDL)* típica é construída usando um tubo de quartzo selado de vários centímetros de comprimento e de cerca de 5 a 10 mm de diâmetro, com alguns miligramas do elemento em estudo na forma de metal puro ou halogeneto e com uma atmosfera de árgon a pressão reduzida. O tubo é introduzido numa bobina dum gerador de corrente alterna a alta frequência (2400 MHz) que corresponde à zona de rádio ou micro-ondas, dando-se uma descarga elétrica (Gonçalves, 2001).

2.1.3. Interferências na Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama

Os tipos de interferências são de enorme relevância para o sucesso de um método analítico, as determinações quantitativas só se podem fazer por comparação com padrões, pelo que qualquer comportamento da amostra que seja diferente das soluções de referência pode induzir a interferências segundo Gonçalves, estas são inevitáveis e podem ser de vários tipos: *interferências químicas, de ionização, físicas, de fundo e espectrais*.

Neste projecto de estágio focuemo-nos de uma forma mais concreta nas *interferências químicas e espectrais*, as mais relevantes para este estudo/trabalho.

2.1.3.1. Interferências

No que respeita a interferências espectrais, a complexidade do espectro de emissão propicia o aparecimento de interferências espectrais produzindo deste modo falsos valores de concentração das espécies em análise.

Há momentos em que se observam bandas de emissão provenientes de espécies moleculares gasosas em determinadas regiões do espectro, que podem ser atribuídas a espécies como: OH, N₂, etc. O alargamento de riscas espectrais de elementos que se encontram nas amostras em concentração muito elevada dá origem a essas bandas de emissão. Durante a análise poderá ocorrer a sobreposição total ou parcial de riscas referentes a elementos diferentes (Ribeiro, 2005).

As interferências químicas são mais comuns que as espectrais. Os efeitos das interferências químicas podem ser minimizados por uma escolha acertada das condições de operação segundo Holler, Skoog e West (1992), segundo a literatura e de um ponto de vista puramente teórico, uma interferência química é produzida pela formação de qualquer composto que evita, pelo menos parcialmente, a atomização de um dado elemento segundo Gonçalves (2001).

Ao comparar diferentes amostras aspiradas para uma chama, pode haver uma variação do número total de átomos livres por unidade de volume devido à formação de compostos químicos. Temos que estabelecer uma solução de referência, em relação à qual se mede a variação dos átomos livres, que dum modo geral é uma solução aquosa neutra, ou parcialmente ácida, do metal puro, ou de um sal (exemplo: cloreto) ou nitrato.

Deste modo podem dar-se desvios positivos ou negativos.

As duas principais razões para as interferências químicas são as seguintes: a conversão da amostra em átomos não ser quantitativa, devido às grandes dificuldades em fundir e vaporizar o sal e às moléculas não serem completamente dissociadas, ou os átomos livres reagirem espontaneamente com outros átomos, ou radicais próximos, pelo que não ficam disponíveis para a absorção, o que depende da estequiometria da chama e da afinidade dos átomos para outros existentes na chama (Gonçalves, 2001).

As interferências químicas na chama são principalmente provocadas pela formação de óxidos e hidróxidos, ou ocasionalmente por carburetos e nitrilos, e fazem

com que não se possam determinar cerca de trinta elementos ou mais numa chama *ar/acetileno*, como o alumínio, boro, e que se determinem o elemento boro com sensibilidade baixa, mesmo em chamas quentes e redutoras como é o caso do *óxido nitroso/acetileno* (ver Tabela 2.) (Gonçalves, 2001).

2.1.4. Vantagens e Desvantagens

Uma análise mais pormenorizada mostra-nos que as vantagens são mais relevantes que as desvantagens em Espectrofotometria de Absorção Atômica. Este é um método relativo, pelo que dá valores relativos e não absolutos a um conjunto de padrões de composição conhecida, as características dos padrões são fundamentais.

Este método analítico é muito rápido. Após 1966, apareceu o primeiro aparelho automático de absorção atômica em que todos os passos eram executados automaticamente e os resultados impressos directamente em medidas de concentração. No entanto uma grande desvantagem do método, que por sua vez dificulta a automação é o tempo relativamente grande para se mudar de um elemento para o outro. Com efeito, mudar a lâmpada, ajustar um novo comprimento de onda e outros parâmetros instrumentais como a amplificação, etc., são operações muito morosas, difíceis de automatizar e mecanizar. Sendo assim, é possível fazer a automação para a análise de um só elemento, para um grande número de amostras, mas se, pelo contrário, se tiver que determinar muitos elementos em poucas amostras não é possível fazer a automação com aparelhos comerciais (Gonçalves, 2001).

2.2. Espectrofotómetro de Absorção Atômica por Gerador de Hidretos

Nesta secção abordaremos outro método em Espectrofotometria de Absorção Atômica: Espectrofotometria de Absorção Atômica por Gerador de Hidretos.

A Espectrofotometria de Absorção Atômica por Gerador de Hidretos baseia-se na formação, por redução, de hidretos covalentes voláteis do elemento a determinar, os quais são posteriormente atomizados e analisados.

Na geração de vapor químico, o analito é separado da matriz da amostra pela geração de espécies gasosas como resultado de uma reacção química. A GFAAS aplica-se a elementos que formam hidretos covalentes voláteis, como: Mercúrio (Hg) entre outros que aqui não serão estudados neste relatório de estágio (Ribeiro, 2005).

2.2.1. Processo de Atomização

A distinção das várias técnicas de Espectroscopia de Absorção Atômica existentes é o tipo de atomizador ou sistema de atomização.

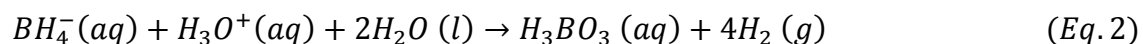
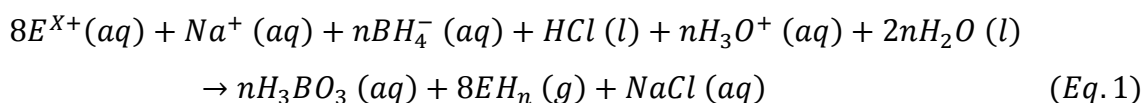
O processo de atomização por geração de hidretos engloba as três seguintes fases: *Geração de Hidretos*; *Transferência dos hidretos para o atomizador* e a *Decomposição dos hidretos com formação de átomos no estado gasoso do elemento*.

Nas primeiras aplicações da GFAAS, foi usado um agente redutor o zinco metálico em ácido diluído mas rapidamente se verificou que a reacção de redução era lenta e só era aplicável ao arsénio (Ribeiro, 2005).

O agente redutor mais utilizado para esta técnica é o tetrahidroborato de sódio, também conhecido por borohidreto de sódio. Foi notória a mudança deste agente redutor. As vantagens do borohidreto é sensivelmente notória, permite que a reacção ocorra em sistema homogéneo, a reacção é mais rápida e eficaz, aplica-se não só ao elemento do mercúrio como a muitos outros elementos.

As soluções de borohidreto são muito instáveis, decompondo-se rapidamente em meio ácido. A adição de NaOH (como veremos mais adiante) a estas soluções numa concentração de 0,1% permite mantê-las estáveis durante uma semana (Ribeiro, 2005).

Quando se mistura uma amostra acidificada com o agente redutor borohidreto de sódio, ocorre imediatamente a oxidação do anião borohidreto de sódio a ácido bórico e a formação de hidretos, o hidreto do elemento (E):



⋮



Onde,

E é igual ao analito.

A reação gera hidretos voláteis que são transportados de uma corrente de gás inerte, geralmente o argon, para uma célula de quartzo. Nesta os hidretos são convertidos em átomos gasosos do metal. Os átomos gerados encontram-se no alinhamento da radiação incidente característica do elemento a analisar gerando-se um sinal, relativo à quantidade de radiação absorvida.

2.2.2. Instrumentação

A instrumentação básica de um Espectrómetro de Absorção Atômica por Gerador de Hidretos encontra-se representada na figura 15.

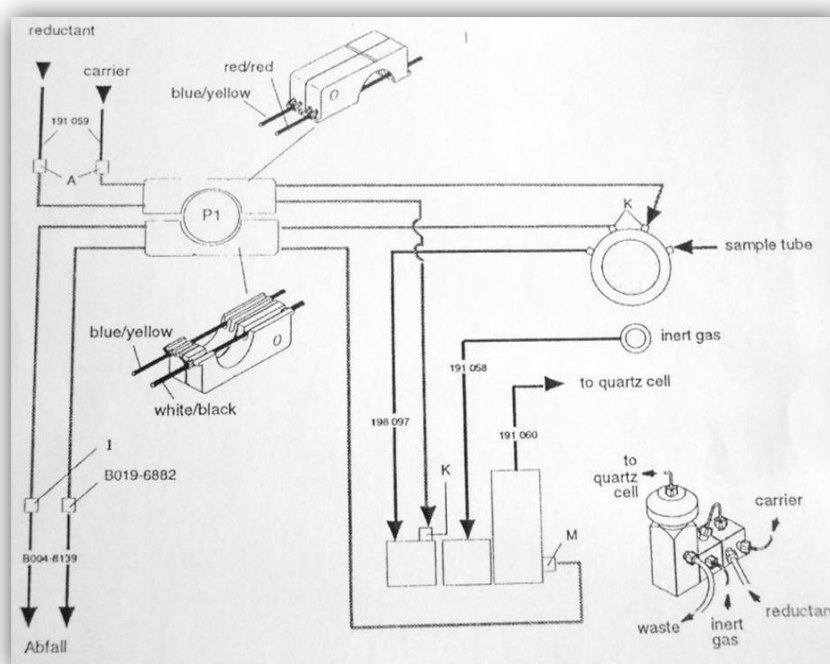


Figura 15. Esquema de um equipamento de Absorção Atômica por Geração de Hidretos (GFAAS), sistema FIAS 100 (IT 311.030, Maio de 2007).

A Geração de Hidretos é realizada em sistema de fluxo contínuo. Neste sistema, a produção de hidretos dá-se continuamente, num vaso apropriado, que é alimentado por fluxos constantes de amostra acidificada e redutor. A amostra e os reagentes são aspirados por intermédio de uma bomba peristáltica, sendo a amostra misturada com o redutor (Borohidreto de sódio – NaBH_4) e o oxidante (ácido clorídrico - HCl) como

mostra a figura 16 - 16.a) e 16.b), respetivamente. A mistura segue para um separador gás-líquido, onde o hidreto é retirado da solução aquosa com o auxílio de um gás de purga. A mistura gasosa segue para o tubo de quartzo (câmara de atomização). Os produtos de reação gasosos não são átomos de analito livres, mas com hidretos voláteis. A integração do sinal no tempo permite obter resultados bastante precisos.



Figura 16. Fotografia do equipamento de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Geração de Hidretos. Fonte: Autora.

A atomização ocorre num tubo de quartzo, em forma de T e aberto nos extremos. Este tipo de atomização tem a vantagem de permitir que o elemento a analisar, no estado de vapor atômico, tenha um tempo de residência mais longo no percurso ótico, o que aumenta a sensibilidade do método. É necessário realçar que a superfície do tubo de quartzo parece exercer um papel importante na sensibilidade, pois, embora o mecanismo de atomização não seja bem conhecido, admite-se que intervenha como catalisador no processo de formação de radicais livres, favorecendo a atomização (Ribeiro, 2005).

2.2.3. Interferências

Existem *interferências espectrais, cinéticas e químicas*. As interferências espectrais são quase nulas neste método, no que diz respeito às interferências cinéticas, estas são causadas pela alteração das velocidades de formação e libertação dos hidretos da solução. Os hidretos são libertados mais facilmente de volumes pequenos do que de volumes grande da amostra mas basta o volume da amostra ser constante para que este não seja um grande problema (Ribeiro, 2005).

Relativamente às interferências químicas para a maioria dos elementos que formam hidretos, o uso de ácido clorídrico (HCl) a concentrações entre 5 a 20% garante uma homogénea e rápida reação com o borohidreto.

As principais interferências químicas são causadas por elementos dos grupos 8, 9, 10 e 11 da tabela periódica. Um catião metálico de transição presente no gerador de hidretos pode ser reduzido pelo borohidreto e precipitar (Ribeiro, 2005).

2.2.4. Vantagens e Desvantagens

Existem vantagens relevantes para esta técnica analítica, tais como, permite a separação do elemento da matriz, as interferências espectrais são praticamente nulas e os limites de deteção são baixos. Os obstáculos ou desvantagens que possam ocorrer é que poucos elementos geram hidretos estáveis, depende de vários parâmetros, o estado de oxidação do analito, o tempo de reação, a pressão do gás, a concentração, volume da solução e a temperatura da célula (Ribeiro, 2005).

3.VALIDAÇÃO E CONTROLO DE QUALIDADE

Neste terceiro capítulo pretendemos apresentar a metodologia de trabalho e o plano de garantia de qualidade, onde é exposto os elementos caracterizados em estudo, bem como os parâmetros estudados no processo de validação dos métodos.

3.1.Parâmetros Estudados no Processo de Validação dos Métodos

Para assegurar os requisitos, características e resultados pretendidos e adequados teremos que traçar um plano de garantia de qualidade para a acreditação e validação dos métodos associado à determinação de um elemento por Espectrofotometria de Absorção Atômica (Chama e Gerador de Hidretos), como mostra a figura 17 (PC 311.507, Maio de 2011).

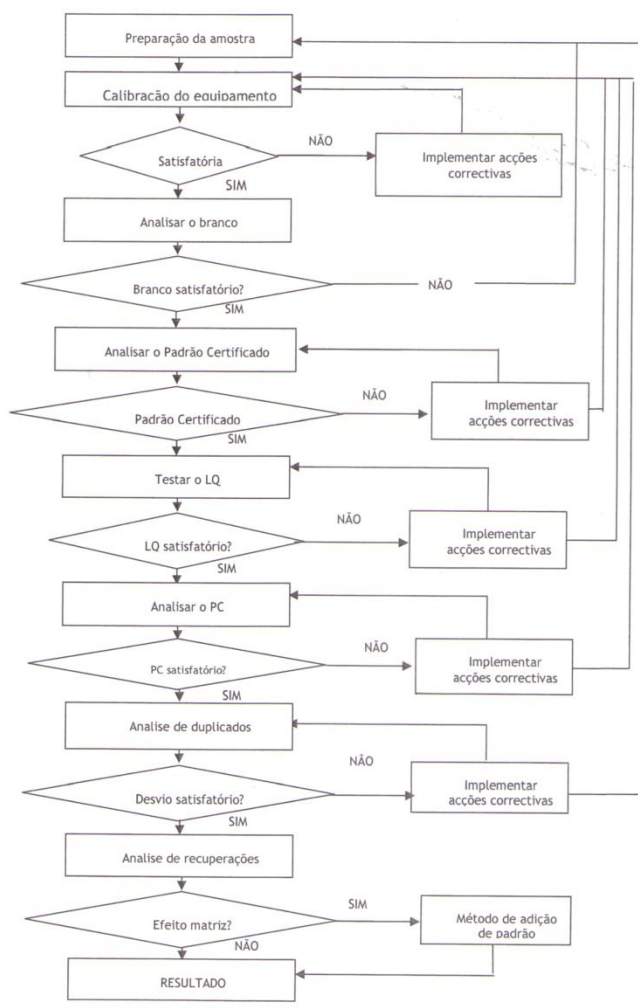


Figura 17. Diagrama de blocos referente ao plano de garantia de qualidade (PC 311.507, Maio de 2011).

3.2.Avaliação das contaminações

3.2.1.Descontaminação de material

Os técnicos de laboratório têm que descontaminar todo o material de laboratório a fim de evitar contaminações e eliminar qualquer vestígio de metais presentes no material.

Todo o material deve ser lavado com detergente não-iônico livre de metais, enxaguado com água da torneira e imerso em ácido nítrico, HNO_3 1+1 (para obter resultados mais fidedignos deixar o material imerso em ácido durante pelo menos 24 horas). Finalmente passa-se por água destilada (PC 311.507, Maio de 2011).

3.2.2.Ensaio em branco

A avaliação das contaminações provenientes de *reagentes*, *reagentes com etapa de digestão* e *contaminações de campo* deverá ser realizada através da análise de ensaios em branco.

A análise de ensaios em branco para a avaliação das contaminações provenientes de reagentes deve ser realizado com os reagentes do mesmo lote dos utilizados na preparação e análise da amostra. De notar, que por cada lote de reagentes deverá ser preparado um ensaio em branco. No caso de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama e por Gerador de Hidretos, os critérios de aceitação ou rejeição do ensaio em branco, o valor do próprio branco deverá estar dentro dos limites de aceitação das Cartas de Controlo ou $A < 0,005$ unidades de absorvância e limites de aceitação das Cartas de Controlo ou $A < 0,01$ unidades de absorvância, respetivamente. Se o requisito não se verificar rejeitar o lote de reagentes.

Vejamos o chumbo (Pb), este é determinado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama. A figura 18 mostra a análise do ensaio em branco que se realizou através do programa AA Winlab, verificando-se que $A=0,002$, ou seja, $A < 0,005$.

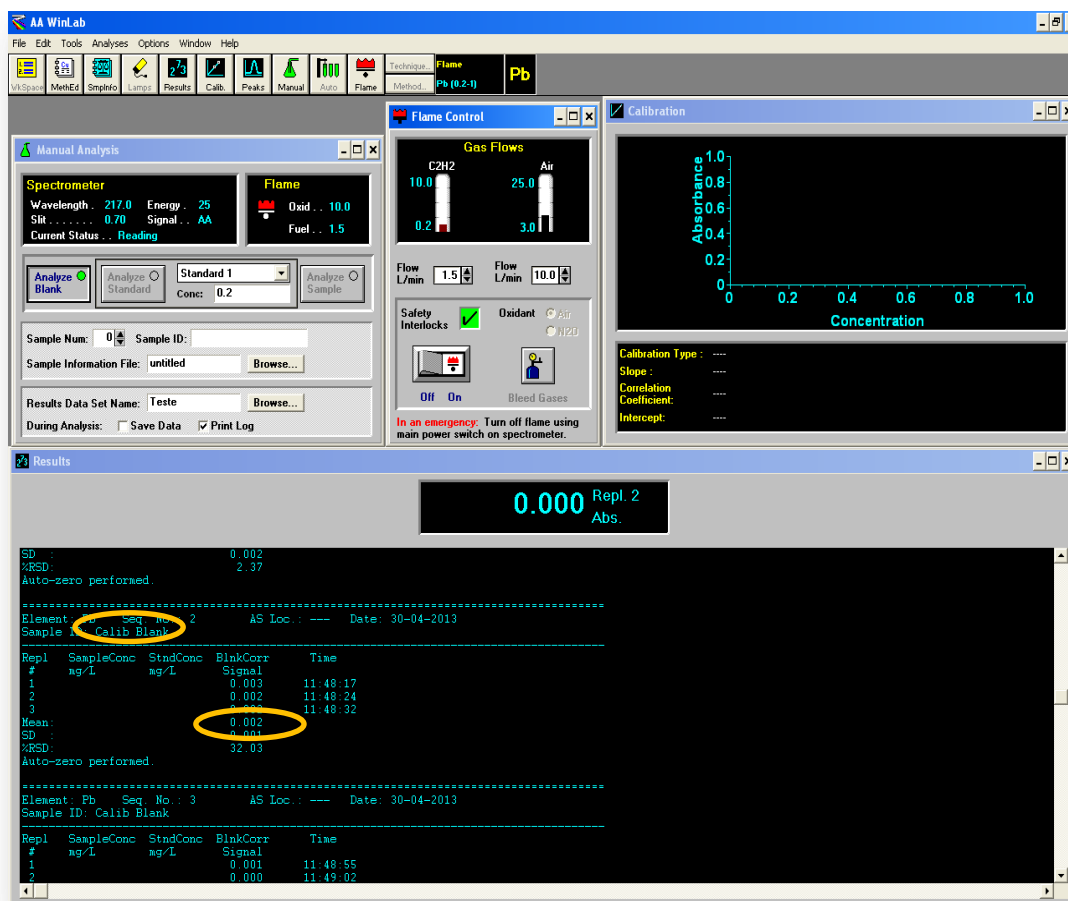


Figura 18. Análise de branco de chumbo por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama através do programa AA Winlab. Fonte: Autora.

A análise de ensaios em branco para a avaliação das contaminações provenientes da preparação das amostras deve ser realizado com os mesmos reagentes utilizados na digestão das amostras. Note-se que por cada lote de digestões de amostras deverá ser preparado um ensaio em branco. No caso de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama e por Gerador de Hidretos, os critérios de aceitação ou rejeição do ensaio em branco, no caso de ser quantificável o branco repetir a digestão das amostras. Se não for possível, descontar o valor do branco na concentração das amostras.

A análise de ensaios em branco para a avaliação das contaminações provenientes da recolha das amostras deve ser realizado recolhido em simultâneo com as amostras (que vão ser tratados e analisados em simultâneo com as amostras correspondentes). No caso de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama e por Gerador de Hidretos, os critérios de aceitação ou rejeição do ensaio em branco, são apresentados individualmente (PC 311.507, Maio de 2011).

3.2.3. Calibração

A Espectrofotometria de Absorção Atômica é um método relativo pelo que requer a calibração analítica do equipamento. A recta de calibração é determinada através do sinal instrumental, absorvância (UA) em função da concentração do analito como nos mostra a figura 19 (PC 311.507, Maio de 2011).

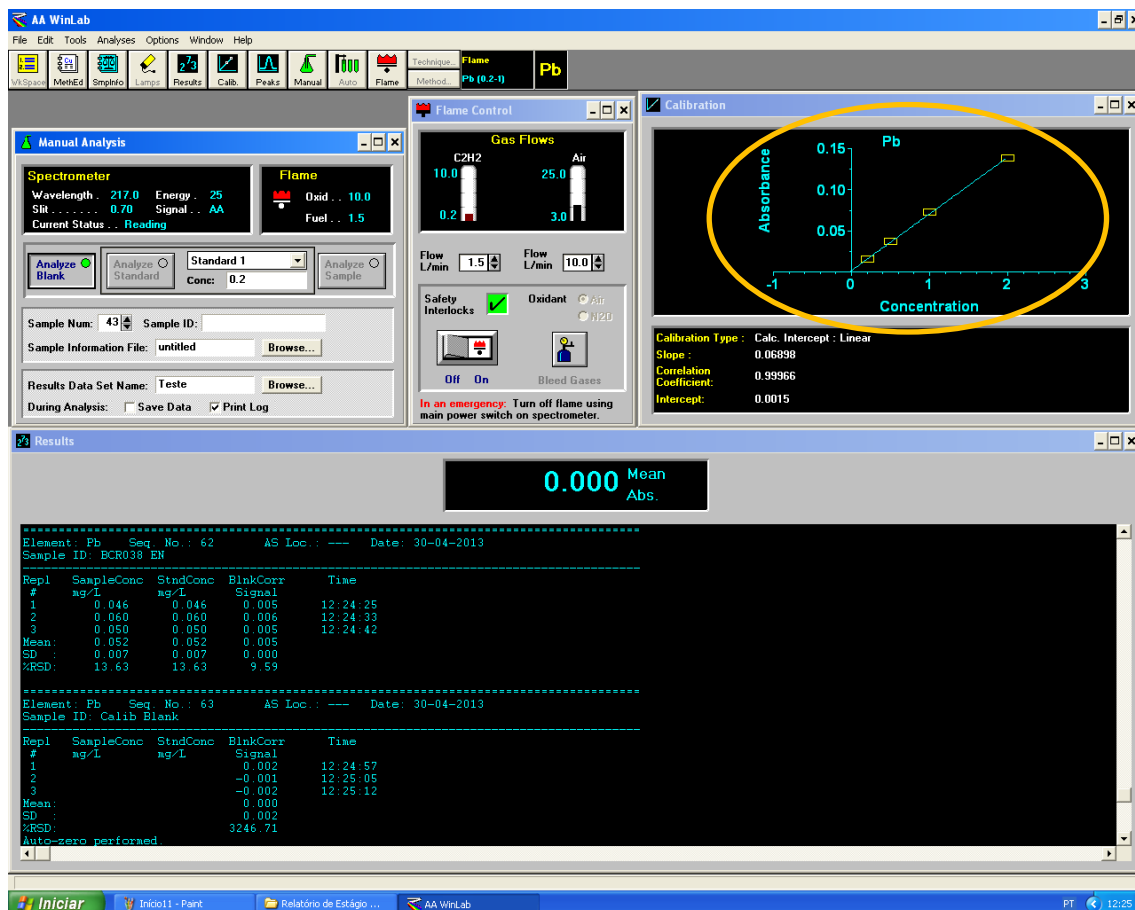


Figura 19. Análise da reta de calibração (absorvância em função à concentração do analito) do chumbo por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama através do programa AA Winlab.

Fonte: Autora.

O controlo de retas de calibração usadas na análise instrumental é um auxiliar precioso na deteção de falhas. Este controlo deve ser representado em Cartas de Controlo (como iremos mostrar no capítulo 6) o valor dos parâmetros da reta de calibração (declive e ordenada na origem), analisando a sua oscilação.

Deste modo, consegue-se detetar flutuações nas calibrações instrumentais e analíticas, na resposta dos equipamentos, desvios na preparação de padrões, e/ou deteriorização de reagentes (Guia RELACRE nº3, 1996).

3.2.3.1. Critérios de Aceitação ou Rejeição das leituras dos pontos da reta de calibração

Para termos uma reta de calibração precisamos de pontos, a leitura de padrões dá-nos os pontos da recta. O critério de aceitação dessas leituras para a Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama e por Gerador de Hidretos não deve ser superior a 10% e 20%, respetivamente. Este critério não se aplica ao ponto 0. Se não se verificar este requisito, repetir as medições (PC 311.507, Maio de 2011).

3.2.3.2. Critérios de Aceitação ou Rejeição de uma reta de calibração

A avaliação da reta de calibração ou linearidade deve ser feita através do coeficiente de correlação, este deve ter um valor próximo de 1, no mínimo de $> 0,995$ e a representação gráfica deve ser linear dentro da gama de trabalho (ver *Anexo I*) de cada elemento a ser analisado. Em controlo de rotina deverá ser verificado os valores de “*slope*” ou declive e “*intercept*” ou ordenada na origem, que deverão estar dentro dos limites de aceitação das Cartas de Controlo. No caso do chumbo (Pb) o coeficiente de correcção é igual a 0,99966, ou seja, o valor é $> 0,995$, sendo que o slope do Pb deverá estar compreendido entre 0,03151 e 0,07724 (estes valores provêm de um longo período de estudos de Cartas de Controlo (ver *Anexo I*), no nosso caso, temos que valor de slope é igual a 0,06898. A ordenada na origem está compreendido entre -0,0005 e 0,0020 (estes valores provêm de um longo período de estudos de Cartas de Controlo (ver *Anexo I*), no nosso caso, temos que o valor da ordenada na origem é igual a 0,0015. Todos os valores estão dentro dos limites de aceitação das Cartas de Controlo como mostra a figura 20. Se não se verificar qualquer um destes requisitos teremos que repetir a leitura dos padrões, se não for suficiente preparar novos padrões (PC 311.507, Maio de 2011).

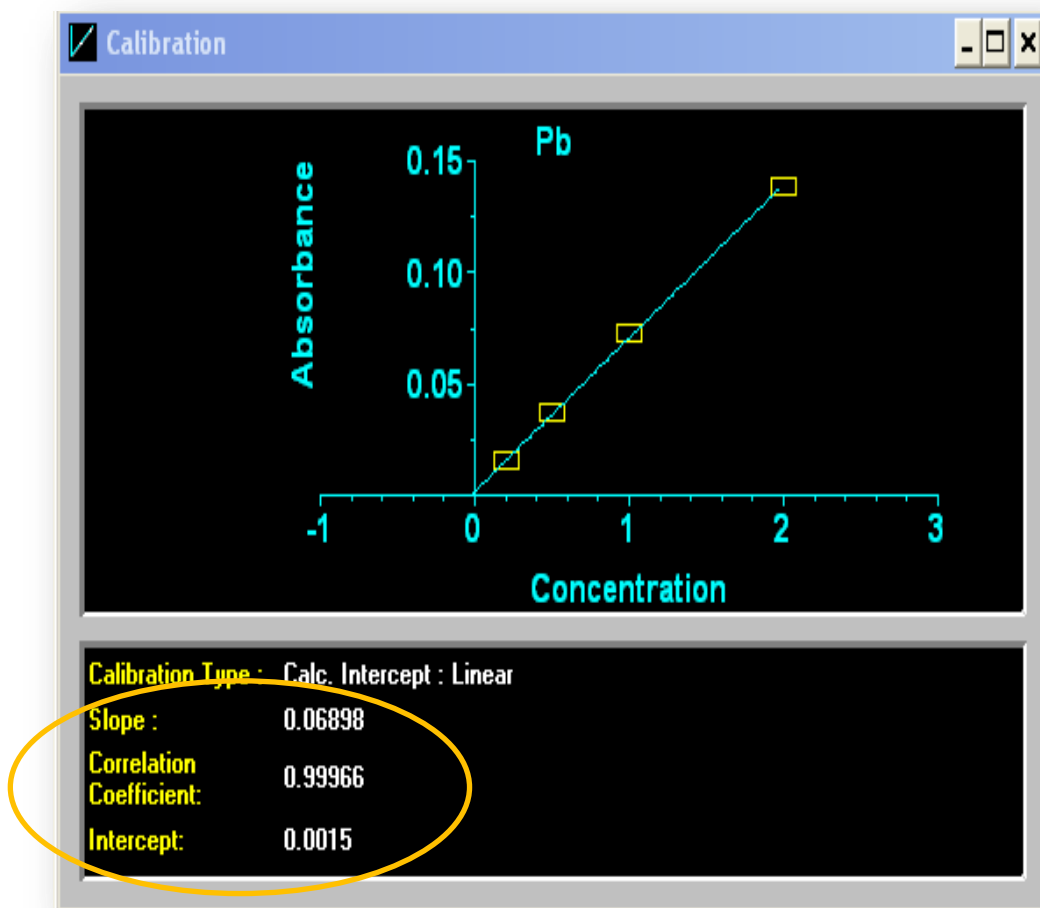


Figura 20. Valores do “slope” ou declive, “intercept” ou ordenada na origem e “correlation coefficient” ou coeficiente de correlação do chumbo por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama através do programa AA Winlab. Fonte: Autora.

3.2.3.3. Gama de Trabalho

Em função das variadas matrizes analisadas em Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama para cada elemento as gamas de trabalho constam na tabela 4.

Tabela 4. Gama de trabalho para Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama (FC 311.507, Janeiro de 2011).

Elemento	Gama de Trabalho ²		
	Efluentes gasosos (mg)	Efluentes líquidos, águas de processo de eluatos (mg/L)	Solos, Resíduos, Matérias-primas e Produtos cerâmicos (mg/Kg)
Al	0,1 a 5000	1 a 50000	3
B	1,0 a 10000	10 a 100000	3
Ba	0,3 a 2000	3 a 20000	3
Ca	0,04 a 500	0,4 a 5000	3
Cd	0,002 a 50	0,02 a 500	3
Cr	0,01 a 500	0,1 a 5000	3
Co	0,03 a 300	0,3 a 3000	3
Cu	0,006 a 500	0,06 a 5000	3
Fe	0,03 a 500	0,3 a 5000	3
K	0,03 a 200	0,3 a 2000	3
Li	0,03 a 300	0,3 a 3000	3
Mg	0,05 a 50	0,05 a 500	3
Mn	0,005 a 200	0,05 a 2000	3
Na	0,03 a 100	0,3 a 1000	3
Ni	0,02 a 1000	0,2 a 10000	3
Pb	0,02 a 2000	0,2 a 20000	3
Sn	0,5 a 2500	5 a 25000	3
Ti	0,1 a 500	1 a 5000	3
V	0,10 a 1000	1,0 a 10000	3
Zn	0,005 a 50	0,02 a 500	3
Zr	1,0 a 5000	10 a 50000	3

Em função das variadas matrizes analisadas em Espectrofotometria de Absorção Atômica por Gerador de Hidretos para cada elemento as gamas de trabalho constam na tabela 5.

² Valor variável em mg/Kg para elementos em solos, resíduos, matérias-primas e produtos cerâmicos em função da massa de amostra e do volume utilizado.

³ Limite superior estipulado para a gama de trabalho considera uma diluição máxima de 1000 vezes.

Tabela 5. Gama de trabalho para Espectrofotometria de Absorção Atômica por gerador de hidretos (FC 311.507, Janeiro de 2011).

Elemento	Gama de Trabalho ⁴		
	Efluentes gasosos (mg)	Efluentes líquidos, águas de processo de eluatos (mg/L)	Solos, Resíduos, Matérias-primas e Produtos cerâmicos (mg/Kg)
Hg	0,0005 a 2,5	0,005 a 25	5

3.2.3.4.Limites de Quantificação

O primeiro padrão deverá corresponder ao limite de quantificação dos padrões da reta de calibração.

Diariamente, deve-se verificar experimentalmente o limite de quantificação com um padrão independente do usado para a calibração tanto quanto possível.

O valor lido deve estar dentro dos limites de aceitação das Cartas de Controlo e/ou com uma variação não superior a 10% e 20% relativamente ao seu valor nominal para o caso de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama e Gerador de Hidretos, respetivamente (PC 311.507, Maio de 2011).

3.2.4.Padrão Controlo

A estabilidade da reta de calibração depende directamente da avaliação da análise do padrão controlo, preparada a partir de uma solução independente da usada na preparação dos padrões de calibração. Sempre que possível o padrão de controlo deve ter uma concentração situada no centro da gama de trabalho (padrão de concentração intermédia dentro da gama de trabalho), zona na qual os erros são menores.

Sempre que possível utilizar um padrão controlo certificado para validação.

O valor lido do padrão controlo deve estar dentro dos limites de aceitação das Cartas de Controlo e/ou com uma variação não superior a 10% e 20% relativamente ao

⁴ Valor variável em mg/Kg para elementos em solos, resíduos, matérias-primas e produtos cerâmicos em função da massa de amostra e do volume utilizado.

⁵ Limite superior estipulado para a gama de trabalho considera uma diluição máxima de 1000 vezes.

seu valor nominal para o caso de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama e Gerador de Hidretos, respetivamente.

Quando este requisito não é verificado deve preparar-se novo padrão. Se persistir o problema repetir a calibração.

Um fator com enorme relevância para o controlo de qualidade das amostras a serem analisadas é efetuar análises aos padrões de controlo de 10 em 10 amostras. Repetir as análises que se encontram a seguir ao padrão de controlo não aceite.

3.2.5.Precisão - Análise de Duplicados

Entende-se por precisão como “ *Concordância entre os resultados obtidos por aplicação do mesmo procedimento de ensaio várias vezes em materiais idênticos, em condições definidas*” conforme o Guia RELACRE nº3 (1996). Assim sendo, a análise dos ensaios em duplicado das amostras é a precisão do método.

Efetuar duplicados de 10 em 10 amostras. Sempre que não seja possível preparar duplicado da amostra para efetuar a sua respetiva leitura.

O critério de aceitação de duplicados deve ter um erro relativo à média inferior a 10% e 20% para o caso de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama e Gerador de Hidretos, respetivamente. Caso este requisito não seja cumprido efetuar nova análise (PC 311.507).

3.2.6.Ensaio de Recuperação – Efeitos de Matriz

Os ensaios de recuperação diagnosticam o efeito de matriz, em que as amostras são reforçadas com quantidades conhecidas de analito. De ressaltar que as concentrações das amostras e das amostras fortificadas devem estar enquadradas na gama da reta de calibração (PC 311.507, Maio de 2011). Este ensaio deve ser feito trimestralmente para cada matriz. No caso dos eluatos deverá ser tido em conta a matriz do resíduo a lixiviar. Os resultados obtidos foram avaliados através do cálculo da % de recuperação nas tabelas 6 a 16, sendo utilizados os dados experimentais obtidos e a concentração nominal do padrão adicionado. Assim sendo a % de recuperação igual à amostra inicial menos o valor obtido para a amostra reforçada a dividir pela concentração do padrão adicionado, multiplicando por 100.

O critério de aceitação dos resultados no que respeita ao valor da percentagem de recuperação deve estar compreendido entre 85% a 115% e 80% a 120% para o caso de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama e Gerador de Hidretos, respetivamente, como mostra o procedimento complementar (PC 311.507, Maio de 2011). As tabelas seguintes apresentam os testes de recuperação realizado para os vários elementos estudados, tais como, Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn e Zr e Hg.

As recuperações eram registadas numa ficha do Plano de Qualidade, Plano de Recuperações (ver *AnexoV*, somente estão registados alguns exemplos).

Tabela 6. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Al através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.

Data	Ref. ^a amostra	Matriz	Amostra (mg/l)	Vol. adicionado de amostra (ml)	Concentração do Padrão (mg/l)	Vol. adicionado de padrão (ml)	Amostra + Padrão (mg/l)	Recuperação (%)	Limites
26-11-12	5886-1 2x c/La	Cromite MP	6,001	9	50	1	10,59	103,782	Ok
26-11-12	5888 2x c/La	Cromite MP	6,005	9	50	1	10,69	105,71	Ok
26-11-12	5914 2x c/La	Cromite MP	6,765	9	50	1	10,42	86,63	Ok
24-01-13	101-1 2x c/La	Cromite MP	6,696	9	50	1	11,77	114,872	Ok
24-01-13	101-2 2x c/La	Cromite MP	6,438	9	50	1	11,41	112,316	Ok
17-04-13	1316-P C/La	MP	3,004	9	50	1	6,946	84,848	Ok
17-04-13	1177-1 2x c/La	MP Cromite	6,991	9	50	1	10,74	88,962	Ok
17-04-13	1177-2 2x c/La	MP Cromite	7,082	9	50	1	10,65	85,524	Ok

Tabela 7. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Cd através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.

Data	Ref. ^a amostra	Matriz	Amostra (mg/l)	Vol. adicionado de amostra (ml)	Concentração do Padrão (mg/l)	Vol. adicionado de padrão (ml)	Amostra + Padrão (mg/l)	Recuperação (%)	Limites
07-01-13	6614- F1+F2	EN EG	0,019	9	1,5	1	0,181	109,27	Ok
07-01-13	6614-F3.1	EN EG	0,02	9	1,5	1	0,184	110,67	Ok
07-01-13	6614-F3.2	EN EG	0,032	9	1,5	1	0,196	111,47	Ok
07-01-13	5250	MP	0,369	9	1,5	1	0,484	101,27	Ok
07-01-13	5251	MP	0,268	9	1,5	1	0,411	113,20	Ok
22-01-13	6693- F1+F2	MP	0,021	9	1,5	1	0,179	106,73	Ok
22-01-13	6693-F3	EN EG	0,016	9	1,5	1	0,186	114,40	Ok
22-01-13	6845- F1+F2	EN EG	0,024	9	1,5	1	0,188	110,93	Ok
22-01-13	6845- F3.1+F3.2	EN EG	0,021	9	1,5	1	0,181	108,07	Ok
22-01-13	57-F1+F2	EN EG	0,026	9	1,5	1	0,18	104,40	Ok
06-03-13	360-F2	EN EG	0,01	9	1,5	1	0,163	102,67	Ok
06-03-13	360-F3.1	EN EG	0,012	9	1,5	1	0,164	102,13	Ok

Tabela 8. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Cr através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.

Data	Ref. ^a amostra	Matriz	Amostra (mg/l)	Vol. adicionado de amostra (ml)	Concentração do Padrão (mg/l)	Vol. adicionado de padrão (ml)	Amostra + Padrão (mg/l)	Recuperação (%)	Limites
25-01-13	54- F3.1+F3.2 5x	EN EG	0,292	9	4	1	0,69	106,80	Ok
25-01-13	28 100x	MP	0,602	9	4	1	0,988	111,55	Ok
27-01-13	500-1 100x	Cromite MP	0,591	9	4	1	0,949	104,28	Ok
27-01-13	500-2 100x	Cromite MP	0,597	9	4	1	0,943	101,43	Ok
27-01-13	360-F1	EN EG	0,043	9	4	1	0,452	103,33	Ok
27-01-13	360-F2	EN EG	0,031	9	4	1	0,379	87,78	Ok

Tabela 9. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Cu através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.

Data	Ref.^a amostra	Matriz	Amostra (mg/l)	Vol. adicionado de amostra (ml)	Concentração do Padrão (mg/l)	Vol. adicionado de padrão (ml)	Amostra + Padrão (mg/l)	Recuperação (%)	Limites
23-11-12	6001- F3.1	EG EN	0,0429	9	4	1	0,4889	112,57	Ok
23-11-12	6001- F3.1	EG EN	0,0289	9	4	1	0,4709	111,22	Ok
04-04-13	997- F1+F2	EG EN	0,0637	9	4	1	0,4488	97,87	Ok
04-04-13	997- F3.1	EG EN	0,0238	9	4	1	0,439	104,40	Ok
04-04-13	1000- F1+F2	EG EN	0,078	9	4	1	0,4744	101,05	Ok
04-04-13	1000- F3.2	EG EN	0,057	9	4	1	0,4397	97,10	Ok

Tabela 10. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento k através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.

Data	Ref. ^a amostra	Matriz	Amostra (mg/l)	Vol. adicionado de amostra (ml)	Concentração do Padrão (mg/l)	Vol. adicionado de padrão (ml)	Amostra + Padrão (mg/l)	Recuperação (%)	Limites
22-01-13	74-1	MP	1,320	9	2	1	1,392	102	Ok
22-01-13	74-2	MP	1,346	9	2	1	1,436	112,3	Ok

Tabela 11. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Li através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.

Data	Ref. ^a amostra	Matriz	Amostra (mg/l)	Vol. adicionado de amostra (ml)	Concentração do Padrão (mg/l)	Vol. adicionado de padrão (ml)	Amostra + Padrão (mg/l)	Recuperação (%)	Limites
18-02-13	416-x 10x	MP	0,700	9	3	1	0,886	85,33	Ok
04-03-13	629-S	MP	1,242	9	3	1	1,46	114,07	Ok
04-03-13	629-6	MP	1,201	9	3	1	1,416	111,70	Ok
04-03-13	632-Y	MP	1,827	9	3	1	1,954	103,23	Ok
04-03-13	635-F	MP	1,645	9	3	1	1,813	110,83	Ok

Tabela 12. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Na através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.

Data	Ref. ^a amostra	Matriz	Amostra (mg/l)	Vol. adicionado de amostra (ml)	Concentração do Padrão (mg/l)	Vol. adicionado de padrão (ml)	Amostra + Padrão (mg/l)	Recuperação (%)	Limites
03-01-13	6538-12	MP Calcário	0,876	9	1	1	0,875	86,6	Ok

Tabela 13. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Ni através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.

Data	Ref. ^a amostra	Matriz	Amostra (mg/l)	Vol. adicionado de amostra (ml)	Concentração do Padrão (mg/l)	Vol. adicionado de padrão (ml)	Amostra + Padrão (mg/l)	Recuperação (%)	Limites
23-11-12	6001- F1+F2	EG EN	0,407	9	7	1	1,099	104,67	Ok
23-11-12	6003-F3.2	EG EN	0	9	7	1	0,744	106,29	Ok
23-01-13	54-F1+F2 10x	EN EG	1,623	9	7	1	2,251	112,90	Ok
23-01-13	57- F3.1+F3.2	EN EG	0,118	9	7	1	0,872	109,40	Ok

Tabela 14. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Pb através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.

Data	Ref. ^a amostra	Matriz	Amostra (mg/l)	Vol. adicionado de amostra (ml)	Concentração do Padrão (mg/l)	Vol. adicionado de padrão (ml)	Amostra + Padrão (mg/l)	Recuperação (%)	Limites
28-11-12	5256	MP	1,846	9	9	1	2,421	84,40	Ok
07-01-13	6614- F3.1	EN EG	0,182	9	9	1	1,19	114,02	Ok
07-01-13	5251	MP	1,095	9	9	1	1,579	65,94	Ok
04-02-13	6918- F1+F2	EN EG	0,656	9	9	1	1,551	106,73	Ok
13-03-13	550-C 100x	MP	0,285	9	9	1	1,171	101,61	Ok
13-03-13	550-15 100x	MP	0,713	9	9	1	1,523	97,92	Ok
13-03-13	624-1 200x	MP	1,231	9	9	1	2,001	99,23	Ok

Tabela 15. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Zn através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.

Data	Ref.^a amostra	Matriz	Amostra (mg/l)	Vol. adicionado de amostra (ml)	Concentração do Padrão (mg/l)	Vol. adicionado de padrão (ml)	Amostra + Padrão (mg/l)	Recuperação (%)	Limites
29-11-12	6164-F3.1	EPA EG	0,111	9	1	1	0,199	99,1	Ok
29-11-12	6164-F3.2	EPA EG	0,132	9	1	1	0,217	98,2	Ok
28-12-12	6614-F1+F2	EN EG	0,308	9	1	1	0,384	106,8	Ok
28-12-12	6614-F3.1	EN EG	0,33	9	1	1	0,402	105	Ok
28-12-12	6623-1A	EPA EG	0,161	9	1	1	0,253	108,1	Ok
28-12-12	6623-2A	EPA EG	0,106	9	1	1	0,194	98,6	Ok
21-01-13	6773-1A	EPA EG	0,209	9	1	1	0,301	112,9	Ok
21-01-13	6773-2A	EPA EG	0,191	9	1	1	0,286	114,1	Ok
06-03-13	661-1A	EPA EG	0,473	9	1	1	0,536	110,3	Ok
06-03-13	438-1	MP	0,033	9	1	1	0,143	113,3	Ok
06-03-13	438-2	MP	0,063	9	1	1	0,168	111,3	Ok
04-04-13	868-F1+F2	EN EG	0,244	9	1	1	0,325	105,4	Ok
04-04-13	868-F3.1	EN EG	0,149	9	1	1	0,239	104,9	Ok
04-04-13	868-F3.2	EN EG	0,13	9	1	1	0,23	113	Ok
04-04-13	1182-1A	EPA EG	0,201	9	1	1	0,293	112,1	Ok
04-04-13	1182-2A	EPA EG	0,444	9	1	1	0,507	107,4	Ok

Tabela 16. Teste de recuperação para diferentes matrizes ao elemento Hg através de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.

Data	Ref.^a amostra	Matriz	Amostra (mg/l)	Vol. adicionado de amostra (ml)	Concentração do Padrão (mg/l)	Vol. adicionado de padrão (ml)	Amostra + Padrão (mg/l)	Recuperação (%)	Limites
13-03-13	663-F5	Sondar	0,714	9	100	1	9,286	86,434	Ok
13-03-13	669-F5	Sondar	0,394	9	100	1	9,103	87,484	Ok
13-03-13	667-1B	EG EPA	1,757	9	100	1	11,28	96,987	Ok
13-03-13	667-2B	EG EPA	2,571	9	100	1	11,72	94,061	Ok
13-03-13	438-2	Lixiviação	0,05	9	100	1	9,065	90,2	Ok
13-03-13	717-4	Lixiviação	0,777	9	100	1	10,15	94,507	Ok

3.2.7.Exatidão - Análise de MRC e E.I

Entende-se por exactidão de um método “Concordância entre o valor obtido e o valor convencionalmente aceite como verdadeiro” conforme o Guia RELACRE nº3 (1996). A análise dos materiais de referência certificados (MRC), com matriz similar à das amostras, e os ensaios Interlaboratoriais (E.I) são a exactidão do método.

O material de referência certificado segundo o Guia RELACRE nº3 (1996) é o *“material de referência em que o valor de uma (ou mais) propriedade foi certificado por um processo tecnicamente válido, sendo acompanhado ou rastreável a um certificado ou outro documento produzido pela entidade certificadora”*. De acordo com estas definições, um material de referência pode ser um padrão- mãe preparado pelo laboratório, ou um reagente (ou padrão) vendido por um afirma comercial. Convém adquirir MRC produzidos por organismos reconhecidos e com credibilidade, no LAM os MRC adquiridos são do **Bureau Comunitário de Referência (BCR)** da Comissão da União Europeia (DG XII) – actualmente, o **BCR** é designado por Programa de Medições e Ensaaios.

Quando é realizado a análise de um MRC, o valor obtido deve ser comparado com o valor certificado, determinando-se o erro e a exactidão da análise. O valor que se obtém se não se encontrar dentro do intervalo de incerteza indicado para o valor certificado, o Laboratório deve procurar as causas desse desvio e tentar eliminá-las ou aceitá-las. Consoante os requisitos de qualidade definidos para cada resultado, o Laboratório pode adotar uma tolerância diferente para os desvios encontrados (Guia RELACRE nº3, 1996).

O uso de MRC deve ser realizado com regularidade mínima anual contando com o material disponível (ver *Anexo II – Tabela 1*).

Os E.I deverão ser realizados de acordo com a acreditação do ensaio, sempre que haja disponível. Para a manutenção da acreditação a participação deverá realizar-se para cada ciclo de acreditação (*três anos*). Poderá ser exigida uma maior frequência de participação nos casos em que, o volume de trabalho, alterações significativas de pessoal ou outros factores relevantes sejam notórios (PC 311.507, Maio de 2011).

O critério de aceitação dos resultados no que respeita aos materiais de referência certificados deve estar dentro dos limites de aceitação das Cartas de Controlo e/ou com

a variação não superior a 10% e 20% para o caso de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama e Gerador de Hidretos, respetivamente. Efetuar nova análise caso este requisito não se verifique.

Para avaliar o desempenho neste ensaio interlaboratorial e quer na análise de MRC, deve ser calculado pela seguinte fórmula como mostra a equação 5 (“Z-Score” (Protocolo AOAC & ISO & IUPAC, 1992).

$$Z = \frac{X_{lab}X_V}{s} \quad (Eq. 5)$$

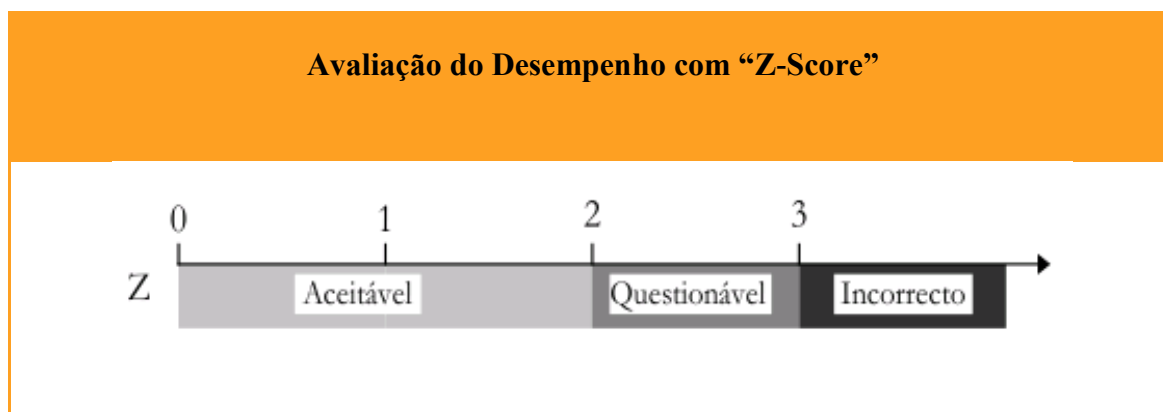
Onde,

X_{lab} é o valor obtido pelo Laboratório.

X_V é o valor aceite como verdadeiro, quer seja o valor de MRC ou o estabelecido pelo E.I

S é a unidade de desvio, podendo ser o desvio padrão do MRC, ou o desvio padrão da média dos Laboratórios no E.I, ou ainda a incerteza de X_V .

Tabela 17. Avaliação do Desempenho com “Z-Score”. A Avaliação é realizada mediante a escala de pontuação representada na tabela segundo o protocolo AOAC, ISO e IUPAC (1992).



O critério de aceitação dos resultados dos ensaios Interlaboratoriais, o seu Z-Score deve ser menor ou igual a 2. Caso o requisito não se verifique efetuar o tratamento do resultado, investigando as causas e implementação de ação corretiva (PC 311.507, Maio de 2011).

4.CONTROLO ESTATÍSTICO DO PROCESSO

Segundo António Ramos Pires o “uso de técnicas estatísticas para tratamento de dados é uma necessidade básica da generalidade das actividades de qualquer organização”. Esta afirmação mostra a necessidade permanente de um rigoroso controlo de qualidade através de técnicas estatísticas para tratar os dados por parte das empresas fase a um rigor de qualidade contínua. Neste capítulo, pretende-se introduzir alguns métodos elementares de inferência estatística, tais como as Cartas de Controlo de qualidade indispensáveis para a compreensão do controlo estatístico do processo (CEP), uma das técnicas mais usuais.

4.1.Variação dos Valores Individuais e a Variação das Médias das Amostras - Relação

A variação das médias de grupos de valores individuais é menor que a variação dos valores individuais de uma amostra. A relação teórica é dada pela expressão:

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (Eq. 6)$$

Onde,

σ - Desvio padrão da população

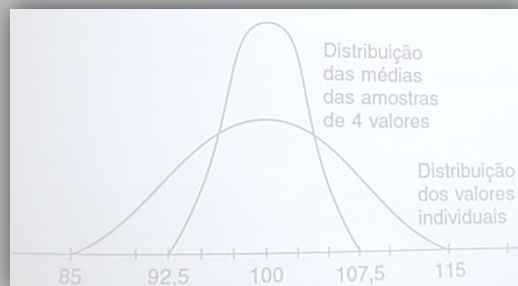
$\sigma_{\bar{x}}$ – Desvio padrão da média das amostras

n – Dimensão das amostras

Tomando como exemplo um qualquer caso, sabendo que um processo tem média 100 e desvio padrão 5, tirando várias amostras de 4 elementos cada, teremos a seguinte representação gráfica para as respectivas distribuições teóricas, como mostra a tabela 18.

Tabela 18. Distribuição das médias das amostras de 4 valores e dos valores individuais (Pires, 2007).

Distribuição da variação das médias e dos valores individuais



Entende-se por controlo estatístico do processo a um conjunto de técnicas que visam a garantir que *os produtos, com as características da qualidade desejada, estão a ser produzidos em processos que têm capacidade suficiente para as garantir (constantemente)*, que os processos estão a ser monitorizados de modo que as características da qualidade estejam a ser alcançadas, que se de algum modo surgir anomalias, estas serão identificadas e serão tomadas medidas correctivas de modo a que o processo volte às condições normais de operação segundo António Ramos Pires (2007).

Nos processos fabris estas técnicas são mais facilmente reconhecíveis, embora muitos dos processos, quer de actividades de suporte, serviços de indústria às operações de uma qualquer organização ou empresa, podem ser controlados através do CEP (com uma forte vantagem) (Pires, 2007).

4.2. Conceitos para CEP

Existem vários conceitos de várias fontes necessários para o controlo estatístico de processo, tais como:

Tabela 19. Conceitos fundamentais para o controlo estatístico do processo (CEP) (Adaptado de Pires (2007)).

Conceitos	Definições
Controlo	Conjunto de ações para monitorar um processo e reconduzi-lo às suas condições normais de operação sempre que este se afaste de um padrão de comportamento normal.
Processo	Conjunto de pessoas, ambiente, equipamentos e restantes condicionantes do funcionamento das actividades associadas à transformação de uma entrada numa saída.
Estatístico	Fundamentado em leis estatísticas.
Causas assinaláveis da variação	Provocam situações de funcionamento anormais através das causas identificadas.
Causas aleatórias de variação	Componentes de variação que não são controladas, por razões económicas, razões técnicas, e que são responsáveis pela variação normal e características do processo.
Processo em estado de Controlo Estatístico ou sob Controlo	Não existem causas sinalizáveis de variação.

4.3. Cartas de Controlo

As Cartas de Controlo foram introduzidas por *Shewhart* em 1931, o seu conceito relativamente à sua utilização desde então não mudou, ou seja, permite o controlo da qualidade dos produtos (resultados) através de uma representação gráfica segundo o Guia RELACRE nº 3 (1996) como poderemos ver mais à frente no capítulo 6.

Entende-se por uma Carta de Controlo deve ser entendida como um gráfico constituído por linha central e limites de controlo segundo António Ramos Pires (2007). Pode entender-se também por Carta de Controlo a visualização, evolução e controlo

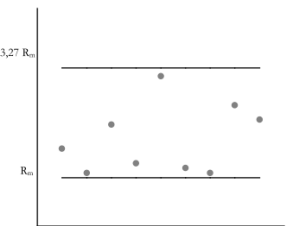
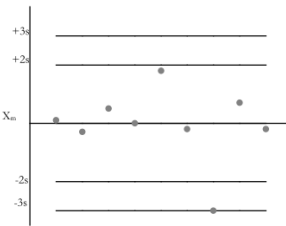
contínuo dos resultados obtidos nos métodos internos (os métodos são experimentalmente todos internos). As Cartas de Controlo têm por objetivo uma atitude preventiva, ou seja, servem para verificar se o processo está ou não sob controlo ao longo do tempo, se é possível detetar possíveis situações anormais ou erros que possam decorrer durante o ensaio. As Cartas de Controlo devem ser consideradas parte integrante do sistema de CQ interno segundo o Guia RELACRE nº 3 (1996).

Entende-se por limites de controlo como linhas representativas dos limites de variação normal segundo António Ramos Pires (2007).

Existem dois tipos de Cartas de Controlo, tais como: variáveis e de atributos.

As Cartas de Controlo utilizadas neste trabalho são: *Carta de Controlo de Amplitudes ou Amplitude Móveis* e *Carta de Controlo da Média ou de Indivíduos* como mostra a tabela 20.

Tabela 20. Exemplo de Cartas de Controlo de Shewhart, de Amplitude ou Amplitude Móveis e Médias ou de Indivíduos, em que se apresenta a variação no tempo de um parâmetro seleccionado e em que se monitoriza a diferença ou Amplitude de valores observada para ensaios repetidos, respetivamente (Guia RELACRE nº3, 1996).

Exemplos de Cartas de Controlo de Shewhart	
Cartas de Controlo de Amplitude ou Amplitude Móveis	Cartas de Controlo de Médias ou de Indivíduos
	

As Cartas de Controlo de Amplitudes podem definir-se pela medida da variabilidade expressa pela diferença entre o máximo e o mínimo de um conjunto de dados:

$$R = X \text{ max} - X \text{ min} \quad (Eq. 7)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n} \quad (Eq. 8)$$

Um processo sob controlo estatístico e não sob controlo estatístico ou descontrolado não significa que o produto esteja dentro das especificações ou fora das especificações, respetivamente (Pires, 2007).

Compreende-se por um processo sob controlo estatístico quando as causas especiais de variação são eliminadas e toda a variabilidade é devida a causas normais. (Santos, 2010)

As Cartas de Controlo que inicialmente são baseadas em parâmetros desconhecidos, são actualizadas e são utilizados todos os pontos com exceção dos fora de controlo. Este ciclo repete-se até chegar a um ponto que se considere que os valores recolhidos são uma amostragem significativa. A seguir, passam-se a utilizar parâmetros conhecidos e fixam-se deste modo os limites de controlo de rejeição e de aviso, tais como os valores médios (PQ 310.023, Abril de 2006).

Quando ocorrem situações anormais são desencadeadas ações corretivas.

4.3.1. Cartas de Controlo de Amplitude ou de Amplitude Móveis com Padrão de Controlo

Descreveremos num diagrama todo o processo de Cartas de Controlo de Amplitude ou de Amplitude Móveis com padrão controlo como mostra a figura 21.

A. Alguns resumos das fórmulas mais relevantes para o cálculo das **Cartas de Controle de Indivíduos** para parâmetros desconhecidos são:

$$LSC = \bar{x} + \frac{3}{d_2} \bar{R} \quad (Eq. 9)$$

$$LSA = \bar{x} + \frac{2}{d_2} \bar{R} \quad (Eq. 10)$$

$$LC = \bar{x} \quad (Eq. 11)$$

$$LIA = \bar{x} - \frac{2}{d_2} \bar{R} \quad (Eq. 12)$$

$$LIC = \bar{x} - \frac{3}{d_2} \bar{R} \quad (Eq. 13)$$

Onde,

LSC é o limite superior de controlo

LSA é o limite superior de aviso

LC é a linha central (média)

LIA é o limite inferior de aviso

LIC é o limite inferior de controlo

$\bar{x}$ é a média aritmética dos valores individuais recolhidos (subgrupos de dimensão 1)

$\bar{R}$ é a média aritmética das Amplitude Móveis (diferença, em módulo, entre o valor do padrão de controlo de uma análise/dia e o valor do padrão do controlo da análise/dia anterior) dos subgrupos de dimensão 1 (Amplitude média)

d_2 é igual a 1,128

A.1. Alguns resumos das fórmulas mais relevantes para o cálculo das **Cartas de Controle de Amplitude Móveis** para parâmetros desconhecidos são:

$$LSC = D_4 \bar{R} \quad (Eq. 14)$$

$$LSA = D'_4 \bar{R} \quad (Eq. 15)$$

$$LC = \bar{R} \quad (Eq. 16)$$

$$LIA = D'_3 \bar{R} \quad (Eq. 17)$$

$$LIC = D_3 \bar{R} \quad (Eq. 18)$$

Onde,

D_4 é igual a 3,267

D'_4 é igual a 2,512

D_3 é igual a 0

D'_3 é igual a 0

B. Alguns resumos das fórmulas mais relevantes para o cálculo das **Cartas de Controle de Indivíduos** para parâmetros conhecidos são:

$$LSC = \mu + 3 \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (Eq. 19)$$

$$LSA = \mu + 2 \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (Eq. 20)$$

$$LC = \mu \quad (Eq. 21)$$

$$LIA = \mu - 2 \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (Eq. 22)$$

$$LIC = \mu - 3 \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (Eq. 23)$$

μ é a média aritmética dos valores individuais recolhidos (subgrupos de dimensão 1) ou o valor tido como o verdadeiro do padrão de controlo ou ainda o valor nominal, estabelecido através de especificações dadas.

S a estimativa do desvio padrão associado ao valor de μ .

B.1. Alguns resumos das fórmulas mais relevantes para o cálculo das **Cartas de Controlo de Amplitude Móveis** para parâmetros conhecidos são:

$$LSC = D_2 S \quad (Eq. 24)$$

$$LSA = D'_2 S \quad (Eq. 25)$$

$$LC = d_2 S \quad (Eq. 26)$$

$$LIA = D'_1 S \quad (Eq. 27)$$

$$LIC = D_1 S \quad (Eq. 28)$$

Onde,

N é igual a 1

D_2 é igual a 3,686

D'_2 é igual a 2,834

D_1 é igual a 0

D'_1 é igual a 0

4.3.2. Cartas de Controlo de Médias ou Indivíduos com Padrão de Controlo

Descreveremos num diagrama todo o processo de Cartas de Controlo de Indivíduos ou Médias com padrão controlo como mostra a figura 22.

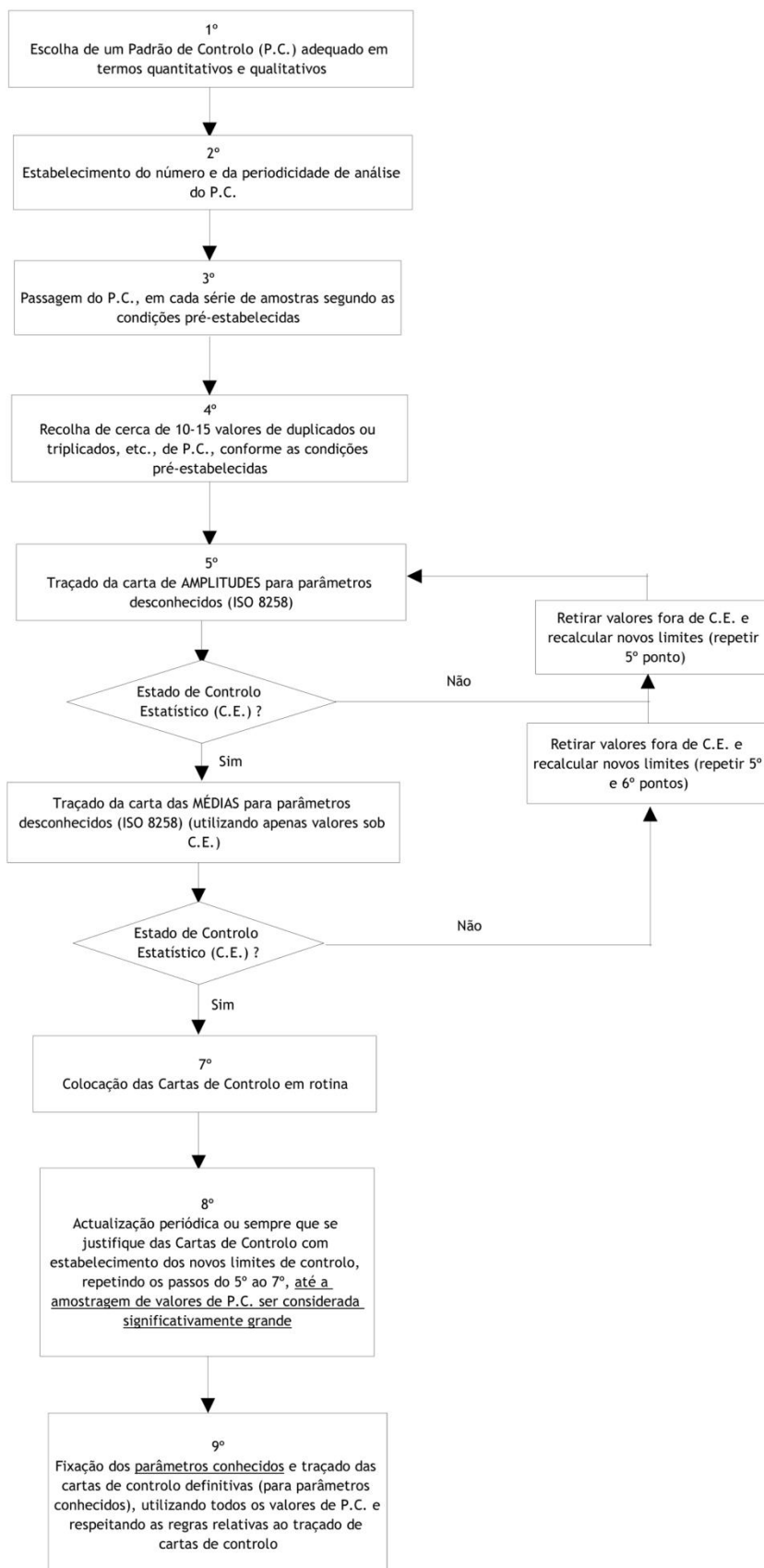


Figura 22. Diagrama de blocos de Cartas de Controle de Indivíduos ou da Média com padrão controle (PQ 310.023, Abril de 2006).

C. Alguns resumos das fórmulas mais relevantes para o cálculo das **Cartas de Controle da média** para parâmetros desconhecidos são:

$$LSC = \bar{\bar{x}} + A_2 * \bar{R} \quad (Eq. 29)$$

$$LSA = \bar{\bar{x}} + A'_2 * \bar{R} \quad (Eq. 30)$$

$$LC = \bar{\bar{x}} \quad (Eq. 31)$$

$$LIA = \bar{\bar{x}} - A'_2 * \bar{R} \quad (Eq. 32)$$

$$LIC = \bar{\bar{x}} - A_2 * \bar{R} \quad (Eq. 33)$$

Onde,

LSC é o limite superior de controle

LSA é o limite superior de aviso

LC é a linha central (média)

LIA é o limite inferior de aviso

LIC é o limite inferior de controle

$\bar{\bar{x}}$ é a média aritmética das médias aritméticas dos padrões de controle de subgrupos de dimensão n (duplicados, triplicados, etc.).

$\bar{R}$ é a média aritmética das Amplitudes (diferença entre o valor do maior e o valor menor do subgrupo considerado) dos padrões de controle dos subgrupos de dimensão n (duplicados, triplicados, etc.).

A.1. Alguns resumos das fórmulas mais relevantes para o cálculo das **Cartas de Controle de Amplitude Móveis** para parâmetros desconhecidos são:

$$LSC = D_4 \bar{R} \quad (Eq. 34)$$

$$LSA = D'_4 \bar{R} \quad (Eq. 35)$$

$$LC = \bar{R} \quad (Eq. 36)$$

$$LIA = D'_3 \bar{R} \quad (Eq. 37)$$

$$LIC = D_3 \bar{R} \quad (Eq. 38)$$

Sendo,

Dimensão da amostra (n)	A_2	A'_2	D_4	D'_4	D_3	D'_3
2	1,880	1,254	3,267	2,512	0	0
3	1,023	0,682	2,574	2,049	0	0
4	0,729	0,486	2,282	1,855	0	0,145

D. Alguns resumos das fórmulas mais relevantes para o cálculo das **Cartas de Controlo da média** para parâmetros conhecidos são:

$$LSC = \mu + 3 \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (Eq. 39)$$

$$LSA = \mu + 2 \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (Eq. 40)$$

$$LC = \mu \quad (Eq. 41)$$

$$LIA = \mu - 2 \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (Eq. 42)$$

$$LIC = \mu - 3 \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (Eq. 43)$$

μ é a média aritmética das médias aritméticas dos valores recolhidos (subgrupos de dimensão n) ou o valor tido como o verdadeiro do padrão de controlo ou ainda o valor nominal, estabelecido através de especificações dadas.

S a estimativa do desvio padrão associado ao valor de μ .

B.1. Alguns resumos das fórmulas mais relevantes para o cálculo das **Cartas de Controlo de dispersão** para parâmetros conhecidos são:

$$LSC = D_2 S \quad (Eq. 44)$$

$$LSA = D_2' S \quad (Eq. 45)$$

$$LC = d_2 S \quad (Eq. 46)$$

$$LIA = D_1' S \quad (Eq. 47)$$

$$LIC = D_1 S \quad (Eq. 48)$$

Onde,

n é igual ao número da dimensão do subgrupo utilizado

D_2 é igual a 3,686

D_2' é igual a 2,834

D_1 é igual a 0

D_1' é igual a 0

Sendo,

Dimensão da amostra (n)	d_2	D_2	D_2'	D_1	D_1'
2	1,128	3,686	2,834	0	0
3	1,693	4,358	3,469	0	0
4	2,059	4,698	3,819	0	0,299

5. TRABALHO PRÁTICO

Neste capítulo, é apresentado o trabalho prático levado a cabo e desenvolvido para cada método específico baseado nos procedimentos laboratoriais, normas, legislação entre outros para a análise deste tema. Abordaremos os diferentes procedimentos de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama (Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn e Zr) e por Gerador de Hidretos (Hg).

5.1.Procedimento Específico ou Procedimento Laboratorial para Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama

Falaremos na determinação dos elementos Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn e Zr (metais pesados) em solução aquosa por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama. Neste trabalho e de acordo com os procedimentos/normas adequadas, a matriz de suporte usada para análise são efluentes gasosos, efluentes líquidos, águas de processo, solos, resíduos, eluatos, vidros, matérias-primas e produtos cerâmicos.

Para este fim, utilizou-se o equipamento de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama e acessórios (dependendo do elemento, utilizou-se diferentes tipos de lâmpadas *EDL* ou *HCL*) e restantes acessórios. Uma balança permitindo fazer pesagens com um erro inferior a 1mg, material de vidro de laboratório de uso corrente, material volumétrico de classe A, com marca de conformidade H ou equivalente.

Os reagentes utilizados durante a análise foram somente de qualidade analítica reconhecida e água destilada.

Para os metais Al, Ba, Ca, Mg, Ti, V a ionização deve ser controlada através da adição de um sal alcalino 0,1% LaCl_3 ou KCl , às amostras e aos padrões. Para a preparação da solução de cloreto de lantânio (LaCl_3), 5% em La^{3+} (solução final a 0,1%, ou seja, 2ml por cada 100 ml de solução) foi necessário pesar 133,6772 g de LaCl_3 , p.a., e dissolver com água em balão de 1 litro ao qual se adicionou 10 ml de ácido clorídrico (HCl , $d=1.19$). Foi necessário guardar num frasco de polietileno. Para a preparação da solução de cloreto de potássio (KCl), 5% em K^+ (solução final a 0,1%, ou seja, 2ml por cada 100 ml de solução) foi necessário pesar 9,5328 g de KCl , p.a., e dissolver com água para balão de 100ml.

Para o metal crômio na presença de ferro e níquel a absorção do crômio é suprimida na chama de ar/acetileno. A adição de 2% de cloreto de amônio (NH_4Cl) às amostras e aos padrões controlam a interferência causada pelo ferro. O excesso de fosfato causa um decréscimo na resposta do crômio, interferência que pode ser eliminada pela adição de cálcio. Para a preparação da solução de cloreto de amônio (NH_4Cl), 2% (2ml por cada 100 ml de solução).

Para o metal Mn o sinal diminui na presença de silício. Esta interferência pode ser controlada através da adição de 0,2% de CaCl_2 . Concentrações elevadas de outros elementos podem interferir com o sinal do manganésio. Para a preparação da solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) a 10% (solução final a 0,2%, ou seja, 2ml por cada 100ml de solução) foi necessário pesar 10 g de CaCl_2 , p.a., e dissolver com água para o balão de 100ml (PE 311.507, Junho de 2012).

A solução padrão, pode ser adquirida pelo fornecedor, já preparada, com qualidade analítica reconhecida ou pode ser preparada em laboratório como mostra a figura 24. (ver Anexo III – Tabela 1).



Figura 23.Exemplos de Solução Padrão “Mãe” ou Solução Stock ou a Solução Check de Bário (Ba) e Manganês (Mn) que foram preparadas no LAM .Fonte: Autora.

A partir da solução Check, pipetar para balões de 100ml os volumes necessários de forma a obter as concentrações pretendidas para a calibração. A escolha da gama de

padrões deve ser de acordo com as gamas de trabalho estudadas e distribuída ao longo da curva (ver *Anexo I*).



Figura 24. Preparação de padrões de Ba (3 ppm; 5 ppm; 10 ppm) para balões de 100ml em ppm (mg/l) através da solução Check. Foto: Autora.

Na preparação dos diferentes padrões, padrão controlo e o branco para os diferentes elementos, de considerar as interferências, ou seja, verificar se é necessário adicionar algum reagente para evitar efeitos de ionização, viscosidades, presença de outros elementos, efeitos de matriz entre outros. Em cada série de análises preparar um padrão de controlo, como mostra a figura 25, de concentração intermédia das usadas na calibração. Sempre que possível recorrer a padrões certificados. Se não for possível, preparar o padrão de controlo a partir de soluções comerciais de lote diferente da utilizada na calibração.

As soluções padrão com uma validade semestral são guardadas em frasco de plástico.

Dependendo de cada elemento e das suas especificidades utilizou-se diferentes combustíveis e oxidantes, como por exemplo, acetileno/óxido nitroso ou protóxido de azoto ou acetileno/ar como mostra a figura 6 e tabela 3 do capítulo 2.

5.1.2. Modo Operatório

Para se analisar a concentração de diferentes metais pesados em diferentes matrizes, foi utilizada a Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama. Para a determinação do teor de metais em amostras, estas foram sujeitas previamente a um passo de solubilização, qualquer que seja a sua natureza (matérias primas, vidros, efluentes gasosos, efluentes líquidos). Nesta fase efectua-se um ataque ácido às amostras para fazer a passagem dos metais para a solução aquosa.



Figura 25. Fotografia mostrando alguns balões de diluição (devidamente numerados) com as soluções provenientes de cada amostra, neste caso a matriz são matérias-primas, nomeadamente cromites. Fonte: Autora.

Colocámos a “aquecer” durante 15 a 20 minutos a lâmpada correspondente ao elemento a analisar (como já foi referido anteriormente) para ganhar algum tempo.

Concluída esta fase, procedeu-se à leitura do branco, e de seguida à calibração fazendo a leitura dos padrões correspondentes a cada elemento a analisar. Se os valores do declive, ordenada na origem e coeficiente de correlação estiverem corretos prossegue-se para a validação da reta lê-se o material certificado (MCR), o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo (PC), se todos os valores tiverem dentro da gama (ver *Anexo I*), estes valores são dados pelo programa *AAnalyst Winlab 300*. Prossegue-se à análise das amostras uma a uma manualmente no equipamento de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama, que nos deu posteriormente a

concentração do elemento em análise acumulado por cada amostra de matriz, calculados em função do peso de cada amostra. Na análise às amostras a leitura é efectuada na diluição, ou na amostra tal e qual de maneira a que a concentração fique dentro da gama de trabalho. Apenas se efectua a diluição prévia, como mostra a figura 26, diluição de 500x por diluições sucessivas, se tivermos a previsão de que a amostra possui uma alta concentração do elemento a analisar. Os valores foram dados em ppm ou mg/l.



Figura 26. Fotografia do Espectrofotómetro de Absorção Atómica por Chama. Fonte: Autora.

Seguidamente, procedeu-se ao cálculo (através da folha de cálculo de Excel) do teor do elemento a ser analisado presente na água, a partir de valores da concentração do elemento acumulado em cada amostra de uma dada matriz, dados pelo Espectrofotómetro de Absorção Atómica por Chama e do peso de cada amostra.

Finalmente, procedeu-se à análise estatística dos dados, utilizando a folha de cálculo do Excel.

5.2.Procedimento Específico ou Procedimento Laboratorial para Espectrofotometria de Absorção Atómica por Gerador de Hidretos

Falaremos na determinação do elemento mercúrio (Hg) em solução aquosa por Espectrofotometria de Absorção Atómica por Gerador de Hidretos. Neste trabalho, e após preparação das amostras, e de acordo com os procedimentos/normas adequadas, a matriz de suporte usada para análise são efluentes gasosos, efluentes líquidos, águas de

processo, solos, resíduos, eluatos, vidros, matérias-primas, produtos cerâmicos e amostras de base hidroxiapatítica.

Para este fim, utilizou-se o equipamento de Espectrofotometria de absorção atômica por Gerador de Hidretos FIAS 100, célula de quartzo, amostrador automático AS-90 e restantes acessórios. A lâmpada de mercúrio utilizada foi de *EDL*. Uma balança permitindo fazer pesagens com um erro inferior a 1mg, bem como todo o material de vidro de laboratório de uso corrente, material volumétrico de classe A, com marca de conformidade H ou equivalente.

Os reagentes que foram utilizados durante a análise foram somente de qualidade analítica reconhecida e água ultra-pura.

A solução padrão, pode ser adquirida pelo fornecedor, já preparada, com qualidade analítica reconhecida ou pode ser preparada em laboratório pesando 0,1354 g de cloreto de mercúrio (HgCl_2) em cerca de 70 ml de água, adicionando 1ml de HCl concentrado e diluindo a 100 ml com água.

Os padrões eram preparados no dia da análise de mercúrio (as análises de mercúrio ocorriam mais ou menos de 15 em 15 dias), eram utilizados balões volumétricos de 100ml, Classe A, aferidos, e sem sinais de qualquer deterioração. Sempre que possível, não pipetávamos volumes inferiores a 5ml e, tal como para balões, as pipetas devem ser de Classe A ou AS, aferidas, sem sinais de qualquer deterioração e secas.



Figura 27. Preparação de padrões de Hg (5 µg/l; 10 µg/l; 15 µg/l; 20µg/l; 25 µg/l) para balões de 100ml em ppb (µg/l). Foto: Autora.

A partir da solução Mãe de mercúrio de 1000 mg/l, fazer uma solução de 100 µg/l e pipetar para balões de 100ml os volumes necessários para a calibração como mostra a figura 28. Todos os padrões foram acidificados com 1% HCl. Adicionar 2 gotas de KMnO_4 a 5% como mostra a figura 26. A escolha da gama de padrões deve ser de acordo com as gamas de trabalho estudadas e distribuída ao longo da recta de calibração (ver Anexo I).



Figura 28.Preparação de padrões de Hg (5 µg/l; 10 µg/l; 15 µg/l; 20µg/l; 25 µg/l) para balões de 100ml em ppb (µg/l) com adição 1% HCl e duas gotas de KMnO₄ a 5%. Foto: Autora

Em cada série de análises preparar um padrão de controlo de concentração intermédia das usadas na calibração. Sempre que possível recorrer a padrões certificados. Se não for possível, preparar o padrão de controlo a partir de soluções comerciais de lote diferente da utilizada na calibração.

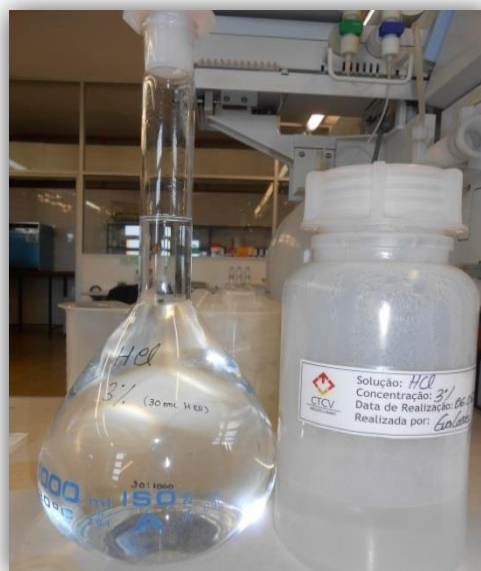


Figura 29.Preparação de soluções NaBH₄ com NaOH e HCl a 3% (v/v). Foto: Autora.

Utilizou-se ainda uma solução de HCL 3% (v/v), solução alcalina Borohidreto de sódio, em que se dissolveu 2g de NaBH_4 e 0,5 g de NaOH em água e diluiu-se em 1000 ml, e uma solução de KMnO_4 5% (w/v), como mostra figura 30. O combustível utilizado foi o Árgon.

5.2.1. Modo Operatório

Para se analisar a concentração de mercúrio (Hg) em diferentes matrizes, foi utilizada a Espectrofotometria de Absorção Atômica por gerador de Hidretos. Foi necessário verificar se o espectrofotómetro e outros instrumentos, acessórios do sistema estavam correctamente instalados.



Figura 30. Fotografia mostrando alguns balões de diluição (devidamente numerados) com as soluções provenientes de cada amostra, neste caso a matriz são matérias-primas e efluentes gasosos.

Fonte: Autora

Antes de procedermos às diluições, colocámos a “aquecer” durante 15 a 20 minutos a lâmpada correspondente ao elemento mercúrio (como já foi referido anteriormente) para ganhar algum tempo. Só procedemos à diluição de cada solução dependendo se a amostra for quantificável excedendo o padrão controlo 25 $\mu\text{g/l}$.

Concluída esta fase, fez-se a leitura do branco, de seguida fez-se a leitura do padrão 10 $\mu\text{g/l}$ para avaliar a sensibilidade do equipamento (Perkin-Elmer, 1964) e finalmente procedeu-se à calibração fazendo a leitura dos padrões. Se os valores do declive, ordenada na origem e coeficiente de correlação estiverem correctos prossegue-se para a validação da recta lê-se novamente o branco, o limite de quantificação (LQ), o padrão controlo (PC) de 10 $\mu\text{g/l}$ e o padrão controlo mais alto (PC) de 25 $\mu\text{g/l}$. Se todos os valores tiverem dentro da gama (ver Anexo I), os valores são dados pelo programa

AAAnalyst Winlab 300, prossegue-se à análise das amostras que foram colocadas no amostrador automático do equipamento de Espectrofotometria de Absorção Atômica por Gerador de Hidretos, que nos deu posteriormente a concentração do elemento em análise acumulado por cada amostra de matriz. Os valores foram dados em ppb ou $\mu\text{g/l}$.



Figura 31. Fotografia do Espectrofotômetro de Absorção Atômica por Gerador de Hidretos. Fonte: Autora.

Seguidamente, procedeu-se ao cálculo (através da folha de cálculo de Excel) do teor do elemento a ser analisado presente na água, a partir de valores da concentração do elemento acumulado em cada amostra de uma dada matriz, dados pelo Espectrofotômetro de Absorção Atômica por Gerador de Hidretos e do peso de cada amostra.

Finalmente, procedeu-se à análise estatística dos dados, utilizando uma folha de cálculo de Excel.

6. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

Os resultados apresentados são Cartas de Controlo de Amplitudes e posteriormente de Indivíduos para os vários parâmetros do Controlo de Qualidade (declive da curva de calibração, branco, a ordenada na origem da reta de calibração, material de referência, limite de quantificação e padrão de controlo) durante o período de estágio, Setembro de 2012 a Abril de 2013. Para cada um deles sempre que um ponto ou resultado está fora de controlo, na carta são calculados novos limites (LIC, LSC, LIA e LSA) e verificado se o novo conjunto de pontos/resultados estão dentro dos limites. Estas cartas foram calculadas com a ajuda de tabelas complementares para cada elemento em estudo bem como as estatísticas descritivas que se encontram no *Anexo IV*.

Para todos os elementos foi necessário fazer retas de calibração ponderadas, porque uma gama de trabalho praticável, implica que os extremos da reta tenham valores de sinal com ordens de grandeza diferentes. Na reta de calibração ponderada verifica-se que a curva é um ajuste aos pontos dados pela calibração.

O elemento estudado que apresenta melhor sensibilidade é o cobre e o pior é o crómio e o manganês. A melhor correlação que se obteve é para o elemento cobre, embora na maioria todos os elementos tenham tido boas correlações, o pior é o cálcio. Os elementos que apresentam melhor limite de deteção e quantificação são cálcio, crómio, cobre, ferro, mercúrio, lítio, magnésio, níquel, chumbo, estanho e zinco. O pior elemento a apresentar um pior limite de deteção é o manganês.

No geral nenhum elemento apresenta problemas de exatidão, nenhum elemento apresenta valores acima ou abaixo dos 10%, os melhores são o cobre, potássio e níquel e o pior poderá considerar-se o manganês.

Todos os elementos em estudo têm aprovação na taxa de ensaios de recuperação em percentagem exigida por cada método estudado.

Algumas Cartas de Controlo revelam tendências. Estas permitem detetar possíveis situações anormais que ocorreram durante a execução dos métodos de ensaio para cada elemento em estudo.

Nas Cartas de Controlo das Médias ou Indivíduos o registo das médias amostrais pode ser realizado através de uma Carta de Controlo de qualidade. Sempre que for

calculada uma média amostral, poderá ser representada por um ponto particular. Enquanto os pontos estiverem “dentro” ou “caírem” entre os limites obtidos considera-se que o processo está sob controlo. Se os pontos se situarem “fora” dos limites de controlo, ou se, se verificar a existência de uma sequência ordenada de pontos, existe de algum modo a possibilidade de algo estar errado e justificar uma investigação/intervenção.

Este procedimento pode variar consoante o laboratório, até mesmo método para método de ensaio. As Cartas de Controlo permitem visualizar a evolução e controlar continuamente os resultados obtidos nos métodos internos praticados. As cartas de Amplitude ou Amplitude Móveis e de Médias ou Indivíduos funcionam como um meio de determinação e controlo da precisão intermédia de cada método (ISO 5725/6). As cartas estudadas e de interesse para o trabalho são as de Amplitude ou Amplitude Móveis e Médias Indivíduos (Guia RELACRE nº9, 1998).

6.1. Resultados obtidos na determinação de Alumínio (Al)

Nas figuras 32,33,34 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Amplitude ou de Amplitude Móveis com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Alumínio presente na matriz de matérias-primas, nomeadamente cromites. Estas cartas são $\bar{X}, R$. De ressaltar que o Controlo Estatístico de Processo (caso de variáveis) significa controlar um parâmetro estatístico de *posição* (a média) e um parâmetro de dispersão (a Amplitude R ou o desvio padrão s) (Pires, 2007).

A dimensão desta amostra é de 14 ensaios.

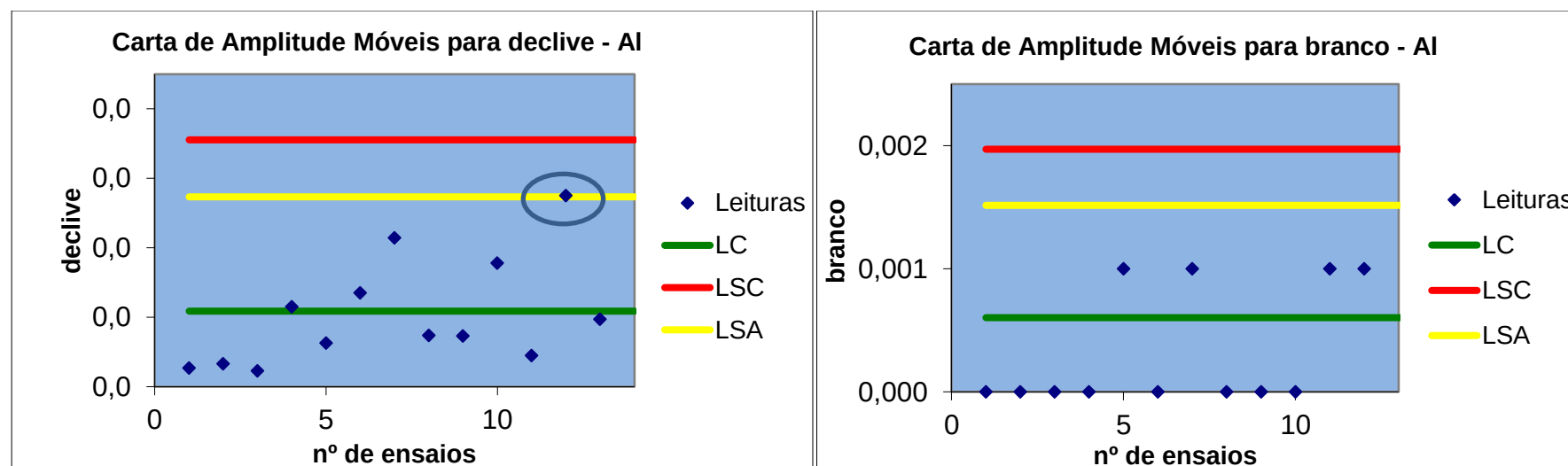


Figura 32. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagent Blank*”) do elemento Alumínio.

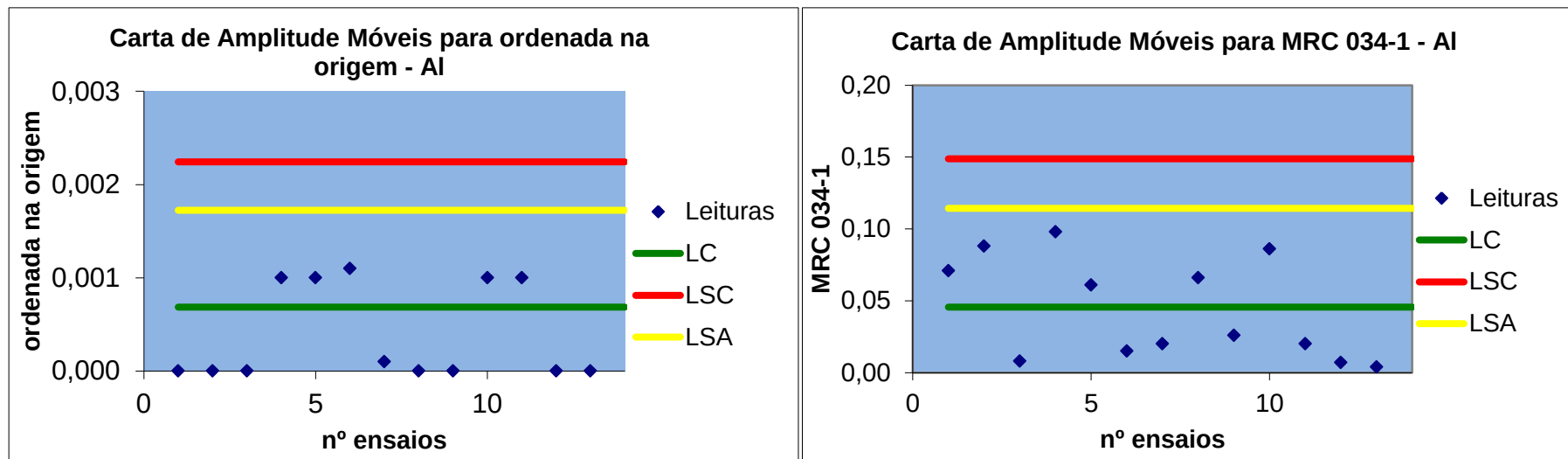


Figura 33. Cartas de Controle de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem da recta de calibração e o padrão controlo QCI 034-1 ou MRC 034-1 para o elemento Alumínio.

Após a análise das Cartas de Controle de Amplitude Móveis representadas nas figuras 32, 33 e 34 para o método de análise do alumínio de verifica-se uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controlo, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada. De referir que as figuras 32 e 34, nos gráficos das cartas de Amplitude Móveis para declive e limite de quantificação, têm uma leitura na linha de aviso. O organismo responsável por esse material considera que quando uma ou mais leituras sobrepõem a linha de aviso superior e inferior, estas são consideradas incertezas. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível acetileno/óxido nitroso, respetivamente.

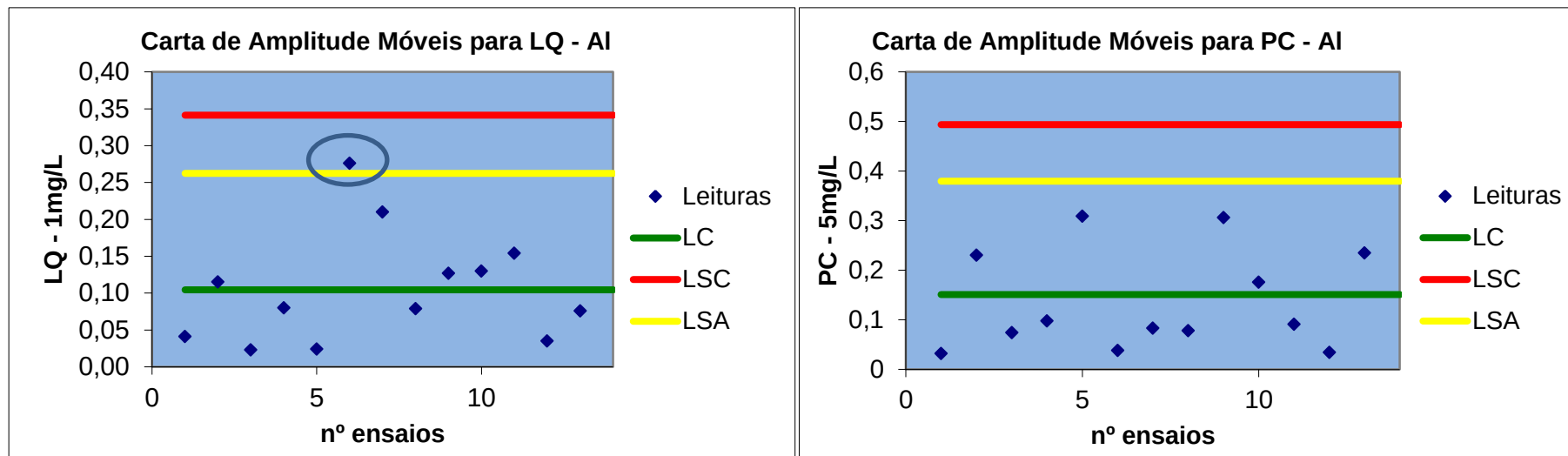


Figura 34. Cartas de Controle de qualidade de Amplitude Móveis analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controle para o elemento Alumínio.

Nas figuras 35, 36, 37 estão representadas graficamente a Carta de Controle de qualidade de Indivíduos com padrão controle para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Alumínio presente em matérias-primas, nomeadamente cromites.

A dimensão desta amostra é de 14 ensaios.

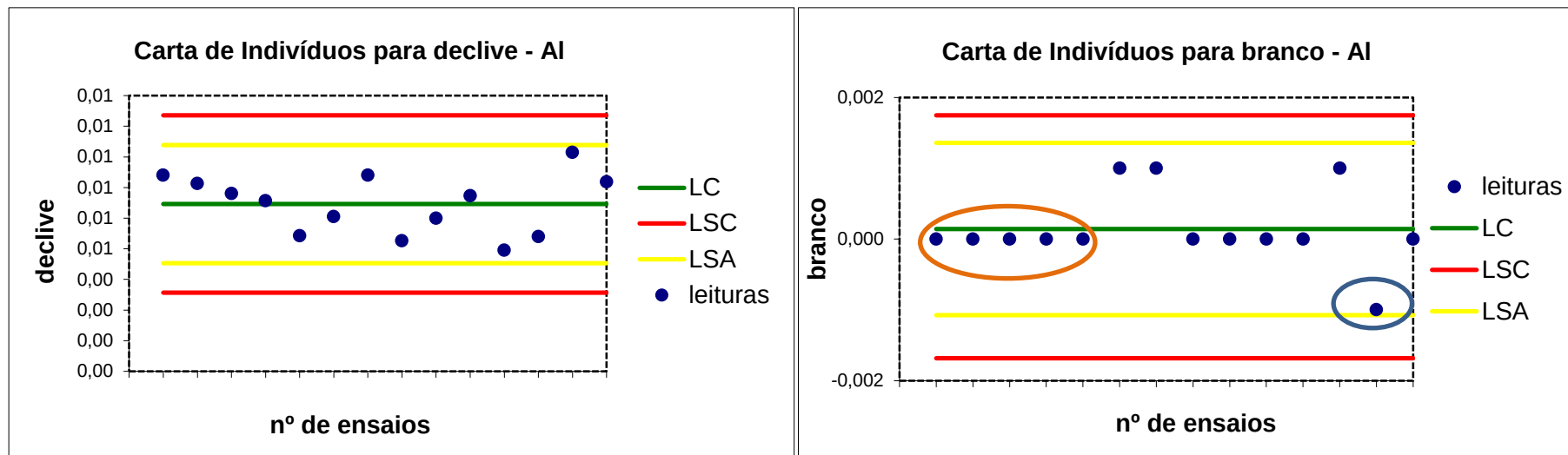


Figura 35. Cartas de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagent Blank*”) para o elemento Alumínio.

Após a análise da Carta de Controlo de médias ou de Indivíduos na totalidade de observações verifica-se que os valores estão sob controlo, o que indica uma situação favorável, ou seja, um processo sob controlo. Contudo é necessário ter em atenção a pontos que estão em cima da linha de controlo superior de aviso (LSA) como mostra as figuras 35, 36 e 37. Os pontos não dão a indicação de descontrolo mas os que se sobrepõem nos LSA e LIA dão indicação de incertezas. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível acetileno/óxido nítrico, respetivamente.

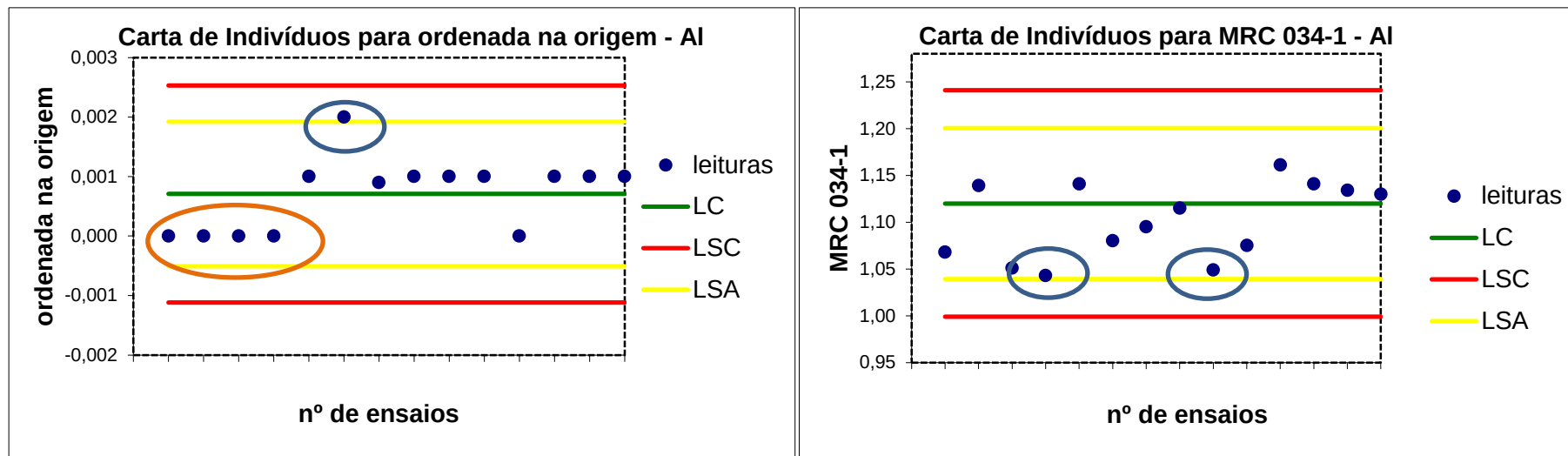


Figura 36. Cartas de Controle de qualidade de Indivíduos analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controle QCI 034-1 ou MRC 034-1 para o elemento Alumínio.

Na figura 35 e 36, os gráficos de cartas de Indivíduos para o Branco e ordenada na origem, respetivamente, tem-se que cinco e quatro pontos consecutivos, respetivamente, ficam no mesmo lado da linha central, este “*enviesamento sistemático*”, poderá indicar (e *somente indicar*) que o processo não deverá ou não poderá estar a funcionar nas melhores condições, influenciando no seu rendimento. Mas somente com um número mais significativo de ensaios poderíamos tirar outras conclusões.

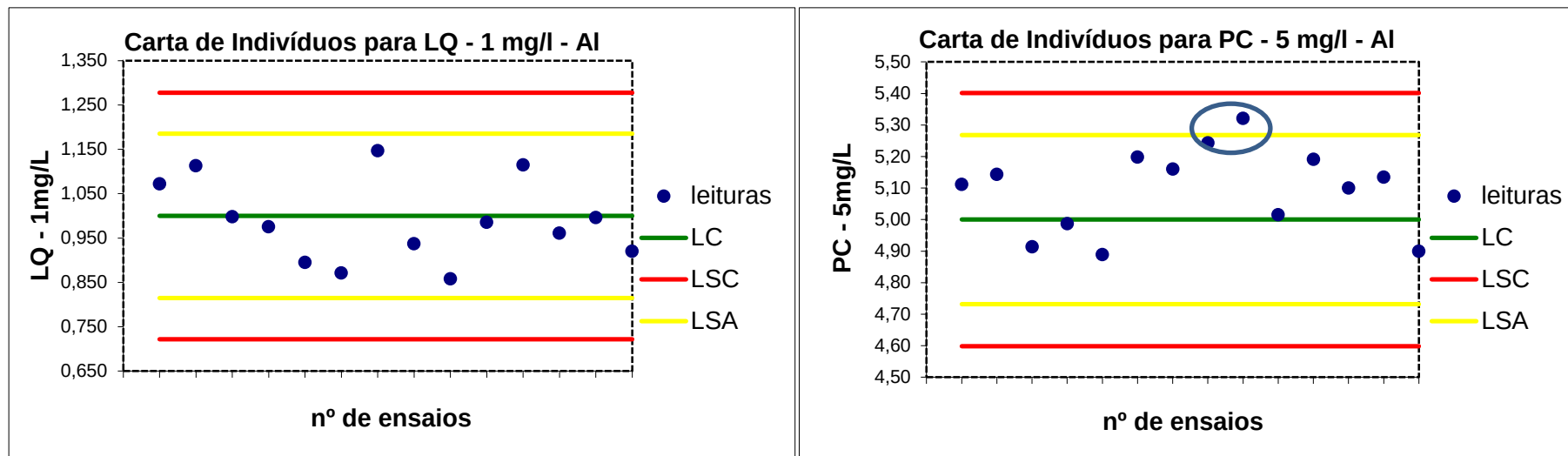


Figura 37. Cartas de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Alumínio.

O tratamento de resultados apresentado para o elemento Alumínio, é realizado para todos os restantes elementos em estudo neste relatório de estágio já enunciados anteriormente.

As Cartas de Controlo referente ao Alumínio revelam tendências sendo que não há pontos fora do limite máximo ou seja, fora do limite superior de controlo, normalmente os valores estão entre a incerteza estipulada. Estas tendências têm diferentes origens, como por exemplo a degradação da amostra ao longo do tempo.

6.2. Resultados obtidos na determinação de Cádmio (Cd)

Nas figuras 38, 39, 40 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Amplitude ou de Amplitude Móveis com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Cádmio presente na matriz de matérias-primas e efluentes gasosos pela EN. Estas cartas são $\bar{X}, R$. De ressaltar que o Controlo Estatístico de Processo (caso de variáveis) significa controlar um parâmetro estatístico de *posição* (a média) e um parâmetro de dispersão (a Amplitude R ou o desvio padrão s) (Pires, 2007).

A dimensão desta amostra é de 18 ensaios.

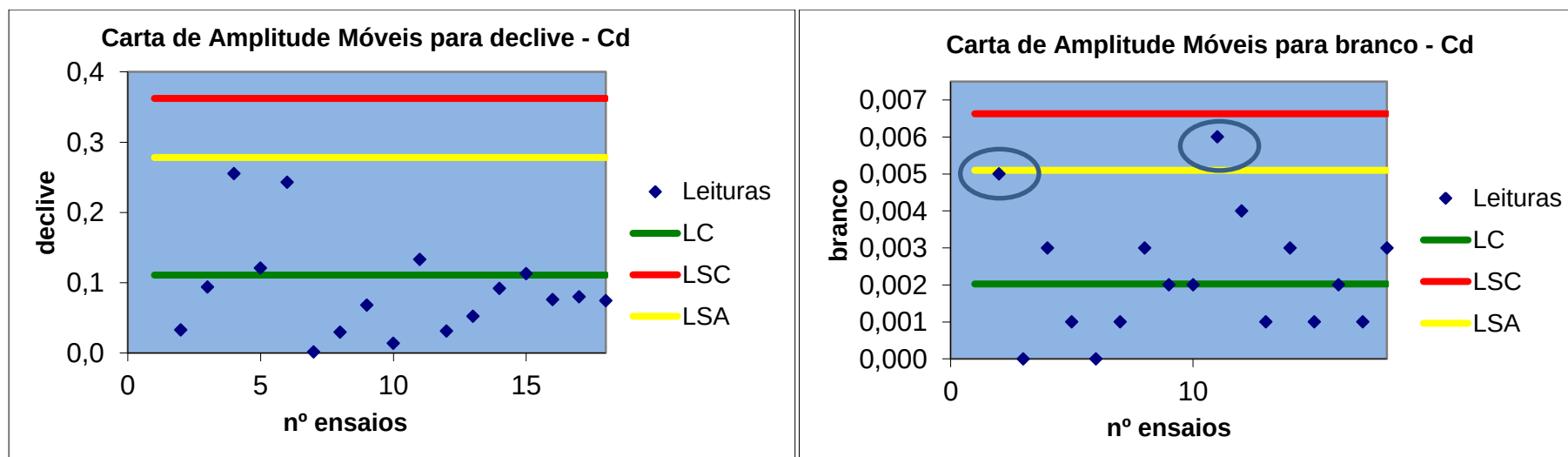


Figura 38. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“Reagent Blank”) do elemento Cádmio.

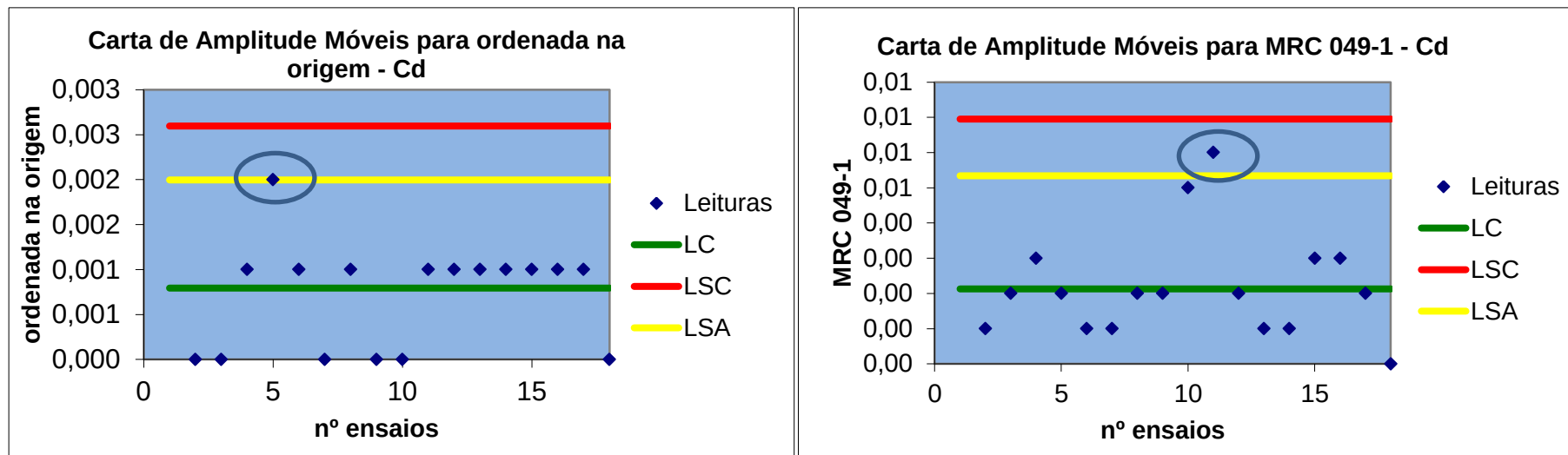


Figura 39. Carta de Controle de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controle QCI 049-1 ou MRC 049-1 para o elemento Cádmio.

Após a análise das Cartas de Controle de Amplitude Móveis representadas nas figuras 38, 39 e 40 para o método de análise do cádmio verifica-se uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controle, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada. De referir que as mesmas figuras, em todos os gráficos das cartas de Amplitude Móveis têm uma leituras na linha de aviso. O organismo responsável por esse material considera que quando uma ou mais leituras sobrepõem a linha de aviso superior e inferior, estas são consideradas incertezas. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

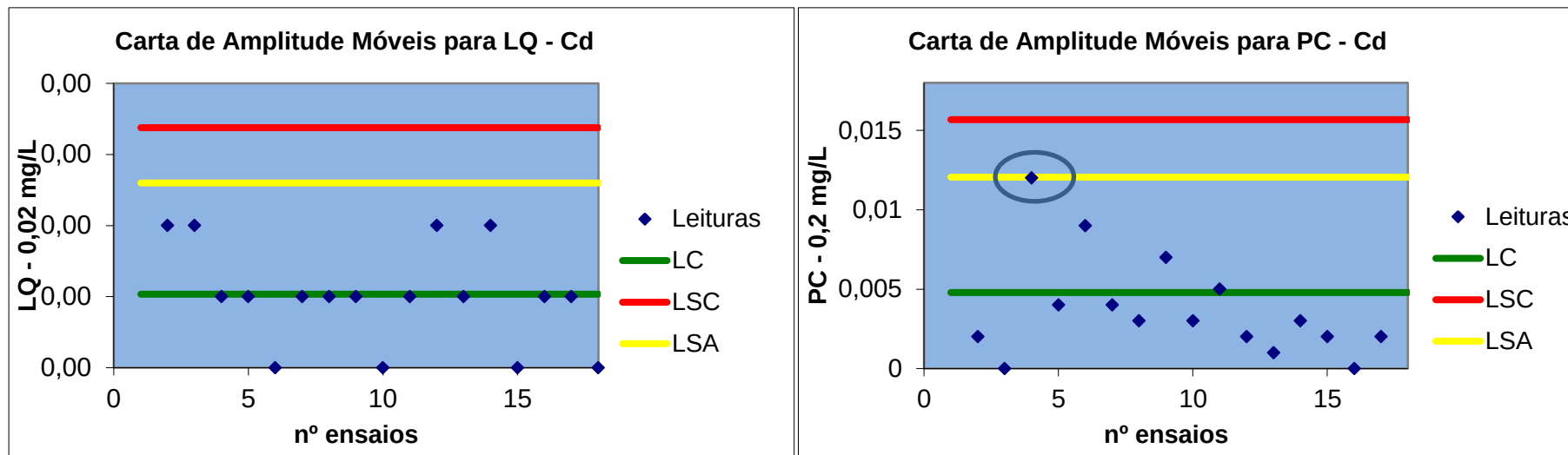


Figura 40. Carta de Controle de qualidade de Amplitude Móveis analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controle para o elemento Cádmio.

Nas figuras 41, 42, 43 estão representadas graficamente a Carta de Controle de qualidade de Indivíduos com padrão controle para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Cádmio presente em matérias-primas e efluentes gasosos pela EN.

A dimensão desta amostra é de 18 ensaios.

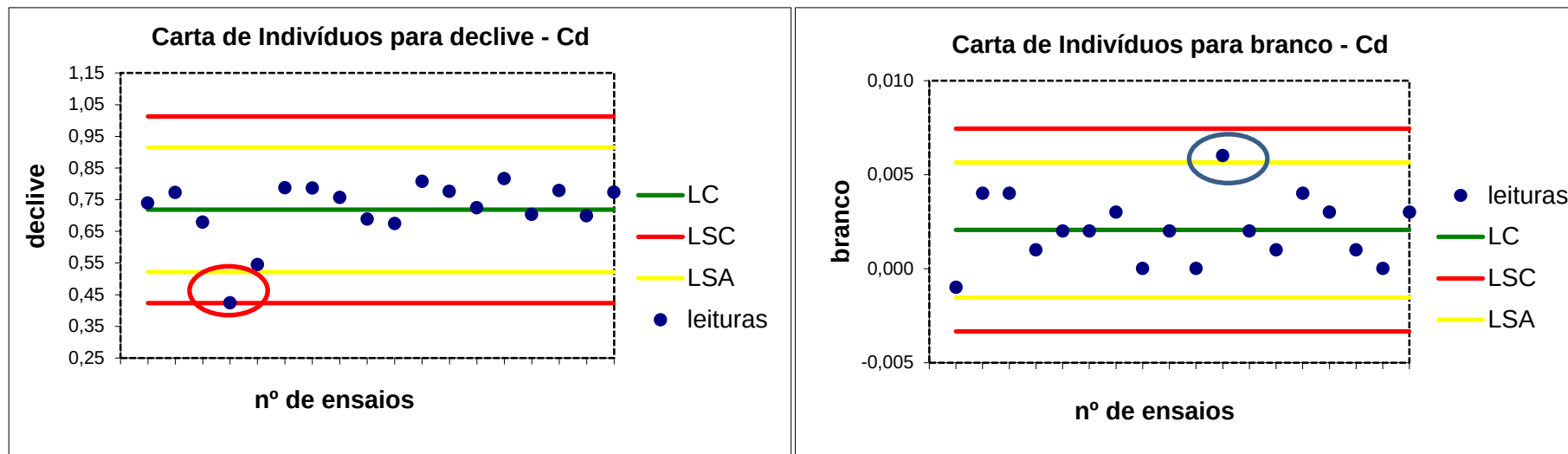


Figura 41. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagent Blank*”) para o elemento Cádmio.

Após a análise da Carta de Controlo de médias ou de Indivíduos verifica-se que os valores estão sob controlo, o que indica uma situação favorável, ou seja, um processo sob controlo. Contudo é necessário ter em atenção a pontos que estão em cima da linha de controlo superior de aviso (LSA), os pontos não dão a indicação de descontrolo mas sim de incertezas. O gráfico da Carta de Controlo de Indivíduos para declive da reta de calibração tem um ponto sobreposto na linha superior de controlo (LIC) na figura 41, existe uma tendência evidente. Poderá haver necessidade de ações corretivas. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

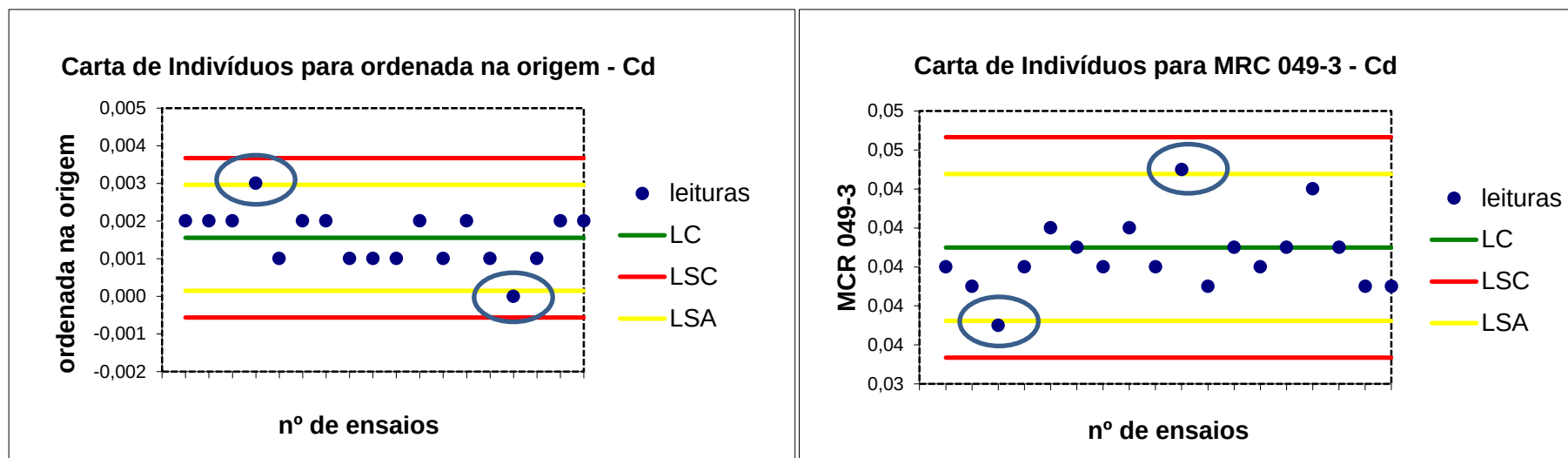


Figura 42. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-3 ou MRC 049-3 para o elemento Cádmio.

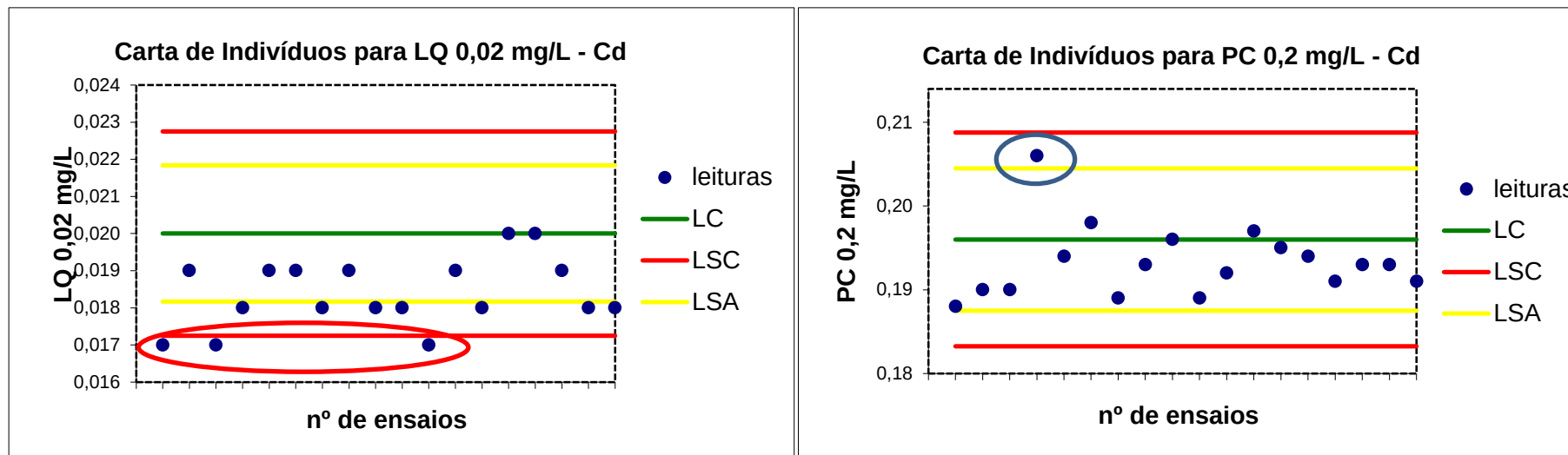


Figura 43. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Cádmio.

Na figura 43, na Carta de Controlo de Indivíduos para o limite de quantificação, apresenta valores fora do LIC, ou seja, teremos que recorrer a ações correctivas. Estes pontos serão corrigidos, ou seja, serão eliminados nos cálculos na construção da Carta de Controlo como podemos ver na figura 44. Estas tendências têm diferentes origens, como por exemplo a degradação da amostra ao longo do tempo ou uma contaminação ambiental da amostra.

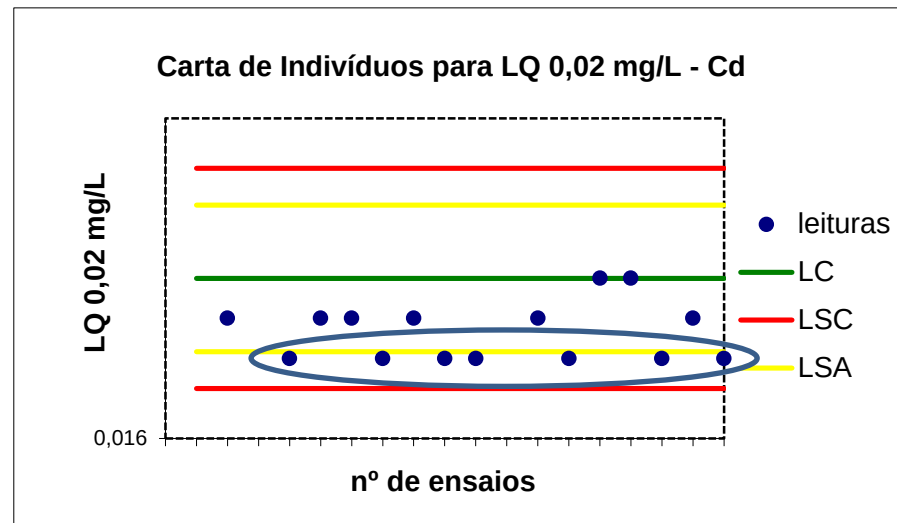


Figura 44. Carta de Controle de qualidade de Indivíduos reanalizando o limite de quantificação (LQ). Processo sob controle.

Na figura 44 as ações corretivas são visíveis, a Carta de Controle de Indivíduos para o limite de quantificação está agora sob controle, ou seja, a carta está sob controle. Estes pontos críticos foram corrigidos. Note-se que ainda existem pontos no LIA que estão a sobrepor a linha, isto implica que os pontos não dão a indicação de descontrolo mas sim de incertezas.

6.3. Resultados obtidos na determinação de Crómio (Cr)

Nas figuras 45,46,47 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Amplitude ou de Amplitude Móveis com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Crómio presente na matriz de matérias-primas, nomeadamente cromites e efluentes gasosos pela EN. Estas cartas são $\bar{X}, R$. De ressaltar que o Controlo Estatístico de Processo (caso de variáveis) significa controlar um parâmetro estatístico de *posição* (a média) e um parâmetro de dispersão (a Amplitude R ou o desvio padrão s) (Pires, 2007).

A dimensão desta amostra é de 15 ensaios.

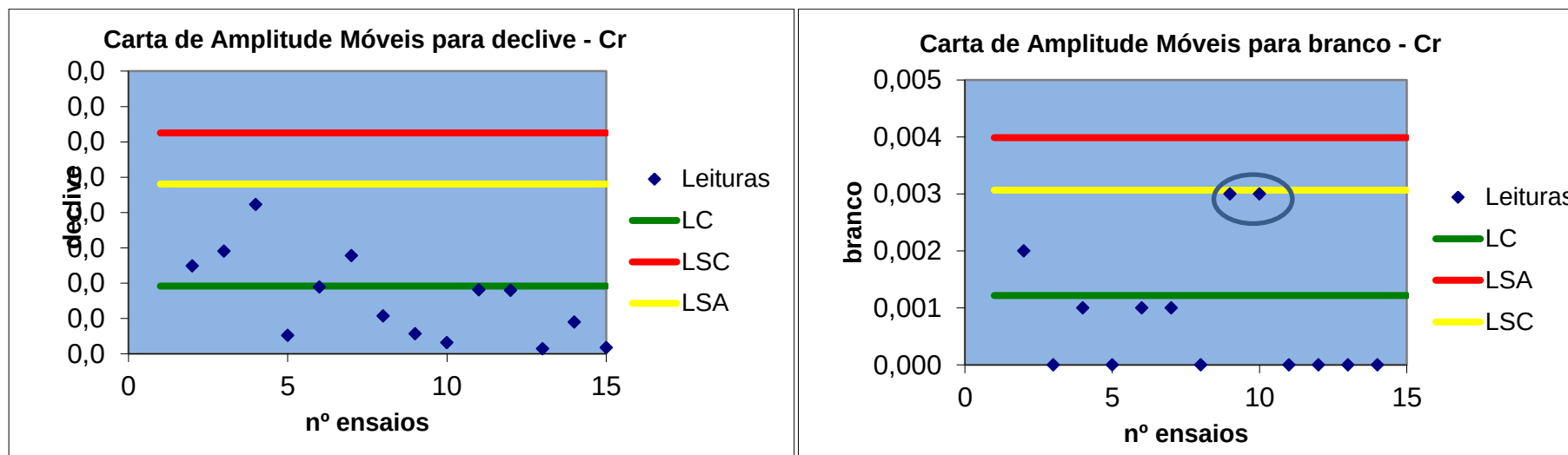


Figura 45. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“Reagent Blank”) do elemento Crómio.

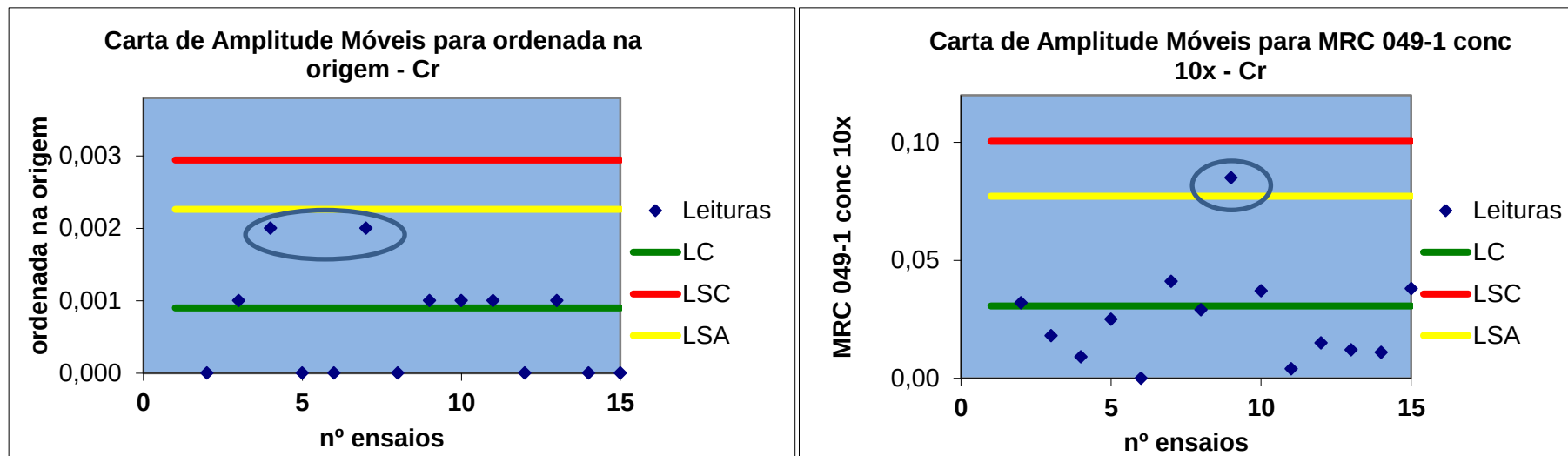


Figura 46. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-1 10x ou MRC 049-1 10x para o elemento Crómio.

Após a análise das Cartas de Controlo de Amplitude Móveis representadas nas figuras 45, 46 e 47 para o método de análise do crómio verifica-se uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controlo, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada. De referir que as mesmas figuras, em todos os gráficos das cartas de Amplitude Móveis têm pelo menos uma leitura na linha de aviso. O organismo responsável por esse material considera que quando uma ou mais leituras sobrepõem a linha de aviso superior e inferior, estas são consideradas incertezas. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

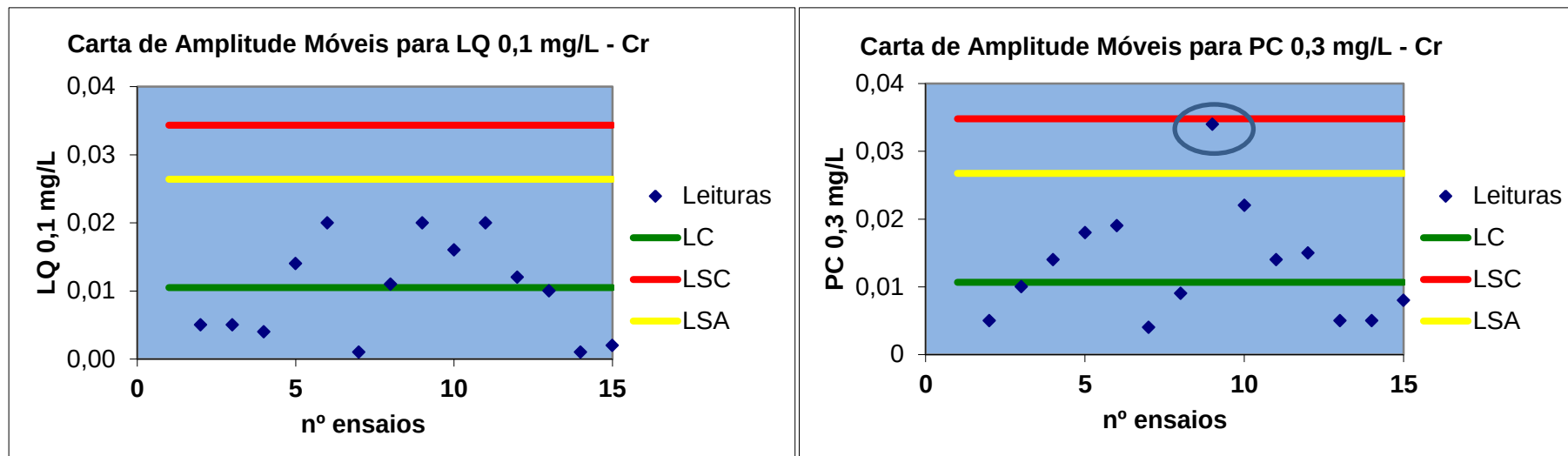


Figura 47. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Crómio.

Nas figuras 48, 49, 50 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Crómio presente em matérias-primas, nomeadamente cromites.

A dimensão desta amostra é de 15 ensaios.

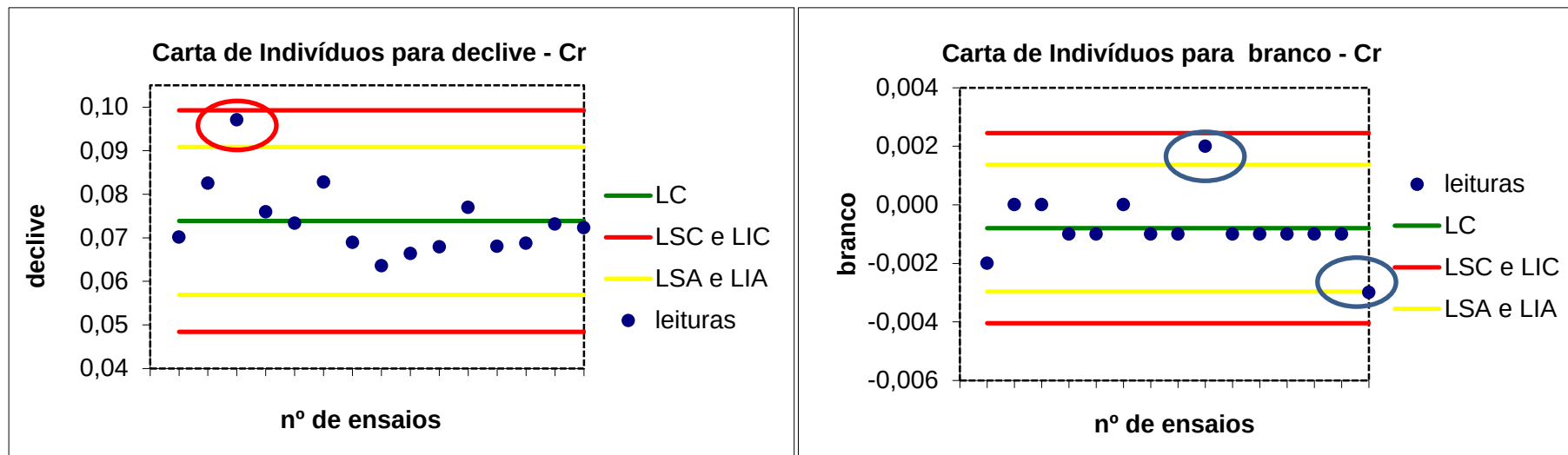


Figura 48. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagente Blank*”) para o elemento Crómio.

Após a análise da Carta de Controlo de médias ou de Indivíduos verifica-se que os valores estão sob controlo, o que indica uma situação favorável, ou seja, um processo sob controlo. Contudo é necessário ter em atenção a pontos que estão em cima da linha de controlo superior de aviso (LSA), os pontos não dão a indicação de descontrolo mas sim de incertezas. O gráfico da Carta de Controlo de Indivíduos para declive da reta de calibração tem um ponto sobreposto na linha superior de controlo (LIC) na figura 49, existe uma tendência evidente. Poderá haver necessidade de ações correctivas. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atómica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

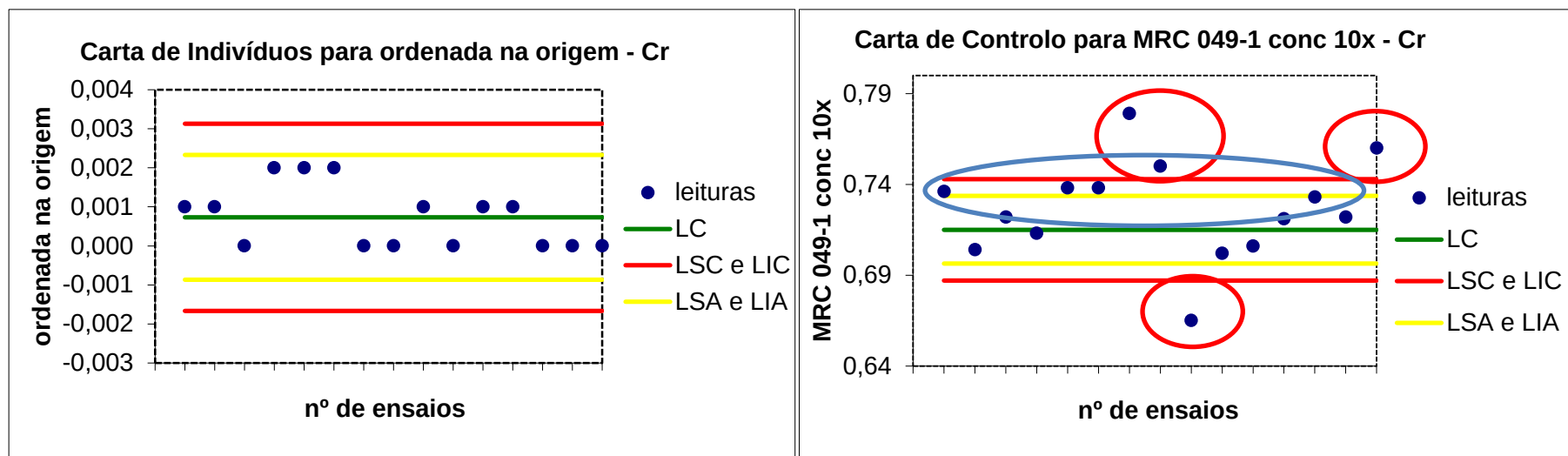


Figura 49. Carta de Controlo de Indivíduos analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-1 10x ou MRC 049-1 10x para o elemento Cádmio.

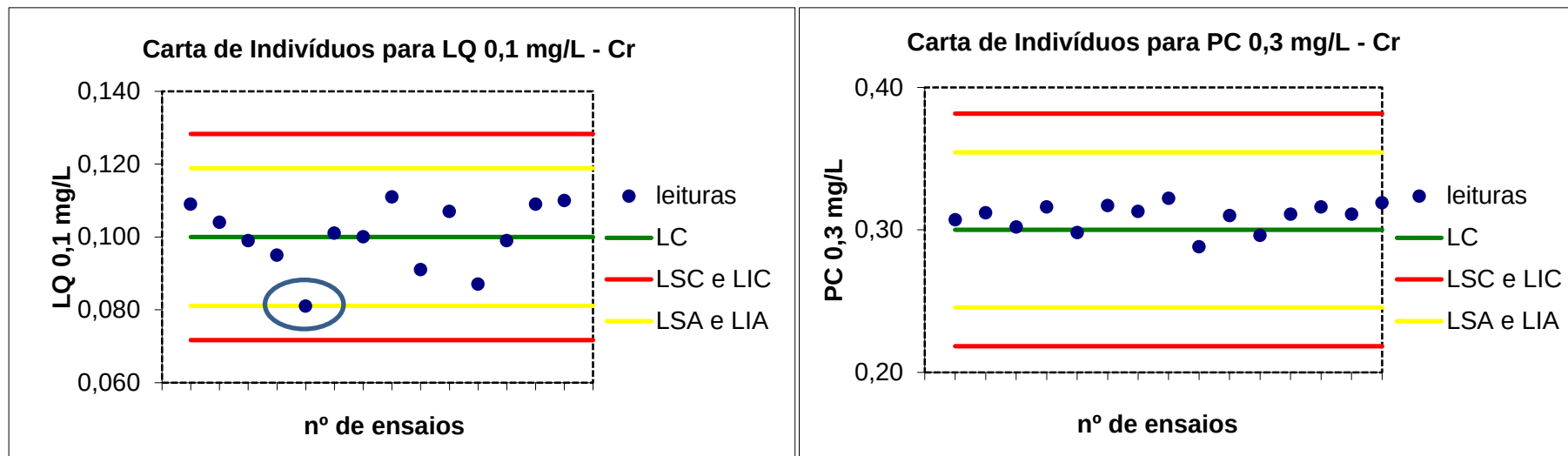


Figura 50. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Crómio.

Na figura 48, 49 e 50, as cartas apresentam valores fora dos LSC, LSA e LIA, ou seja, teremos que recorrer a ações correctivas. Sendo que há pontos fora dos LSC como mostra a figura 49. Estes pontos serão corrigidos, ou seja, serão eliminados nos cálculos na construção da Carta de Controlo como podemos ver na figura 51. Estas tendências têm diferentes origens, como por exemplo a degradação da amostra ao longo do tempo ou uma contaminação ambiental da amostra.

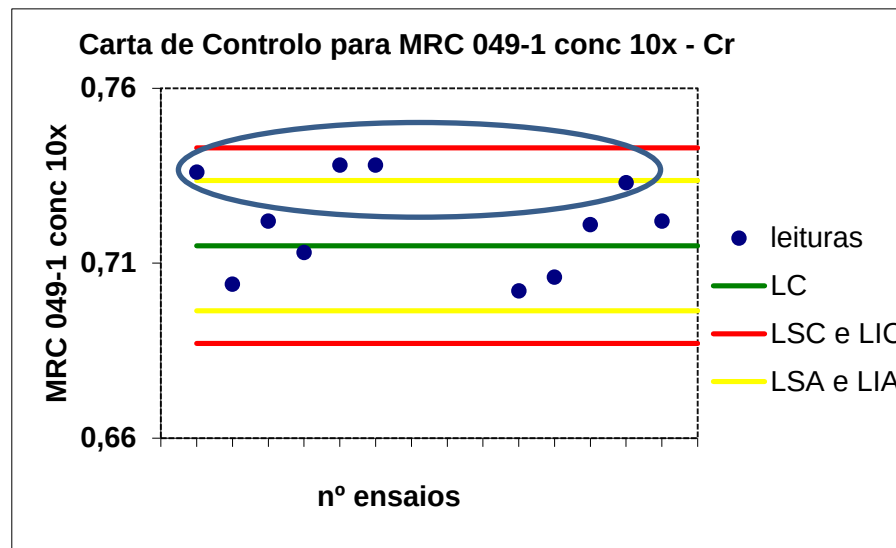


Figura 51. Carta de Controle de qualidade de Indivíduos reanalizando o MRC 049-1 concentração 10x. Processo sob controle.

Na figura 51 as ações correctivas são visíveis, a Carta de Controle de Indivíduos para a MRC 049-1 concentração 10x está agora sob controle, ou seja, a carta está sob controle. Estes pontos críticos foram corrigidos. Note-se, que ainda existem pontos no LSA que estão a sobrepor a linha, isto implica que os pontos não dão a indicação de descontrolo mas sim de incertezas.

6.4. Resultados obtidos na determinação de Cobre (Cu)

Nas figuras 52, 53 e 54 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Amplitude ou de Amplitude Móveis com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Cobre presente na matriz de efluentes gasosos pela EN. Estas cartas são $\bar{X}, R$. De ressaltar que o Controlo Estatístico de Processo (caso de variáveis) significa controlar um parâmetro estatístico de *posição* (a média) e um parâmetro de dispersão (a Amplitude R ou o desvio padrão s) (Pires,2007).

A dimensão desta amostra é de 15 ensaios.

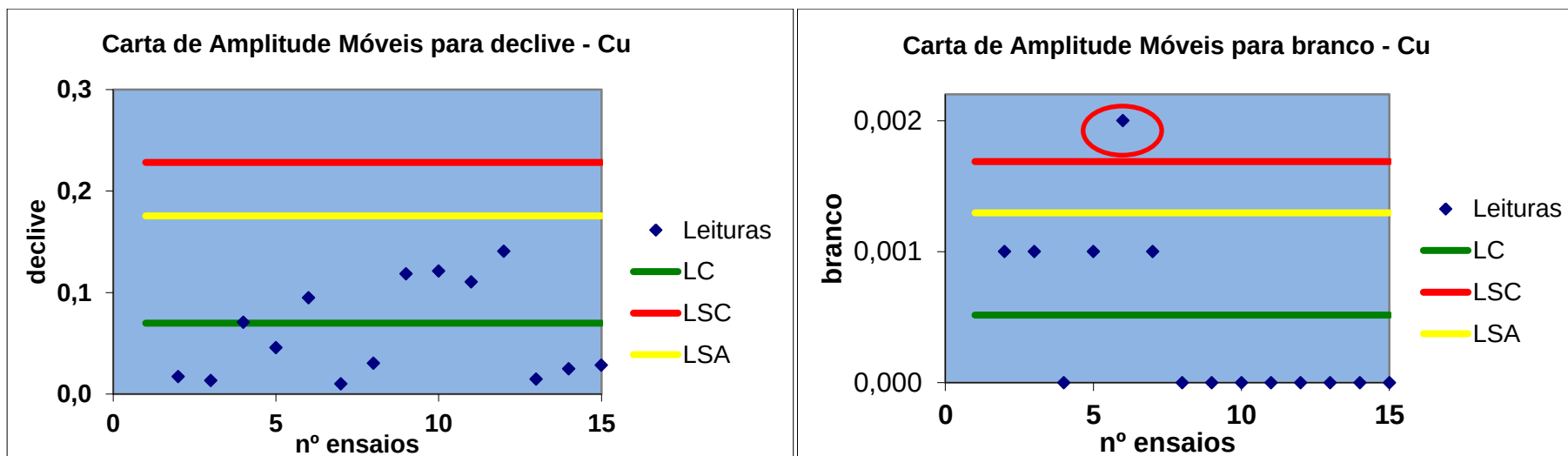


Figura 52. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“Reagent Blank”) do elemento Cobre.

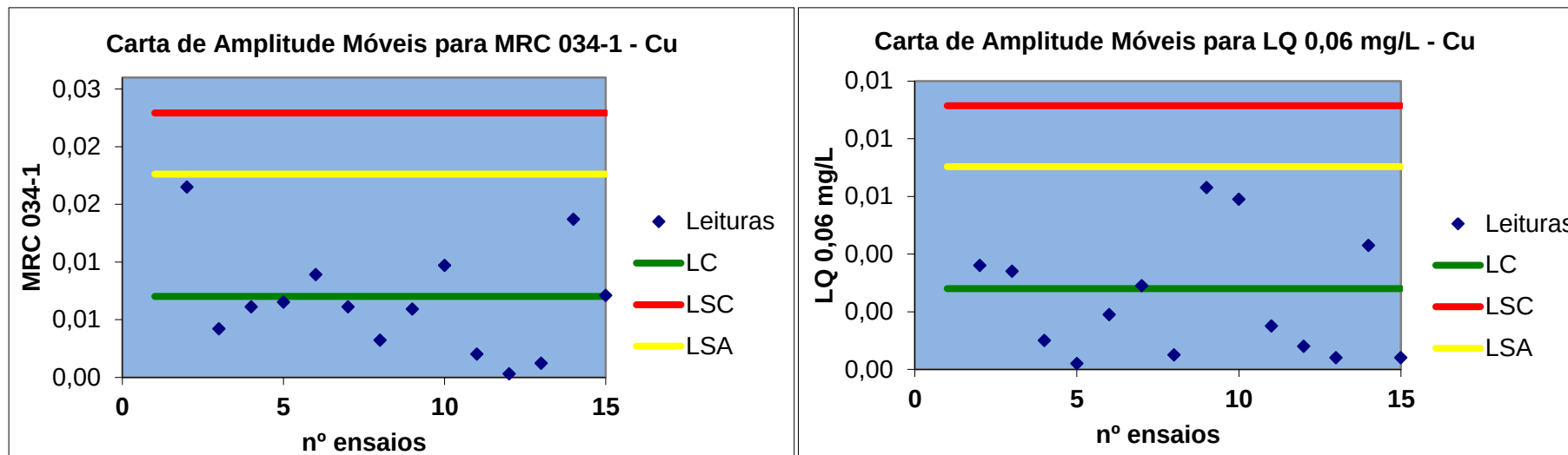


Figura 53. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o padrão controlo QCI 034-1 ou MRC 034-1 e o limite de quantificação para o elemento Cobre.

Após a análise das Cartas de Controlo de Amplitude Móveis representadas nas figuras 53 e 54 para o método de análise do cobre verifica-se uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controlo, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada. De referir que a figura 52, o gráfico das cartas de Amplitude Móveis para o branco existe um ponto fora da LSC, o que implica fazer correções. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

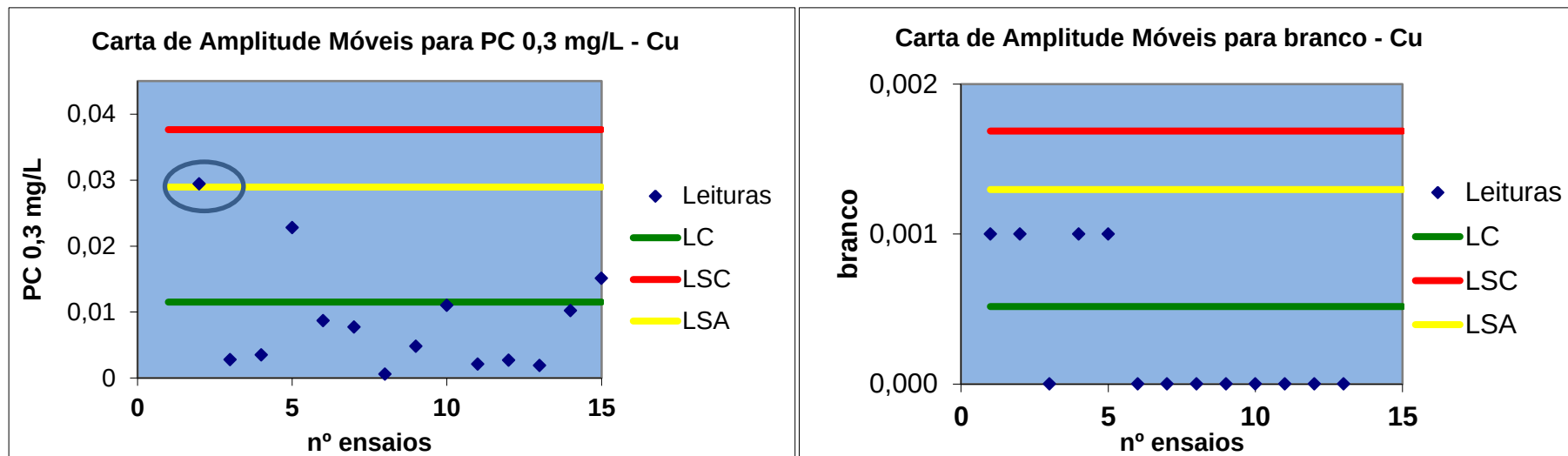


Figura 54. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o padrão controlo e reanálise da carta de Amplitude Móveis para o branco para o elemento Cobre. Processo sob controlo.

Na figura 54 as ações corretivas são visíveis, a Carta de Controlo de Indivíduos para o branco está agora sob controlo, ou seja, a carta está sob controlo. Estes pontos críticos foram corrigidos. Note-se, que ainda existem pontos no LSA que estão a sobrepôr a linha na carta de Amplitude Móveis para o padrão controlo, isto implica que os pontos não dão a indicação de descontrolo mas sim de incertezas.

Nas figuras 55, 56 e 57 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Crómio presente em matérias-primas, nomeadamente cromites.

A dimensão desta amostra é de 15 ensaios.

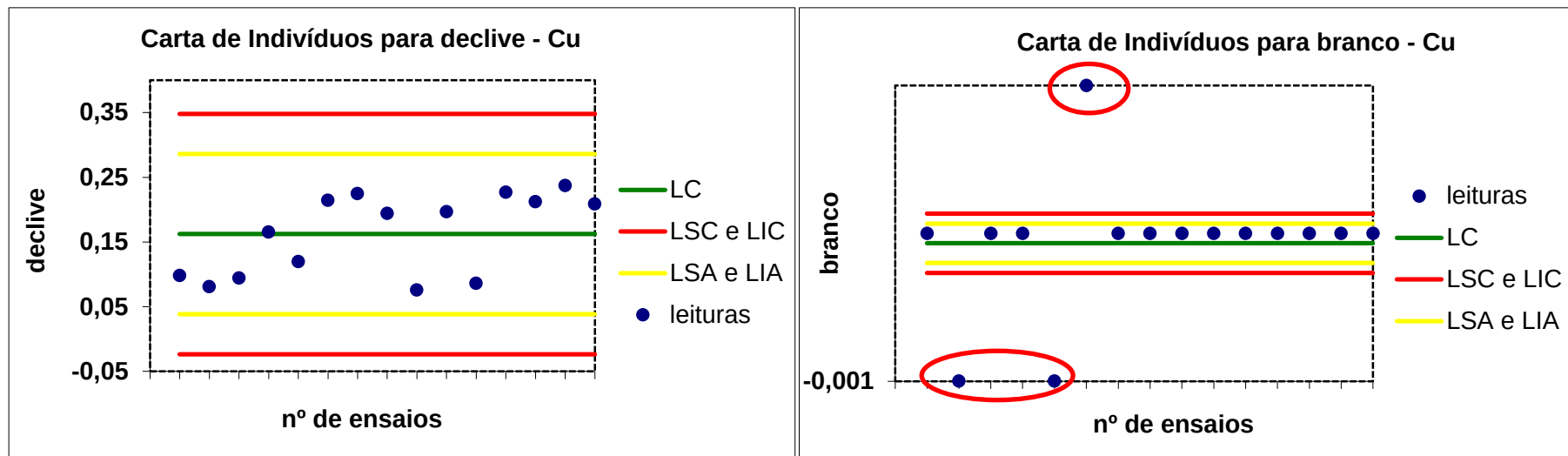


Figura 55. Carta de Controle de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagent Blank*”) para o elemento Cobre.

Na figura 55 o gráfico das Cartas de Controle de Médias ou de Indivíduos para o branco apresenta três pontos fora dos LSC e LIC o que implica fazer correções. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

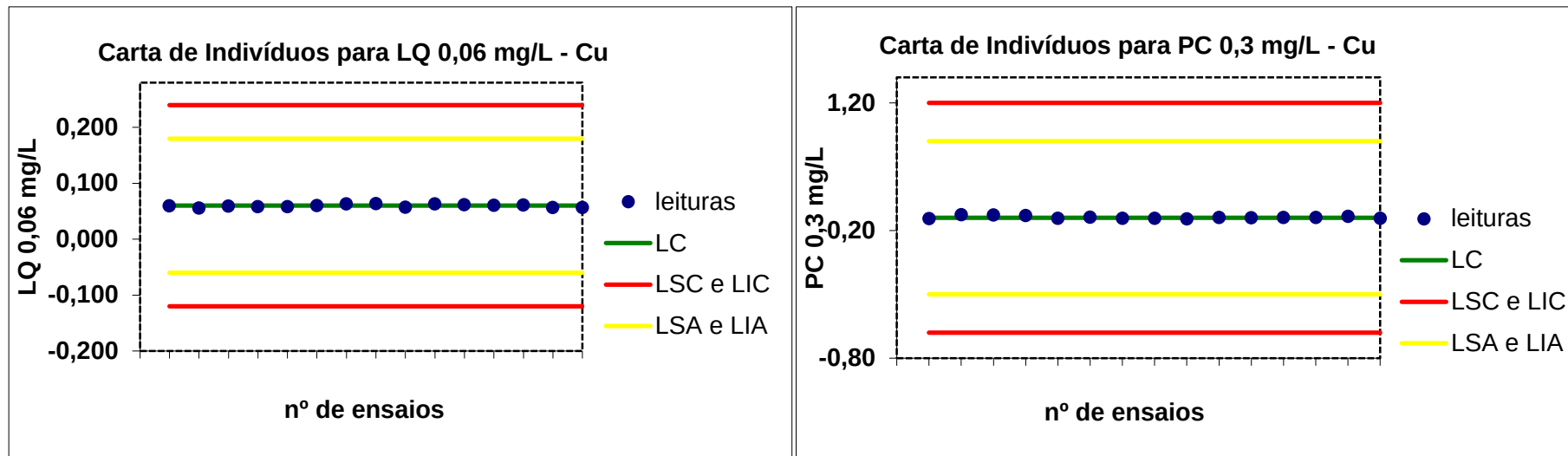


Figura 56. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Crómio.

Na figura 56, as cartas estão sob controlo, ou seja, o processo está controlado. Todos os pontos se encontram na linha de controlo.

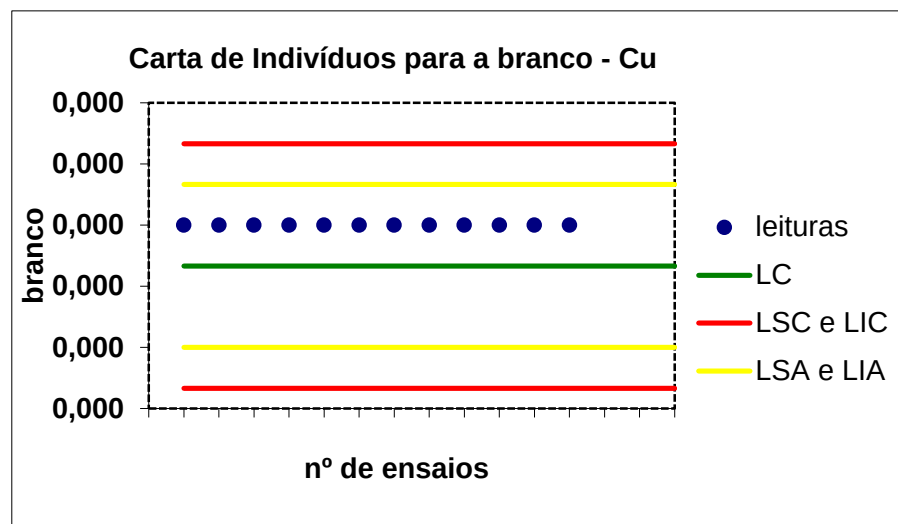


Figura 57. Carta de Controle de qualidade de Indivíduos reanalizando o branco. Processo sob controle.

Na figura 57 as ações corretivas são visíveis, a Carta de Controle de Indivíduos para o branco está agora sob controle, ou seja, o processo está sob controle. Estes pontos críticos foram corrigidos.

6.5. Resultados obtidos na determinação de Ferro (Fe)

Nas figuras 58, 59 e 60 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Amplitude ou de Amplitude Móveis com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Ferro presente na matriz matérias-primas, nomeadamente cromites. Estas cartas são $\bar{X}, R$. De ressaltar que o Controlo Estatístico de Processo (caso de variáveis) significa controlar um parâmetro estatístico de *posição* (a média) e um parâmetro de dispersão (a Amplitude R ou o desvio padrão s) (Pires, 2007).

A dimensão desta amostra é de 17 ensaios.

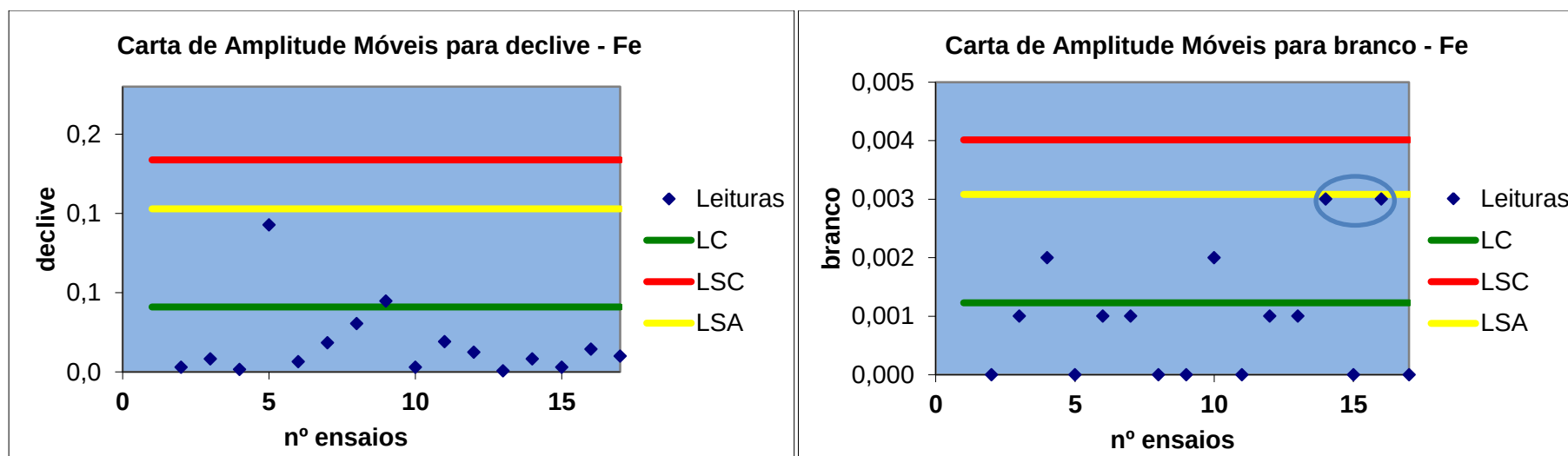


Figura 58. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagent Blank*”) do elemento Ferro.

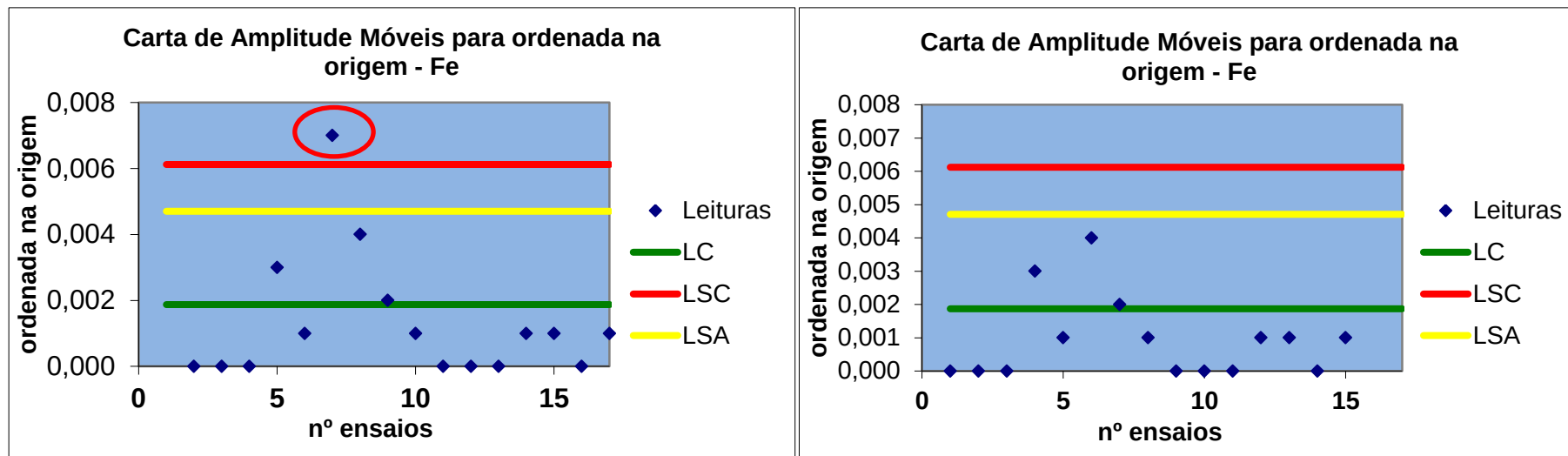


Figura 59. Carta de Controle de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem da reta de calibração e Carta de Controle de qualidade de Amplitude Móveis reanalizando o branco. Processo sob controle.

Após a análise das Cartas de Controle de Amplitude Móveis representadas nas figuras 58, 59 e 60 para o método de análise do Ferro verifica-se uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controle, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada. Note-se que na figura 59, o gráfico das cartas de Amplitude Móveis para a ordenada na origem tem um ponto fora da LSC, o que implica fazer correções. As ações corretivas foram realizadas na mesma figura no gráfico do lado direito, estas são visíveis, a Carta de Controle de Indivíduos para a ordenada na origem está agora sob controle, ou seja, o processo está sob controle. O ponto crítico foi corrigido.

Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

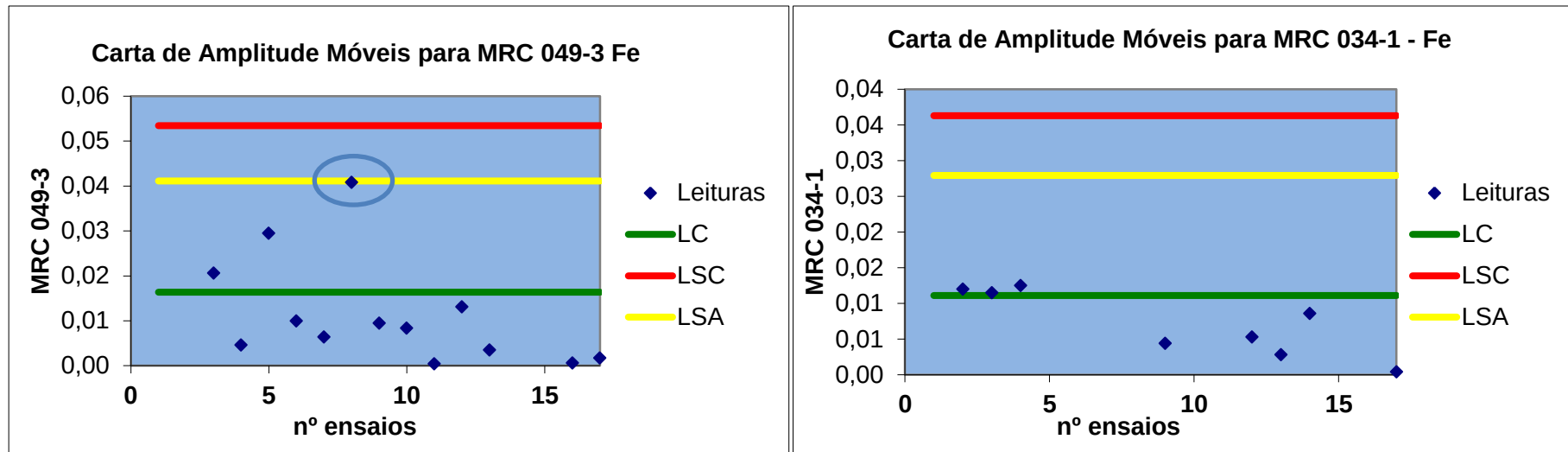


Figura 60. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando dois padrões controlo QCI 049-3 ou MRC 049-3 e o QCI 034-1 ou MRC 034-1 para o elemento Ferro.

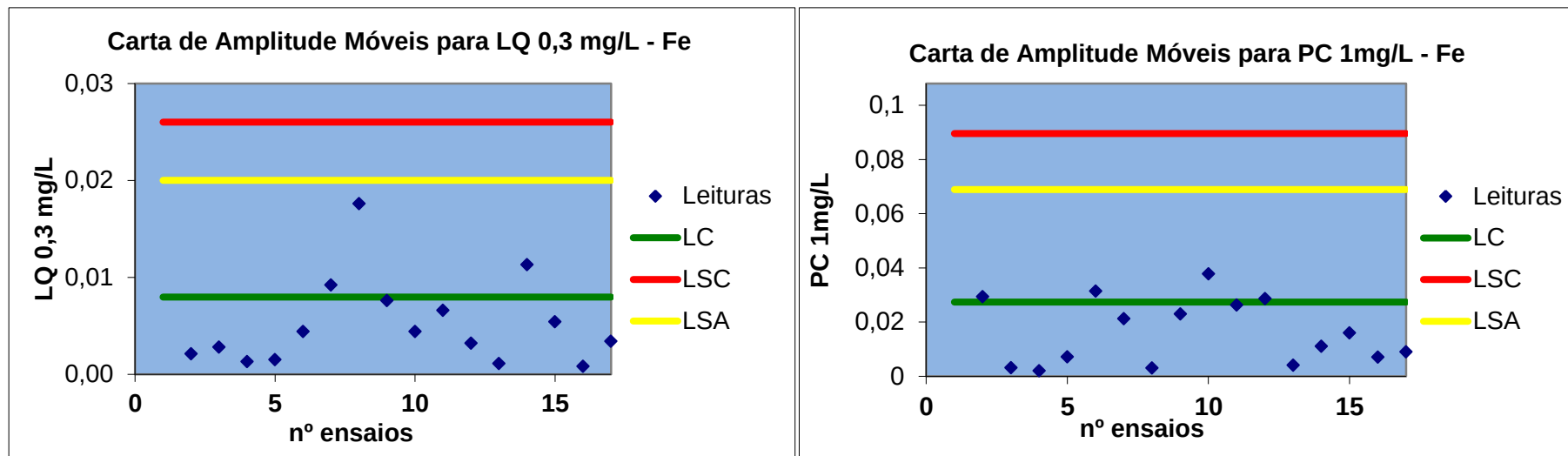


Figura 61. Carta de Controle de qualidade de Amplitude Móveis analisando o Limite de quantificação (LQ) e o padrão controle para o elemento Ferro.

Nas figuras 62, 63, 64 e 65 estão representadas graficamente a Carta de Controle de qualidade de Indivíduos com padrão controle para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Ferro presente em matérias-primas, nomeadamente cromites.

A dimensão desta amostra é de 17 ensaios.

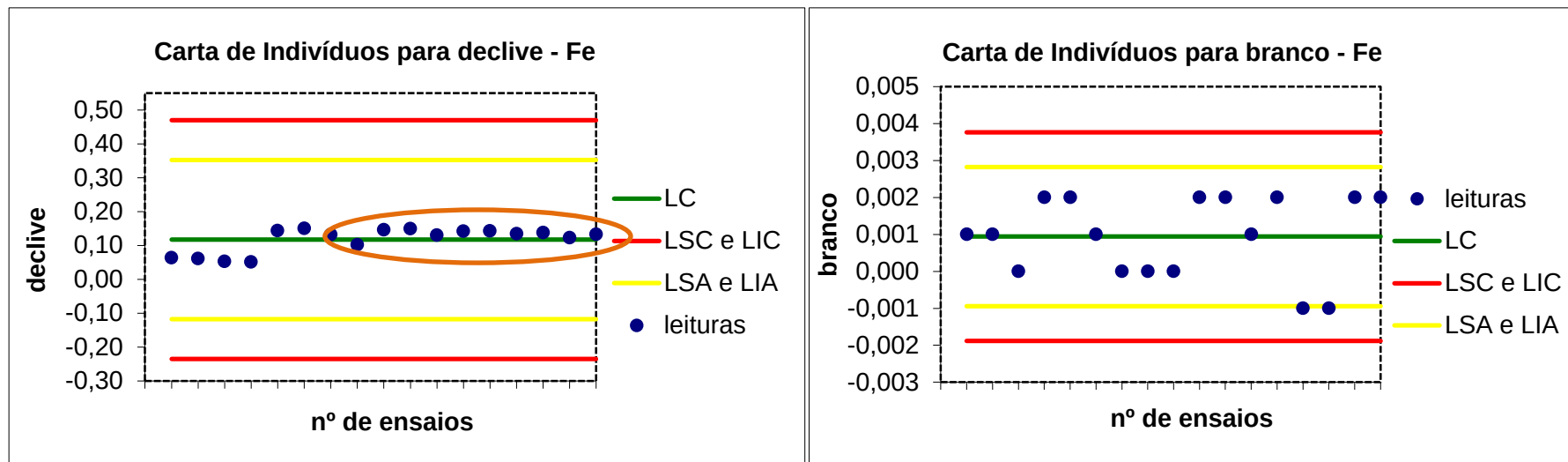


Figura 62. Carta de Controle de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagent Blank*”) para o elemento Ferro.

Na figura 62, os gráficos de cartas de Indivíduos para o declive tem-se que nove pontos consecutivos ficam no mesmo lado da linha central, este “*enviesamento sistemático*”, poderá indicar (e *somente indicar*) que o processo não deverá ou não poderá estar a funcionar nas melhores condições, influenciando no seu rendimento. Mas somente com um número mais significativo de ensaios poderíamos tirar outras condições.

Na figura 63 os gráficos das Cartas de Controle de médias ou de Indivíduos têm o processo sob controlo. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

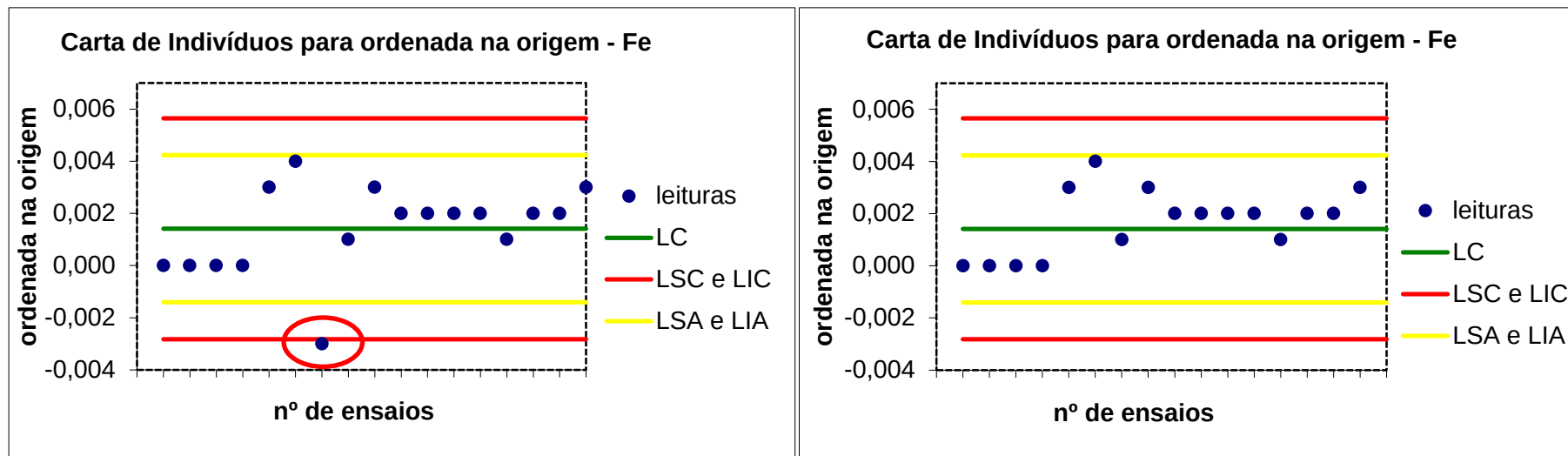


Figura 63. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando a ordenada na origem da reta de calibração e Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos reanalisando a ordenada na origem da curva de calibração para o elemento Ferro. Processo sob controlo.

Na figura 63 e 64 o gráfico das Cartas de Controlo de Médias ou de Indivíduos para a ordenada na origem da reta de calibração apresenta um ponto fora do LIC o que implica fazer correcções. As ações correctivas forma realizadas na mesma figura no gráfico do lado direito, estas são visíveis, a Carta de Controlo de Indivíduos para a ordenada na origem está agora sob controlo, ou seja, o processo está sob controlo. O ponto crítico foi corrigido. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

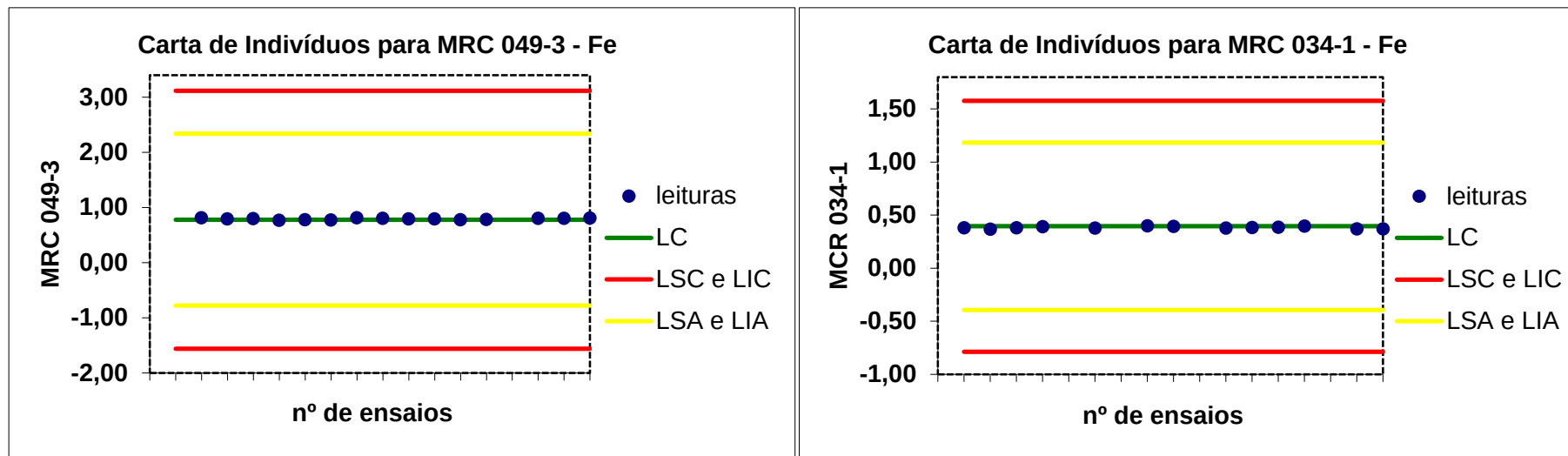


Figura 64. Carta de Controlo de Indivíduos analisando os padrões controlo QCI 049-3 ou MRC 049-3 e QCI 034-1 ou MRC 034-1 para o elemento Ferro.

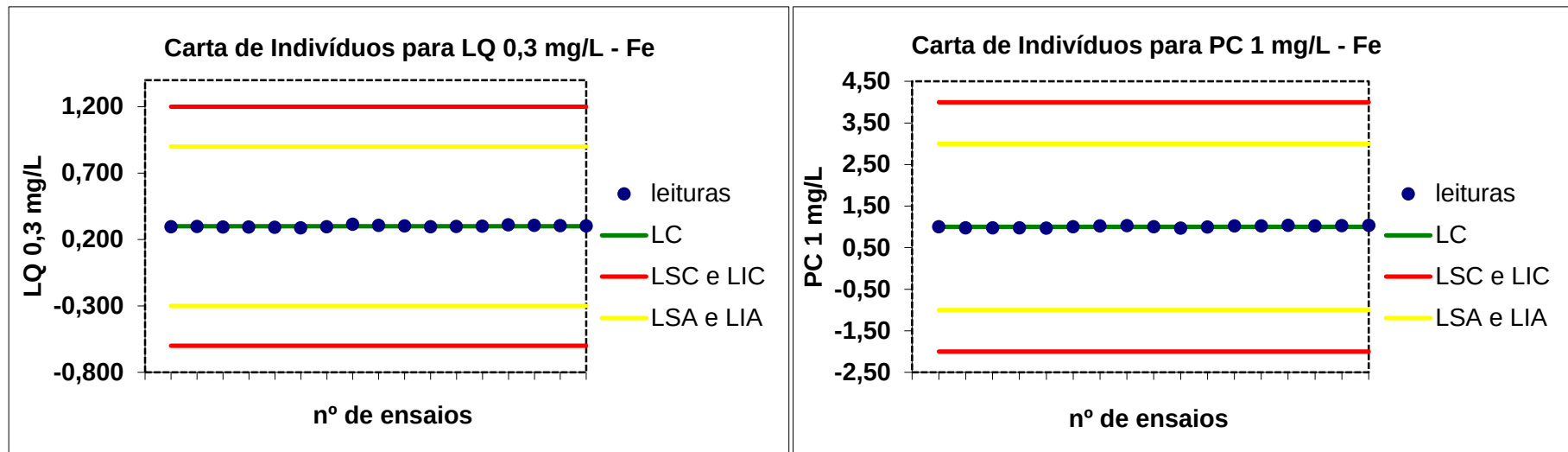


Figura 65. Carta de Controle de qualidade de Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controle para o elemento Ferro.

Na figura 65, as cartas estão sob controle, ou seja, o processo está controlado. Todos os pontos se encontram na linha de controle.

6.6. Resultados obtidos na determinação de Potássio (K)

Nas figuras 66, 67 e 68 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Amplitude ou de Amplitude Móveis com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Potássio presente na matriz matérias-primas. Estas cartas são $\bar{X}, R$. De ressaltar que o Controlo Estatístico de Processo (caso de variáveis) significa controlar um parâmetro estatístico de *posição* (a média) e um parâmetro de dispersão (a Amplitude R ou o desvio padrão s) (Pires, 2007).

A dimensão desta amostra é de 9 ensaios.

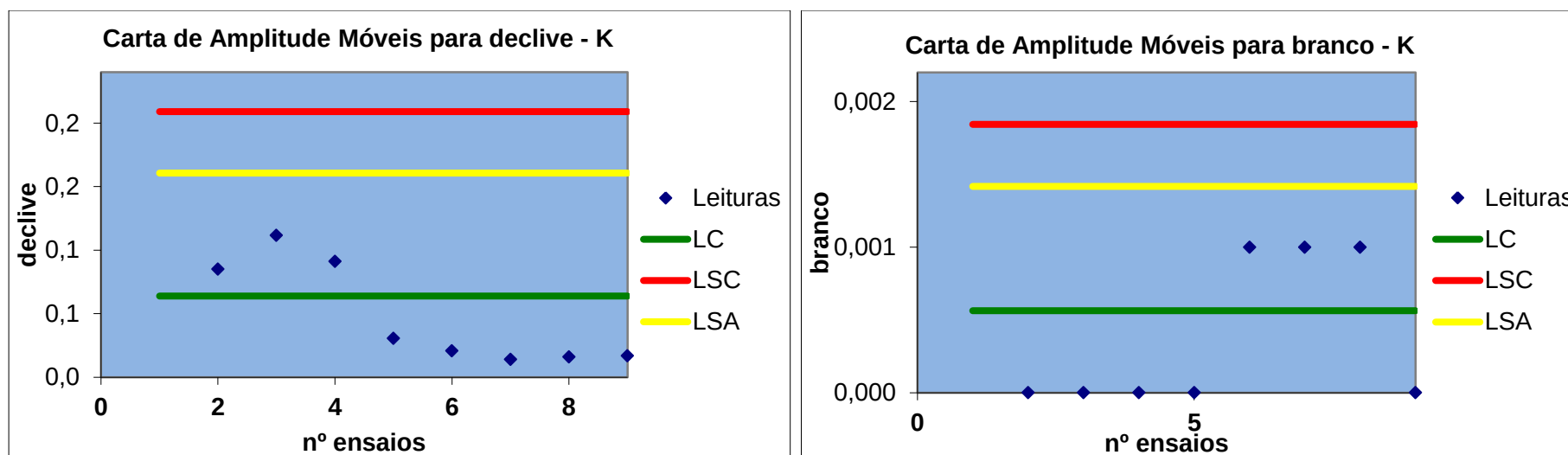


Figura 66. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagent Blank*”) do elemento Potássio.

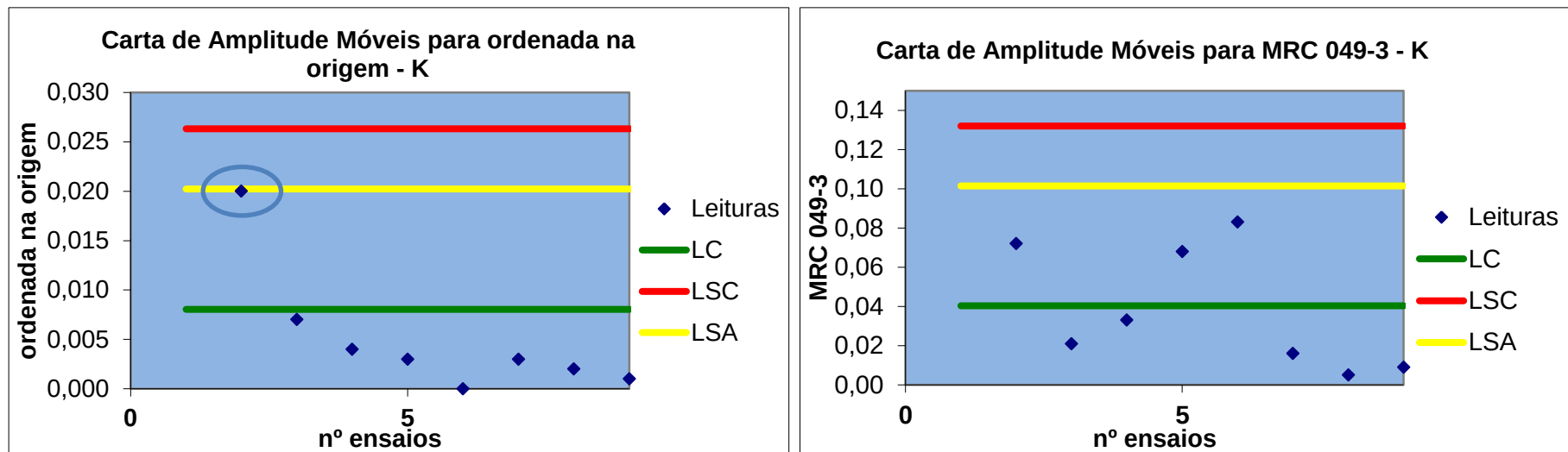


Figura 67. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-3 ou MRC 049-3 para o elemento Ferro.

Após a análise das Cartas de Controlo de Amplitude Móveis representadas nas figuras 66 e 67 para o método de análise do potássio verifica-se uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controlo, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada. De referir que na figura 67 e 68 o gráfico da carta de Amplitude Móveis têm uma leitura na linha de aviso superior. O organismo responsável por esse material considera que quando uma ou mais leituras sobrepõem a linha de aviso superior e inferior, estas são consideradas incertezas. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

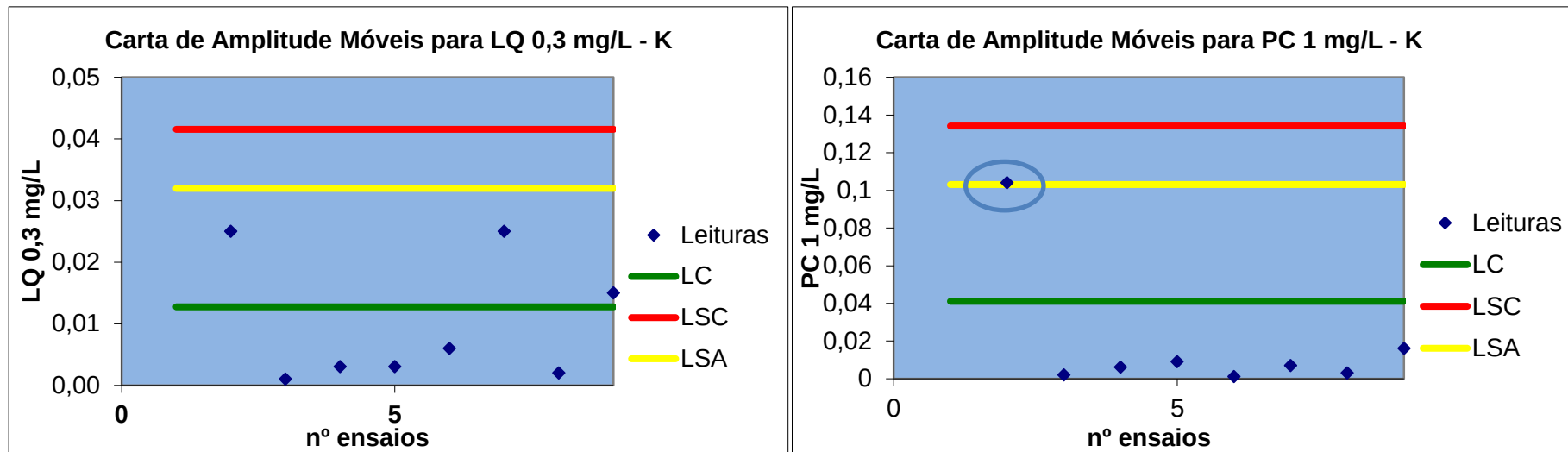


Figura 68. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Potássio.

Nas figuras 69, 70 e 71 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Potássio presente em matérias-primas.

A dimensão desta amostra é de 9 ensaios.

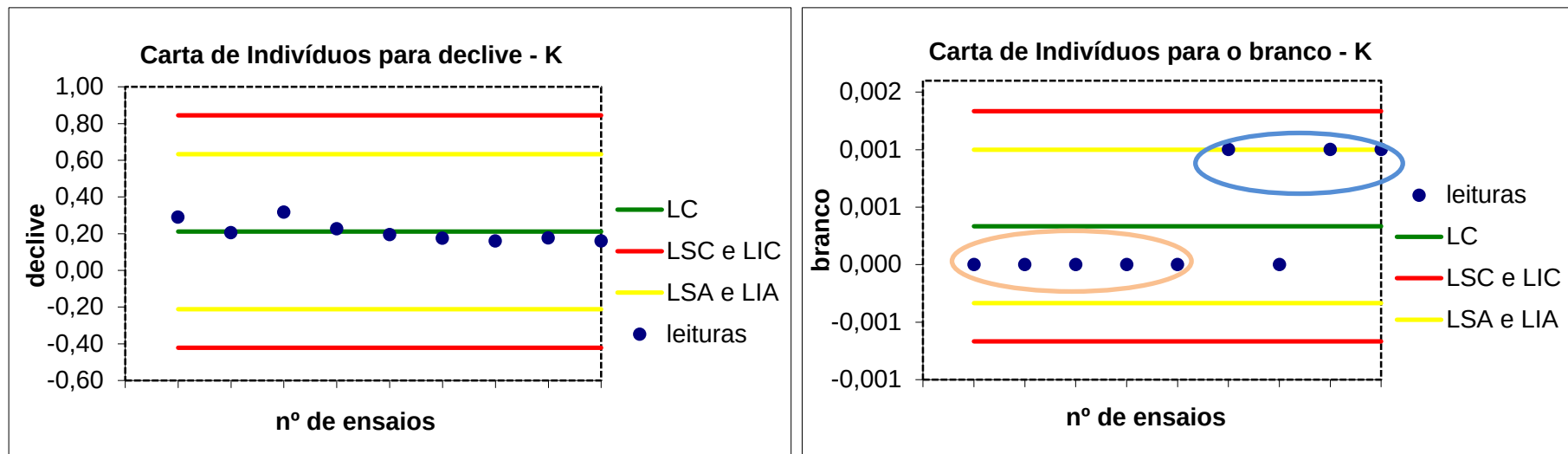


Figura 69. Carta de Controle de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagent Blank*”) para o elemento Potássio.

Note-se que na figura 69, o gráfico das cartas de médias ou de Indivíduos têm o processo sob controlo mas existem alguns pontos no LSA que estão a sobrepor a linha, isto implica que os pontos não dão a indicação de descontrolo mas sim de incertezas. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

Na figura 69, os gráficos de cartas de Indivíduos para o branco tem-se que cinco pontos consecutivos ficam no mesmo lado da linha central, este “*enviesamento sistemático*”, poderá indicar (e *somente indicar*) que o processo não deverá ou não poderá estar a funcionar nas melhores condições, influenciando no seu rendimento. Mas somente com um número mais significativo de ensaios poderíamos tirar outras condições.

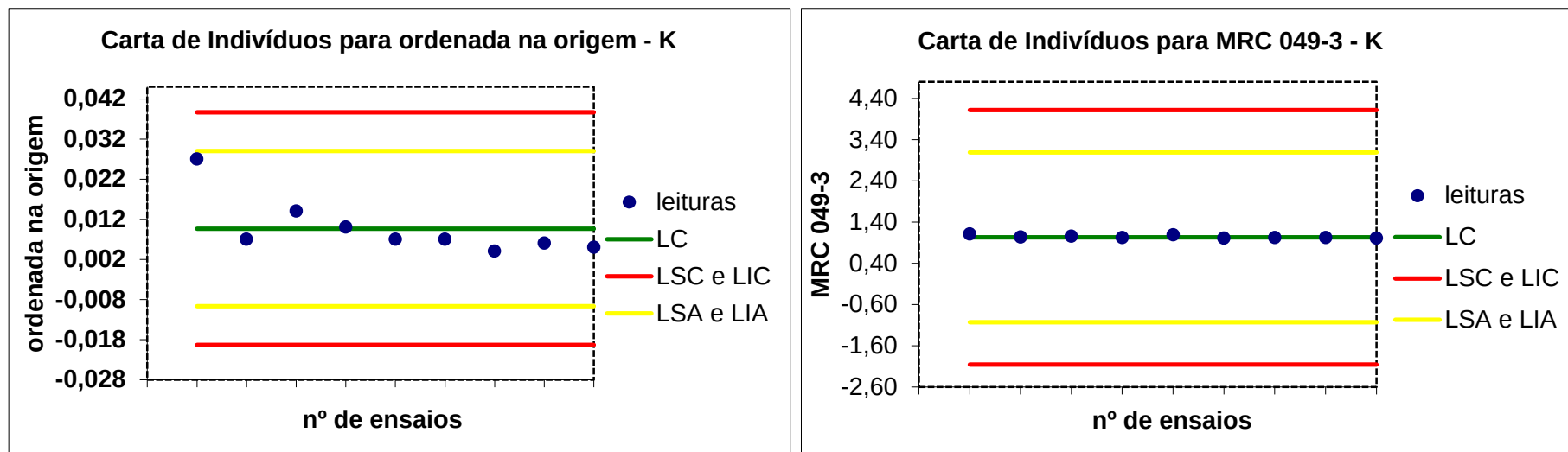


Figura 70. Carta de Controlo de Indivíduos analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-3 ou MRC 049-3 para o elemento Potássio.

Note-se que na figura 70, o gráfico das cartas de médias ou de Indivíduos têm o processo sob controlo. Existe apenas um ponto na carta de Indivíduos para a ordenada na origem da reta de calibração que está bastante próximo da LSA.

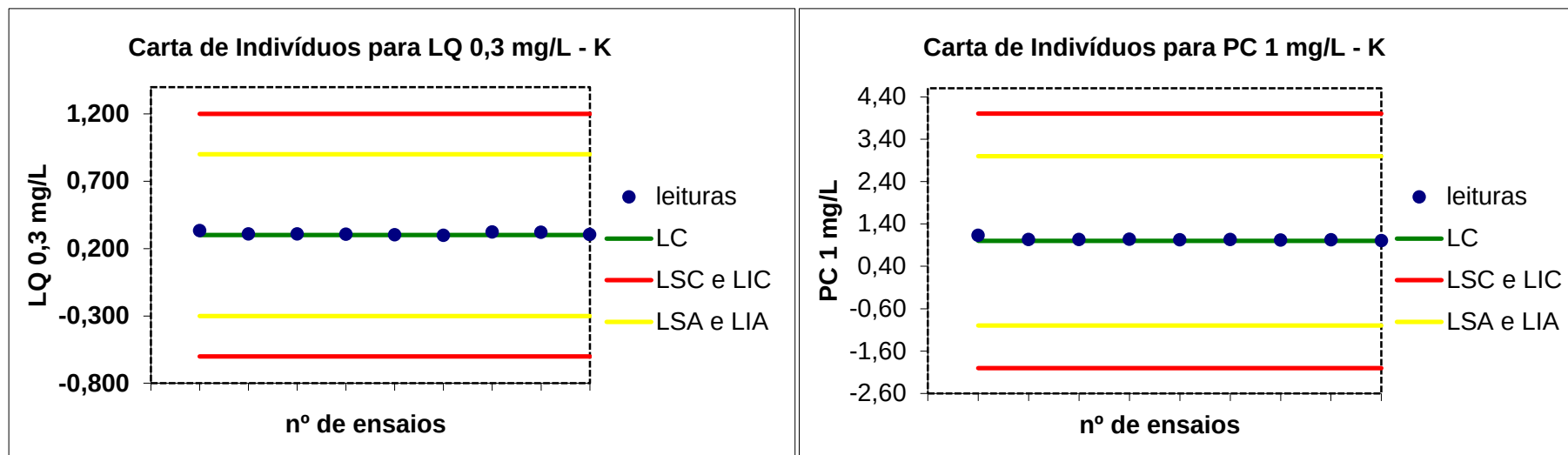


Figura 71. Carta de Controle de qualidade de Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controle para o elemento Potássio.

Na figura 71, as cartas estão sob controle, ou seja, o processo está controlado. Todos os pontos se encontram na linha de controle.

6.7. Resultados obtidos na determinação de Magnésio (Mg)

Nas figuras 72, 73 e 74 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Amplitude ou de Amplitude Móveis com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Magnésio presente na matriz matérias-primas, nomeadamente cromites. Estas cartas são $\bar{X}, R$. De ressaltar que o Controlo Estatístico de Processo (caso de variáveis) significa controlar um parâmetro estatístico de *posição* (a média) e um parâmetro de dispersão (a Amplitude R ou o desvio padrão s) (Pires, 2007).

A dimensão desta amostra é de 13 ensaios.

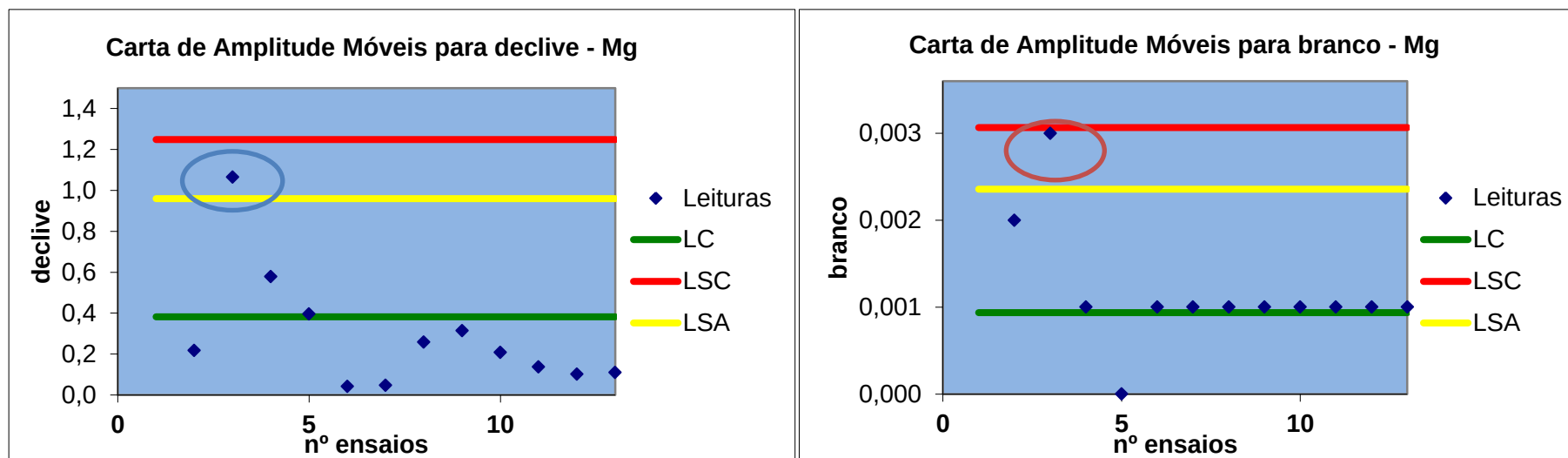


Figura 72. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagent Blank*”) do elemento Magnésio.

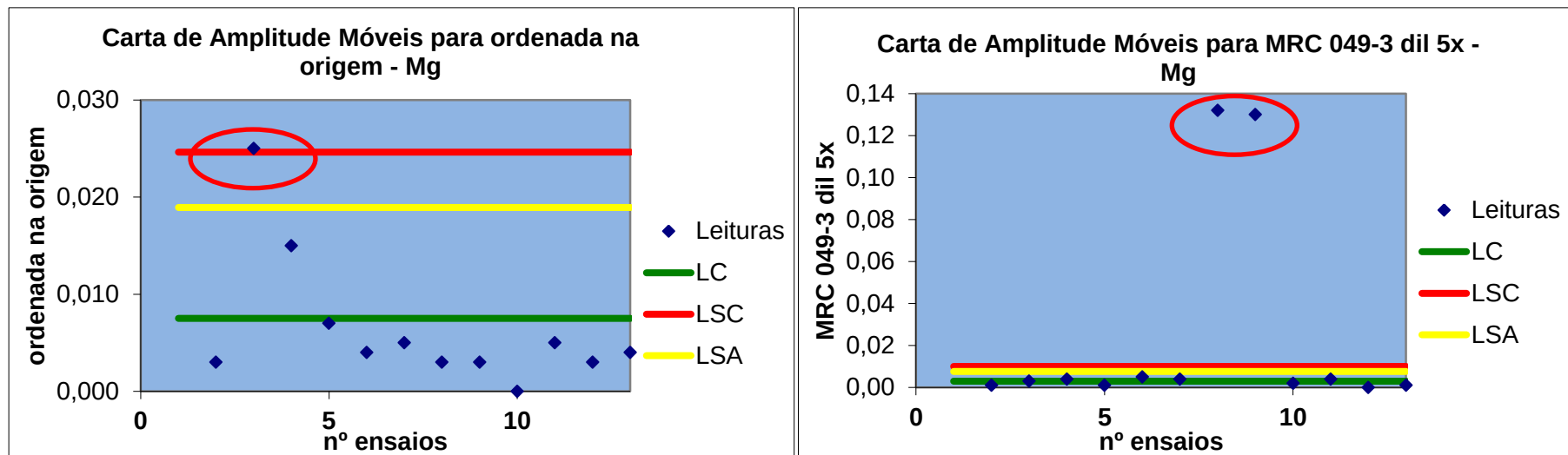


Figura 73. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-3 (dil 5x) ou MRC 049-3 (dil 5x) para o elemento Magnésio.

Após a análise das Cartas de Controlo de Amplitude Móveis representadas nas figuras 72, 73 e 74 para o método de análise do potássio verifica-se algumas leituras na linha superior de controlo bem como um ponto que sobrepõe a linha superior de aviso. O organismo responsável por esse material considera que quando uma ou mais leituras sobrepõem a linha de aviso superior e inferior, estas são consideradas incertezas. Note-se que na figura 73, o gráfico da carta de Amplitude Móveis para MRC 049-3 (dil 5x) tem dois pontos fora de carta o que implica um novo cálculo de limites. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

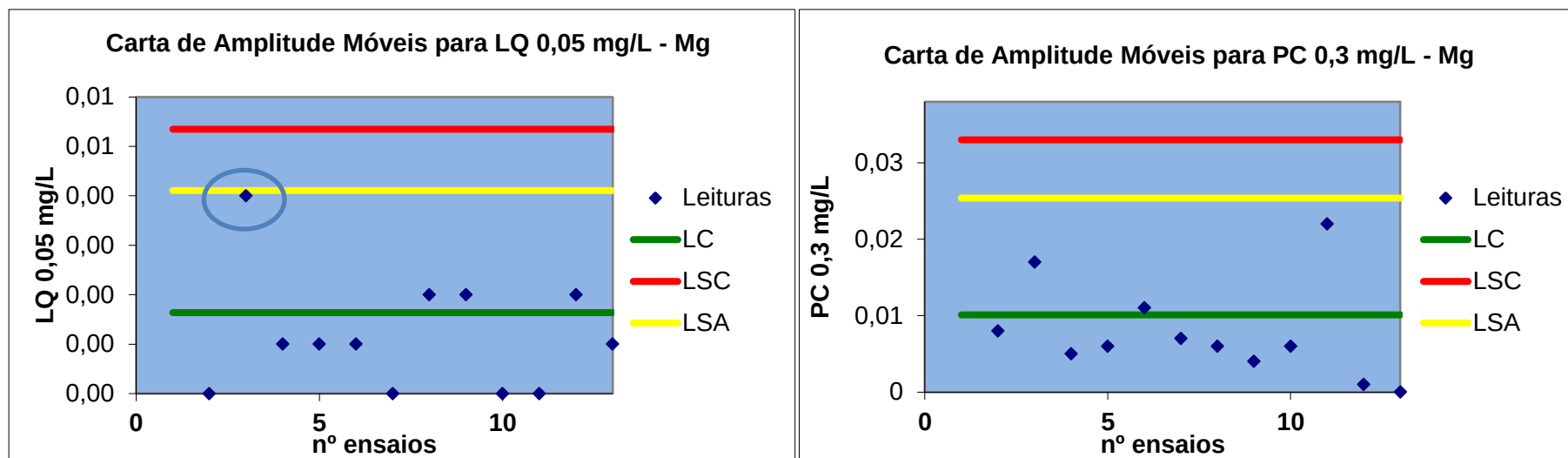


Figura 74. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Magnésio.

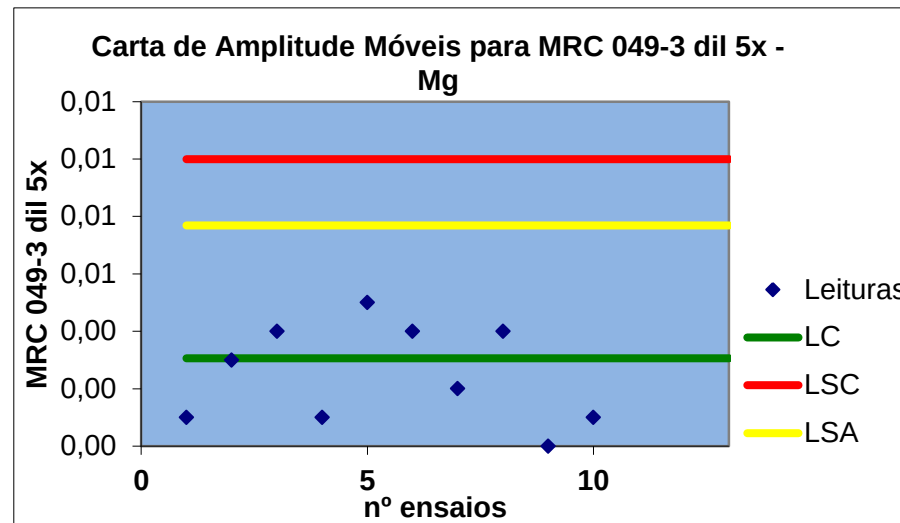


Figura 75. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos calculando novos limites. Processo sob controlo.

Na figura 75 as ações correctivas são visíveis, a Carta de Controlo de Amplitude Móveis para o MRC 049-3 (dil 5x) está agora sob controlo, ou seja, o processo está sob controlo. Estes pontos críticos foram corrigidos.

Nas figuras 76, 77 e 78 estão representadas graficamente a Carta de Controle de qualidade de Indivíduos com padrão controle para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Magnésio presente em matérias-primas, nomeadamente cromites.

A dimensão desta amostra é de 13 ensaios.

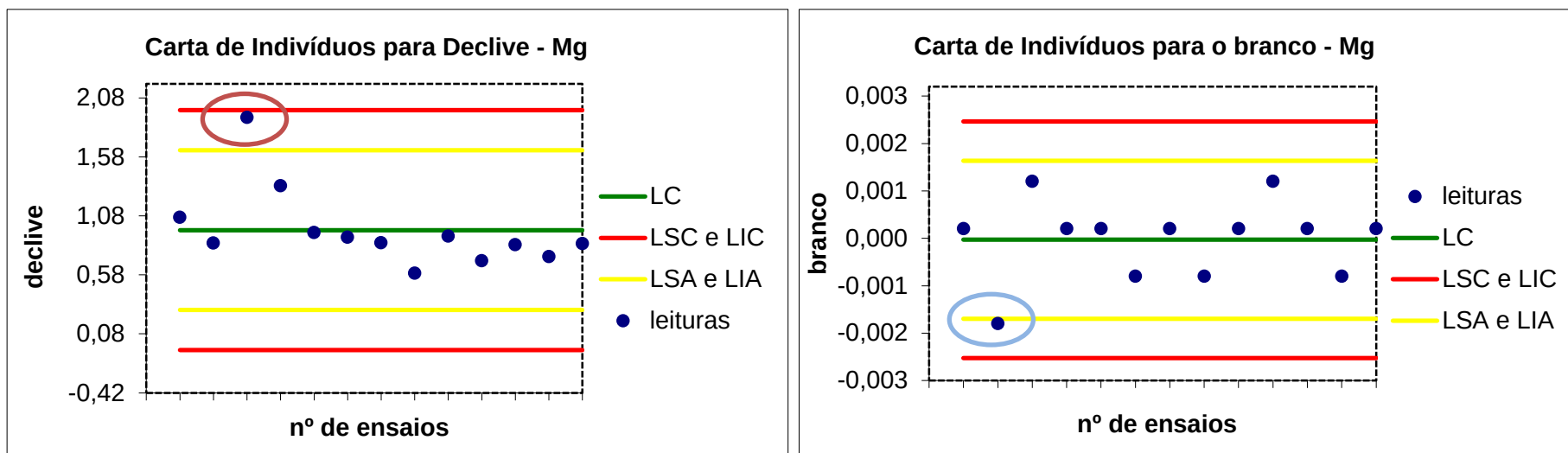


Figura 76. Carta de Controle de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagente Blank*”) para o elemento Magnésio.

Na figura 76 o gráfico das Cartas de Controle de médias ou de Indivíduos para o branco apresenta pontos que sobrepõe a LSC e LIA. Os pontos não dão a indicação de descontrolo mas podem dar indicação de incertezas. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

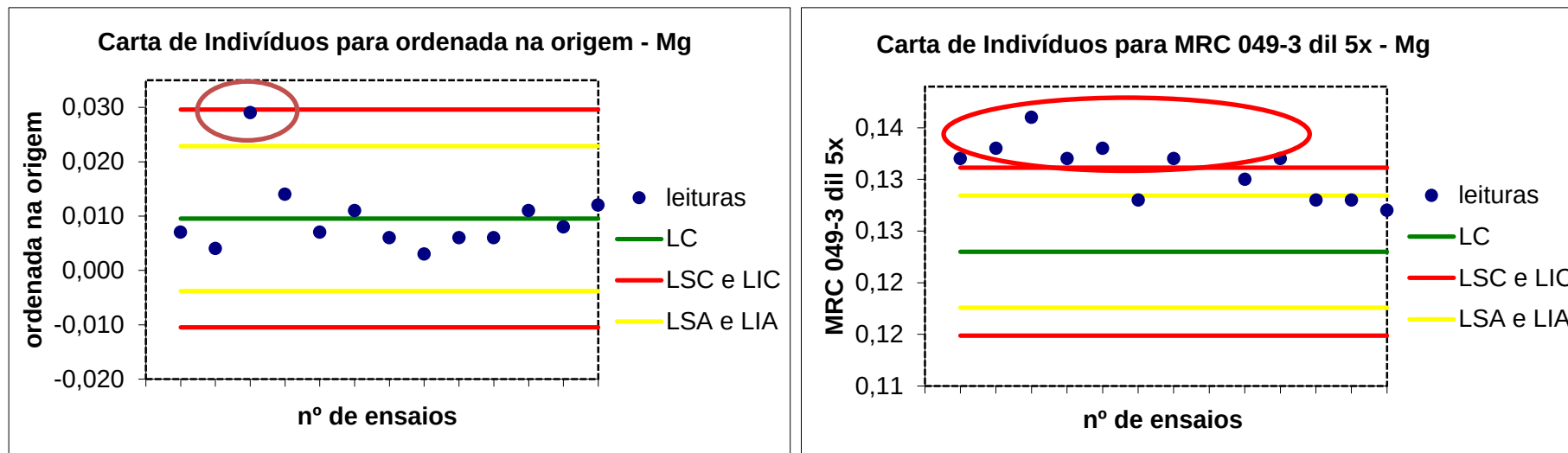


Figura 77. Carta de Controlo de Indivíduos analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controlo QCI 049-3 (dil 5x) ou MRC 049-3 (dil 5x) para o elemento Magnésio.

Note-se que na figura 77, o gráfico das cartas de médias ou de Indivíduos para MRC 049-3 (dil 5x) tem alguns pontos fora do LSC, Os pontos críticos serão corrigidos recalculando novos limites. Existe apenas um ponto na carta de Indivíduos para a ordenada na origem da reta de calibração que está a sobrepor a LSC.

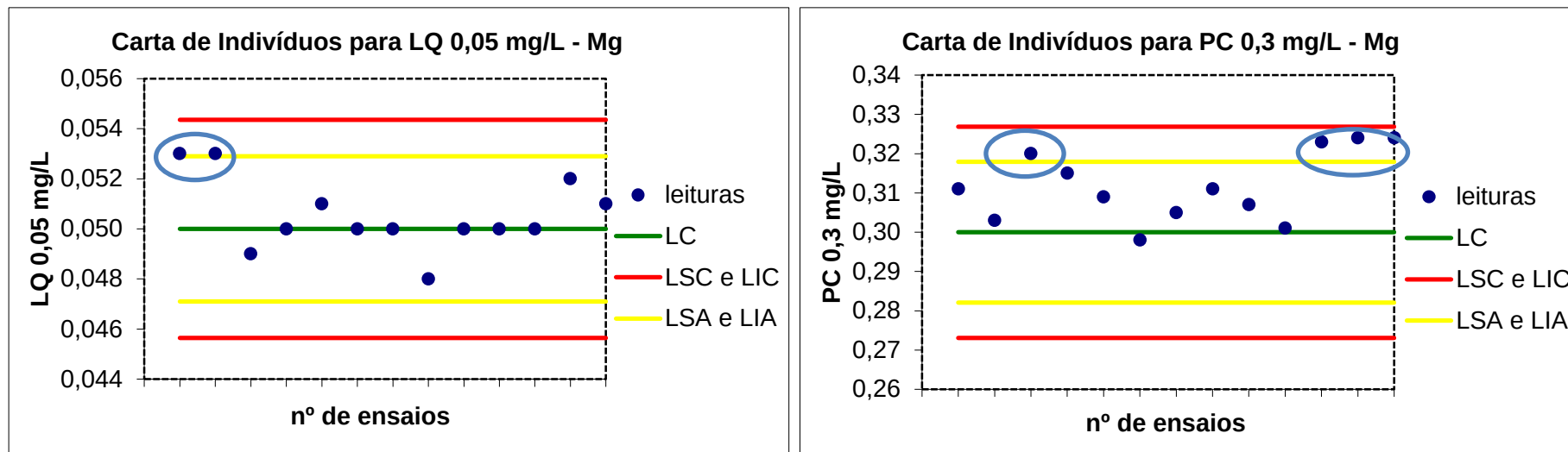


Figura 78. Carta de Controle de Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controle para o elemento magnésio.

Note-se que na figura 78, o gráfico das cartas de médias ou de Indivíduos têm o processo sob controle mas existem alguns pontos no LSA que estão a sobrepor a linha e outros muito próximos do LSC, isto implica que os pontos não dão a indicação de descontrolo mas sim de incertezas. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

6.8. Resultados obtidos na determinação de Sódio (Na)

Nas figuras 79, 80 e 81 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Amplitude ou de Amplitude Móveis com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Sódio presente na matriz matérias-primas, nomeadamente calcários e efluentes líquidos. Estas cartas são $\bar{X}, R$. De ressaltar que o Controlo Estatístico de Processo (caso de variáveis) significa controlar um parâmetro estatístico de *posição* (a média) e um parâmetro de dispersão (a Amplitude R ou o desvio padrão s) (Pires, 2007).

A dimensão desta amostra é de 13 ensaios.

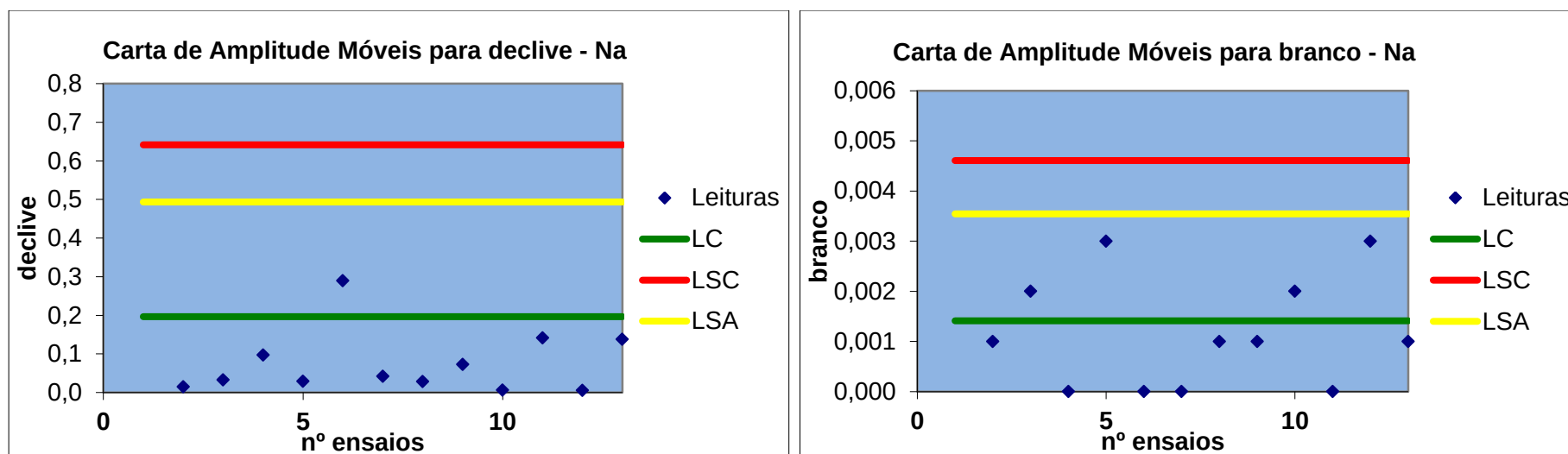


Figura 79. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagent Blank*”) do elemento Sódio.

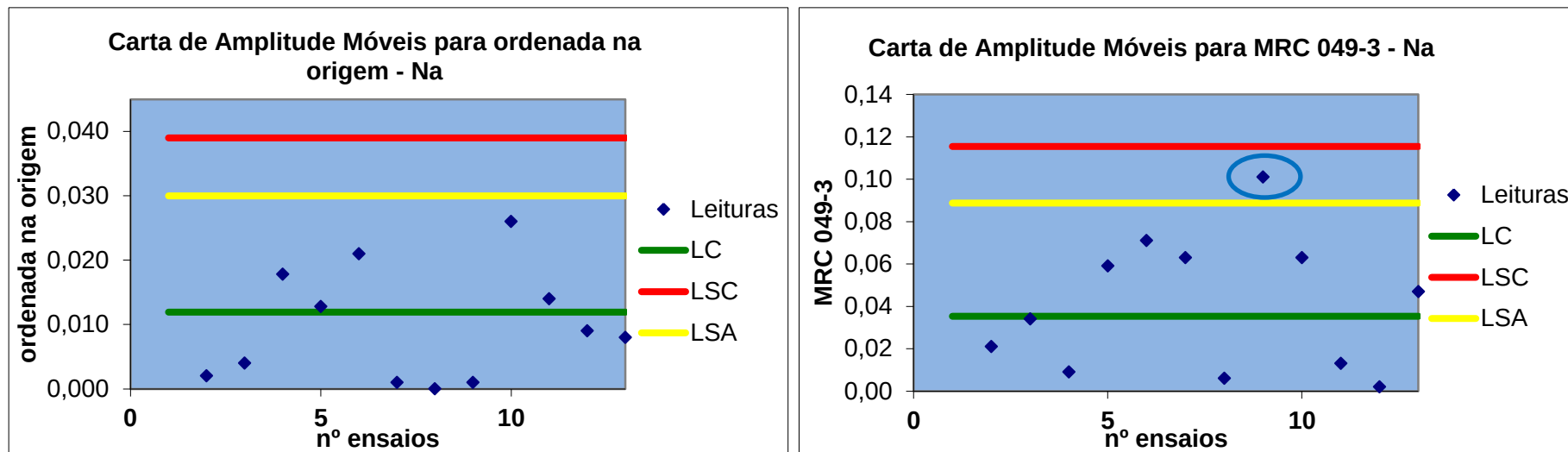


Figura 80. Carta de Controle de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controle QCI 049-3 ou MRC 049-3 para o elemento Sódio.

Após a análise das Cartas de Controle de Amplitude Móveis representadas nas figuras 79 e 80 para o método de análise do sódio verifica-se uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controle, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada. De referir que na figura 80 o gráfico da carta de Amplitude móvel para o MRC 049-3 tem uma leitura próxima da linha de superior de controle. O organismo responsável por esse material considera que quando uma ou mais leituras sobrepõem a linha de aviso superior e inferior, estas são consideradas incertezas. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

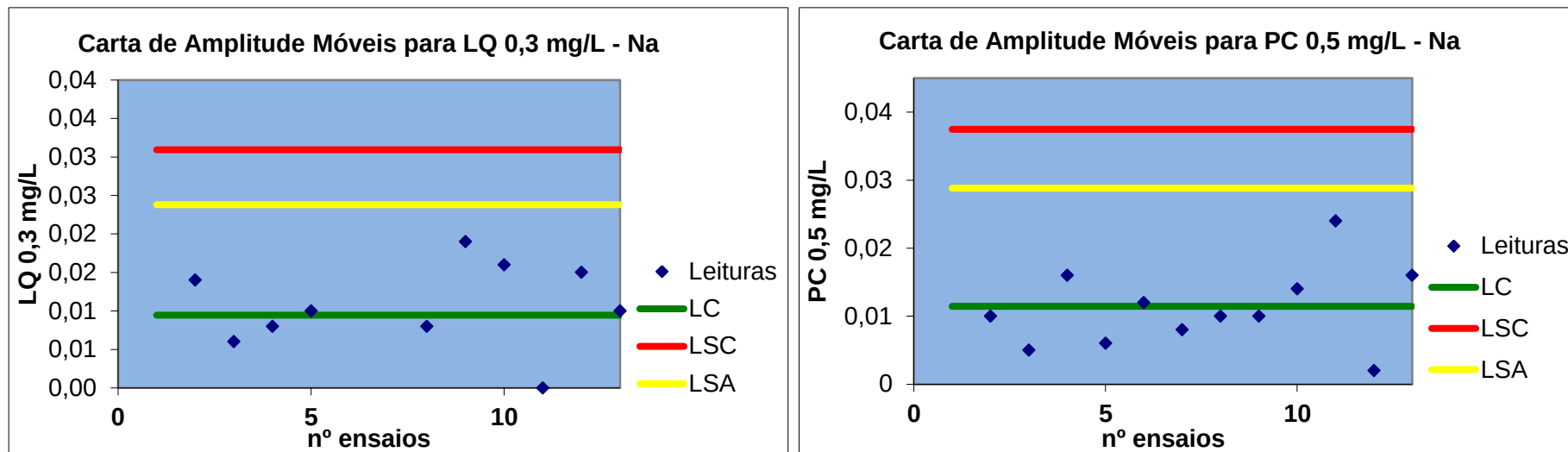


Figura 81. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Sódio.

Nas figuras 82, 83 e 84 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Magnésio presente em matérias-primas, nomeadamente calcários e efluentes líquidos.

A dimensão desta amostra é de 13 ensaios.

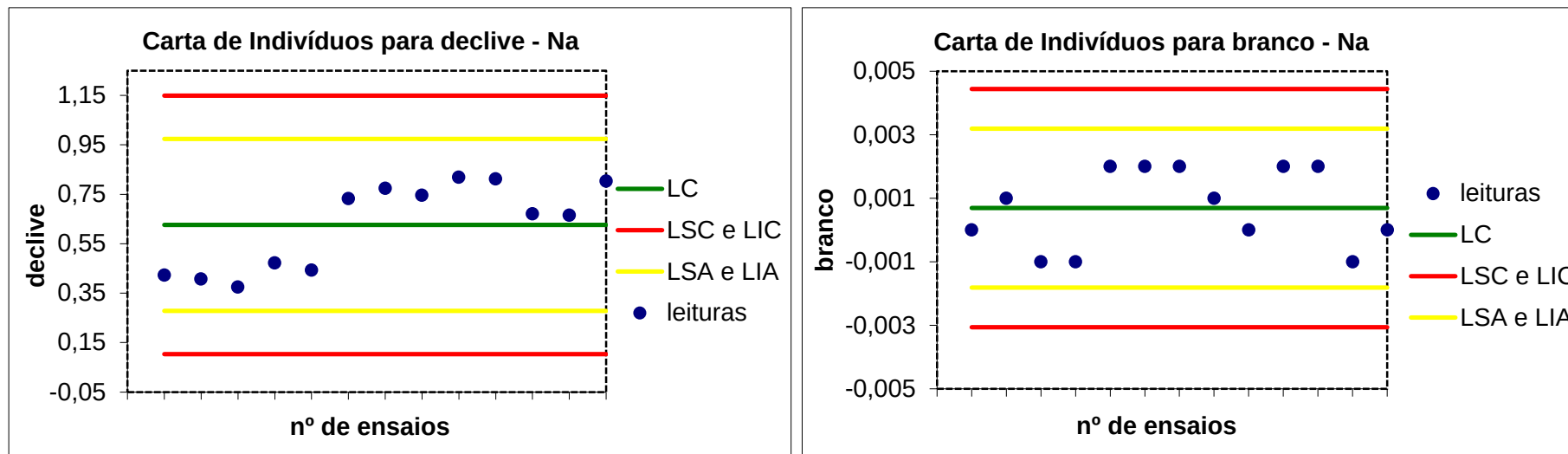


Figura 82. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagent Blank*”) para o elemento Sódio.

Após a análise da Carta de Controlo de médias ou de Indivíduos como mostra a figura 82 verifica-se que os valores estão sob controlo, o que indica uma situação favorável, ou seja, um processo sob controlo. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

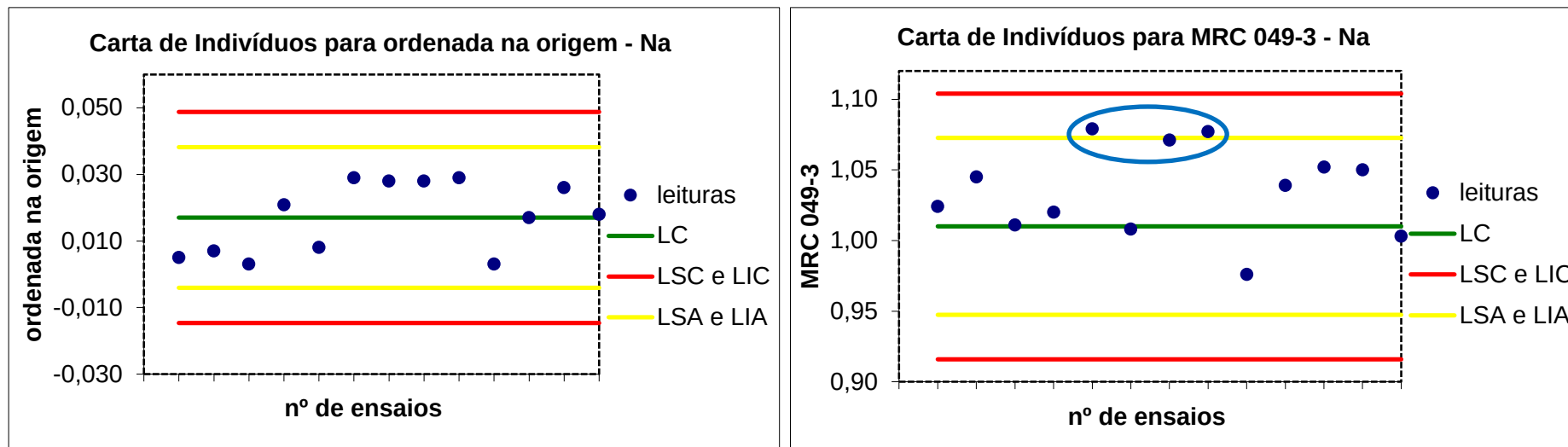


Figura 83. Carta de Controle de Indivíduos analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controle QCI 049-3 ou MRC 049-3 para o elemento Sódio.

Note-se que na figura 83, o gráfico das cartas de médias ou de Indivíduos para MRC 049-3 tem alguns pontos a sobrepor a LSA, o que indica algumas incertezas. Mas existe em todos os restantes pontos uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controle, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada.

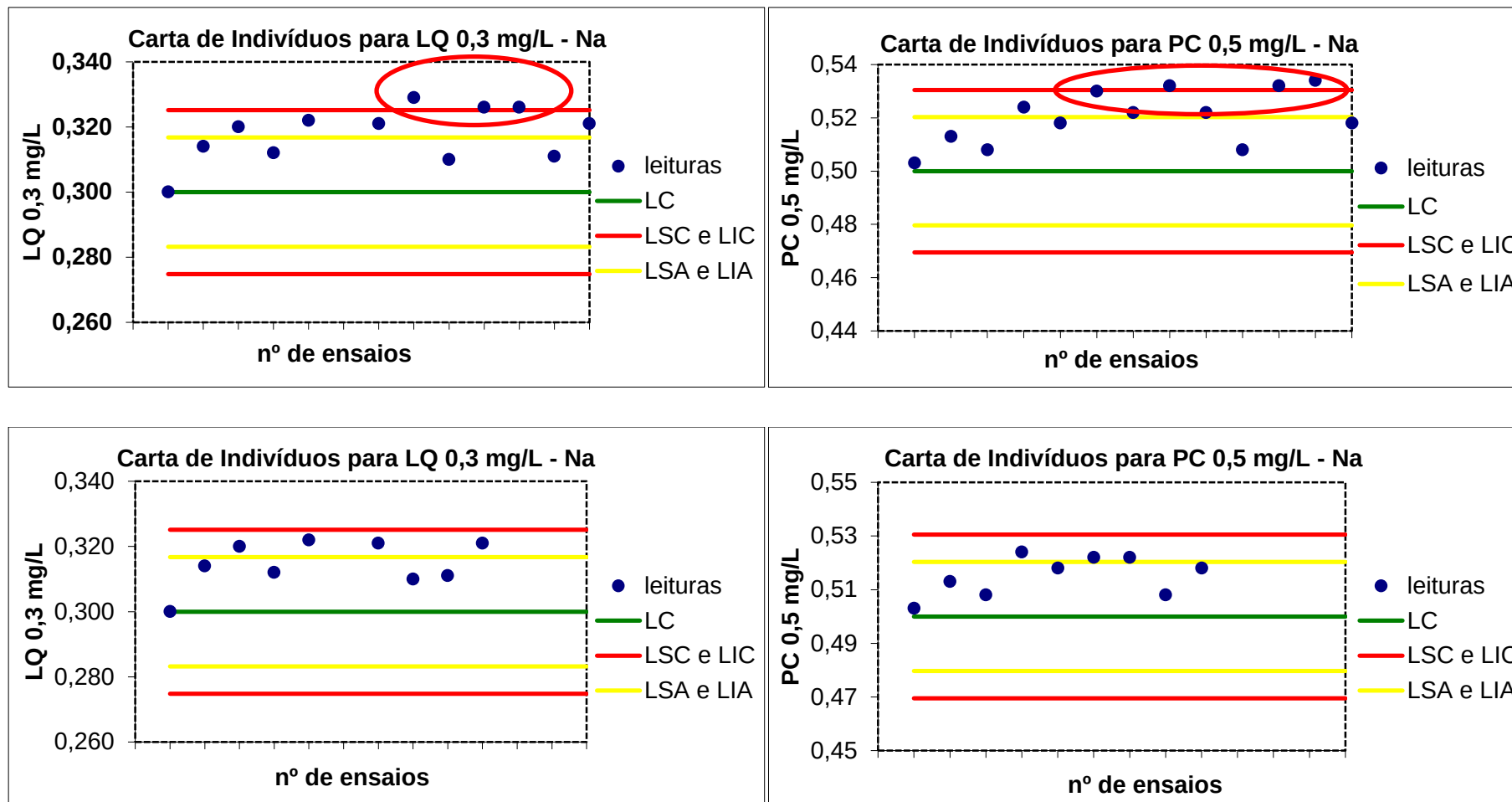


Figura 84. Carta de Controlo de qualidade de médias ou Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controle. Recalculando novos limites para as Cartas de Controlo de qualidade de médias ou Indivíduos para o limite de quantificação e para o padrão controle para o elemento Sódio. Processo sob controlo.

Após a análise das Cartas de Controlo de médias ou Indivíduos representadas na figura 84 note-se que os gráficos das cartas de Indivíduos para o limite de quantificação e para o padrão controlo têm pontos fora da LSC, o que implica fazer correções. As ações corretivas foram realizadas na mesma figura nos gráficos a baixo como se pode verificar, as Cartas de Controlo de Indivíduos estão agora sob controlo, ou seja, o processo está sob controlo. Os pontos críticos foram corrigidos.

6.9. Resultados obtidos na determinação de Níquel (Ni)

Nas figuras 85, 86 e 87 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Amplitude ou de Amplitude Móveis com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Níquel presente na matriz de efluentes gasosos pela EN. Estas cartas são $\bar{X}, R$. De ressaltar que o Controlo Estatístico de Processo (caso de variáveis) significa controlar um parâmetro estatístico de *posição* (a média) e um parâmetro de dispersão (a Amplitude R ou o desvio padrão s) (Pires, 2007).

A dimensão desta amostra é de 14 ensaios.

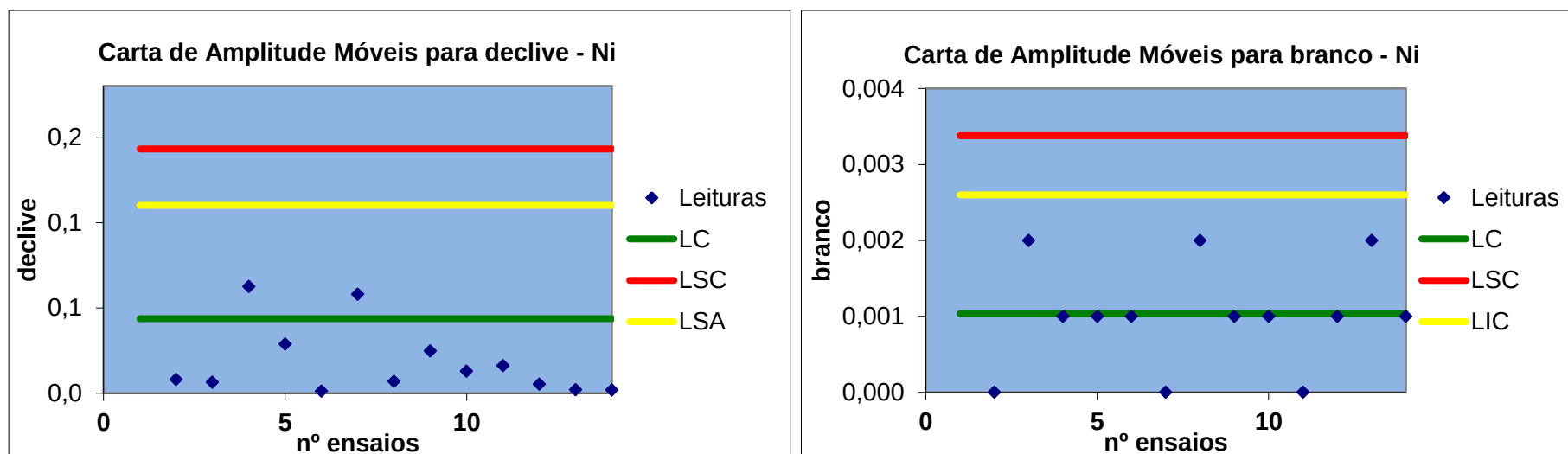


Figura 85. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagente Blank*”) do elemento Níquel.

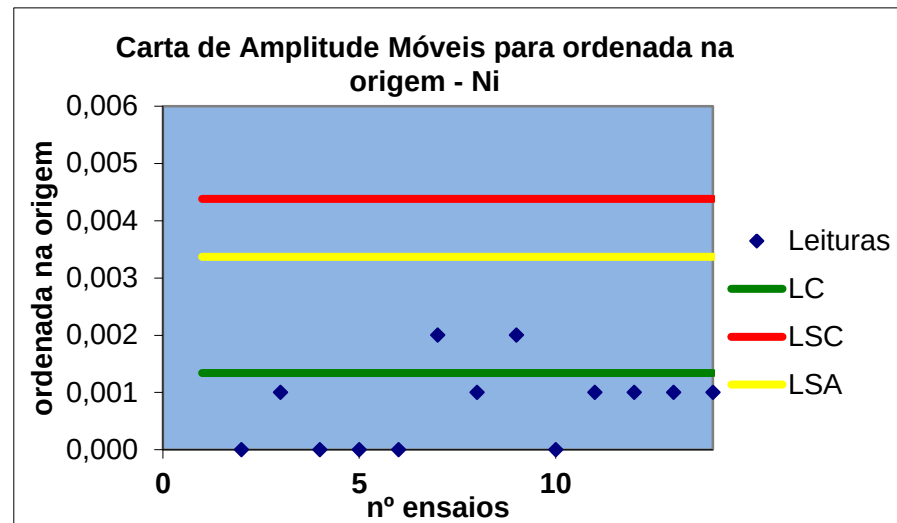


Figura 86. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem da reta de calibração para o elemento Níquel.

Após a análise das Cartas de Controlo de Amplitude Móveis representadas nas figuras 85 e 86 para o método de análise do Níquel verifica-se uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controlo, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada.

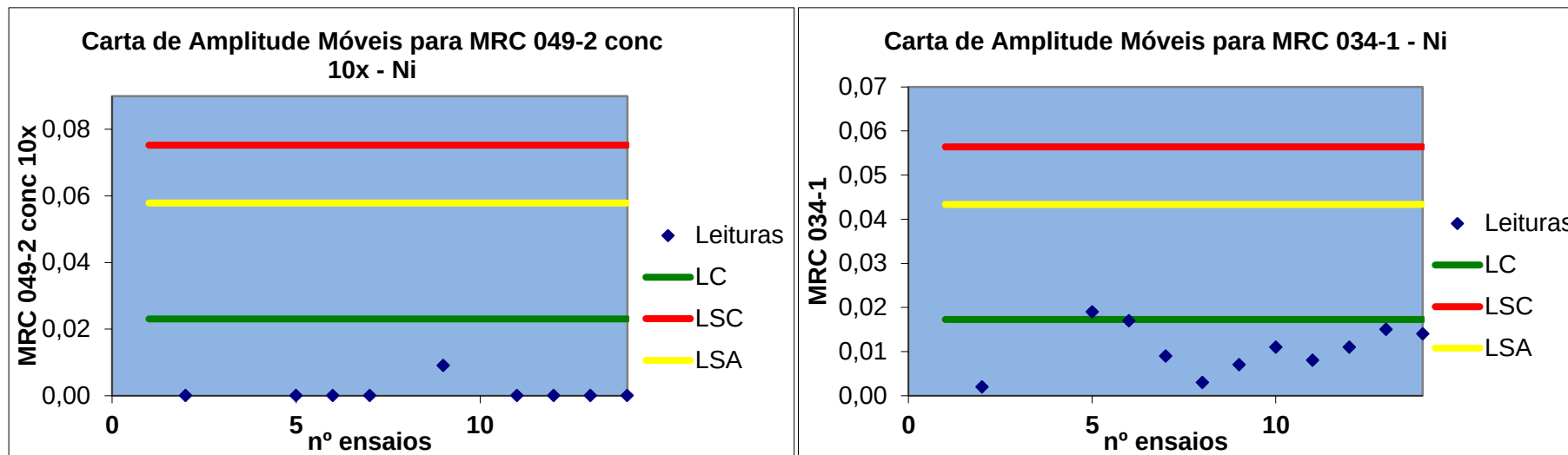


Figura 87. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando os padrões controlo QCI 049-3 ou MRC 049-3 e o QCI 034-1 ou MRC 034-1 para o elemento Níquel.

Após a análise das Cartas de Controlo de Amplitude Móveis representadas na figura 87 para o método de análise do níquel verifica-se uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controlo, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada. De referir que na figura 88, os gráficos das cartas de Amplitude móveis para o MRC 049-3 tem uma leitura próxima da linha de superior de controlo e outros sobrepõem a linha superior de aviso. O organismo responsável por esse material considera que quando uma ou mais leituras sobrepõem a linha de aviso superior e inferior, estas são consideradas incertezas. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

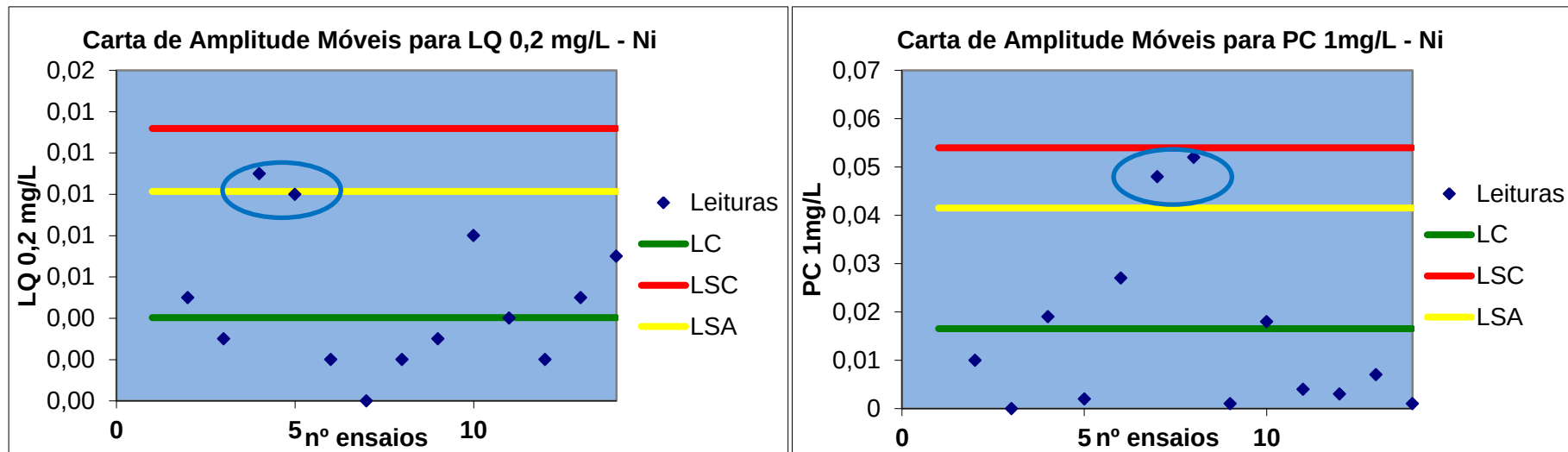


Figura 88. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo para o elemento Níquel.

Nas figuras 89, 90 e 91 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Níquel presente na matriz de efluentes gasosos pela EN.

A dimensão desta amostra é de 14 ensaios.

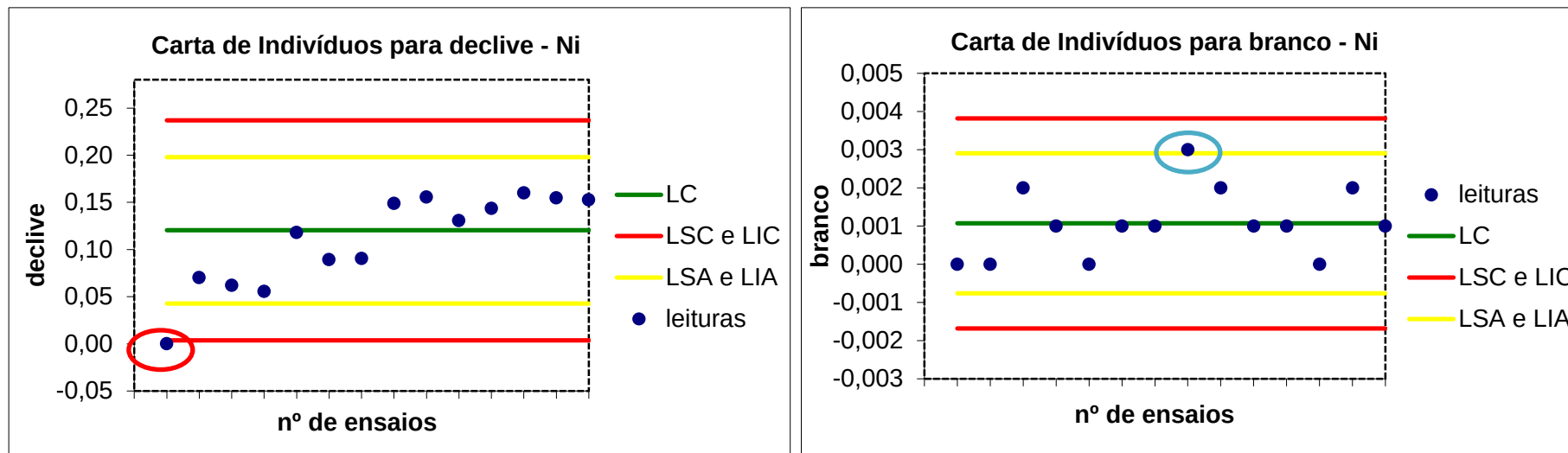


Figura 89. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da recta de calibração e o branco (“*Reagent Blank*”) para o elemento Níquel.

Após a análise da Carta de Controlo de médias ou de Indivíduos como mostra a figura 89 verifica-se que os valores estão sob controlo para a carta de Indivíduos para branco, embora haja um ponto que sobrepõe o LSA, o que indica incertezas mas o processo está controlado. No caso da carta de Indivíduos para declive existe um ponto que sobrepõe o LIC. Terão que ser calculados novos limites para que todos os pontos estejam dentro da Carta de Controlo. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

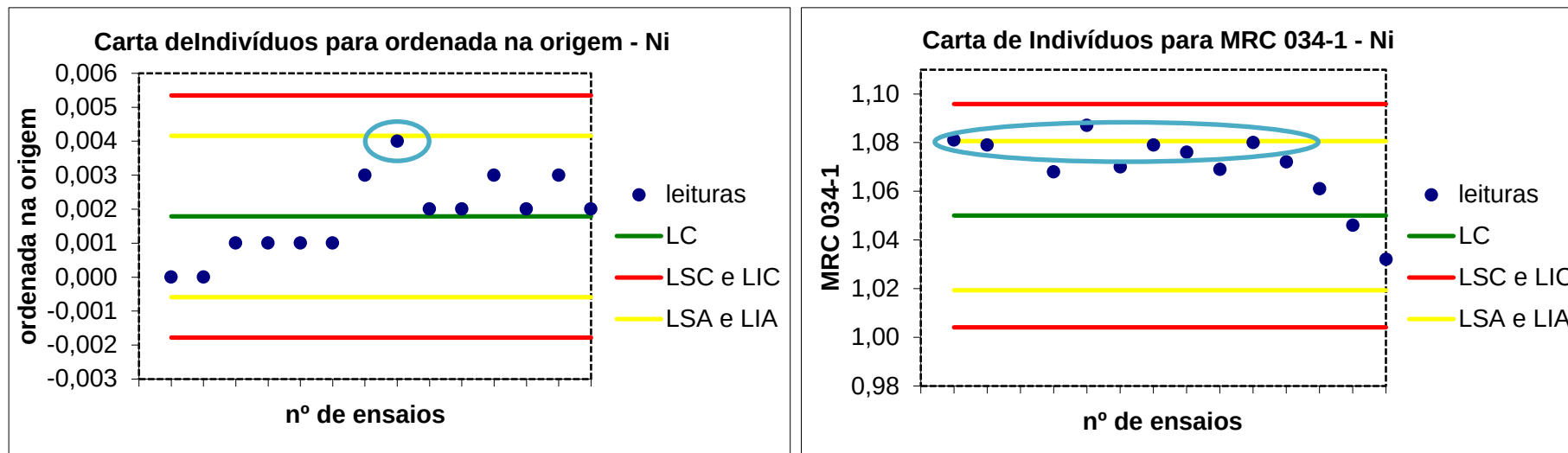


Figura 90. Carta de Controle de Indivíduos analisando a ordenada na origem da reta de calibração e o padrão controle QCI 034-1 ou MRC 034-1 para o elemento Níquel.

Note-se que na figura 90, o gráfico das cartas de médias ou de Indivíduos têm alguns pontos a sobrepor a LSA, o que indica algumas incertezas. Mas existe em todos os restantes pontos uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controlo, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada.

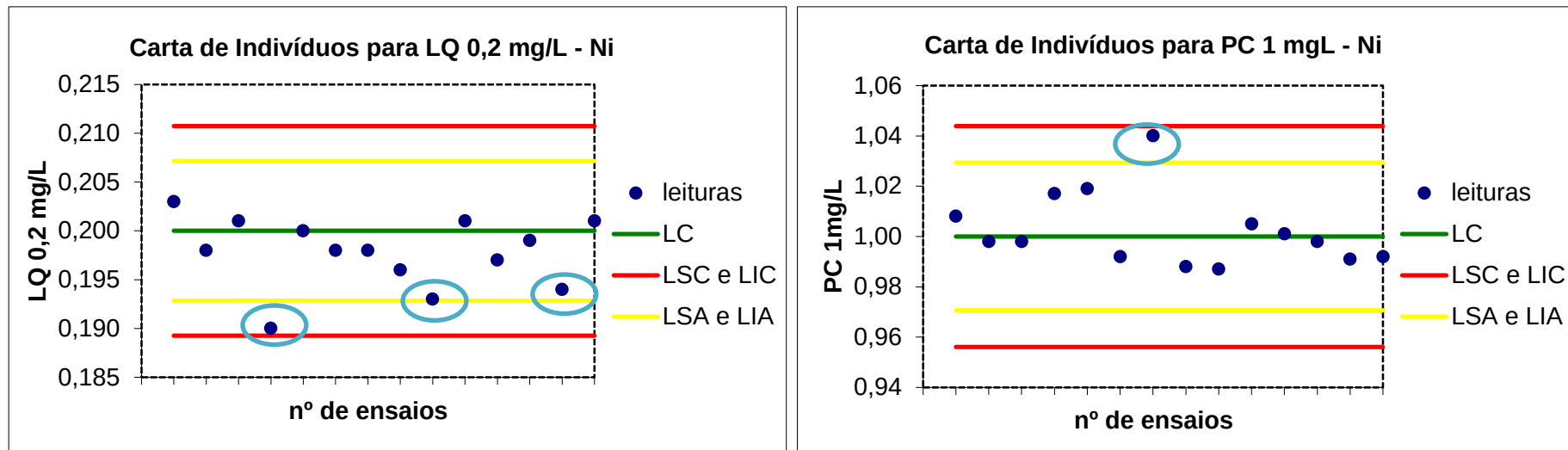


Figura 91. Carta de Controle de qualidade de médias ou Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e o padrão controle o elemento Sódio.

Após a análise das Cartas de Controle de médias ou Indivíduos representadas na figura 91 note-se que os gráficos das cartas de Indivíduos para o limite de quantificação e para o padrão controle têm pontos que sobrepõe o LSA, o que indica incertezas mas o processo está sob controle.

6.10. Resultados obtidos na determinação de Chumbo (Pb)

Nas figuras 92 e 93 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Amplitude ou de Amplitude Móveis com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Chumbo presente na matriz matérias-primas e efluentes gasosos pela EN. Estas cartas são $\bar{X}, R$. De ressaltar que o Controlo Estatístico de Processo (caso de variáveis) significa controlar um parâmetro estatístico de *posição* (a média) e um parâmetro de dispersão (a Amplitude R ou o desvio padrão s) (Pires, 2007).

A dimensão desta amostra é de 21 ensaios.

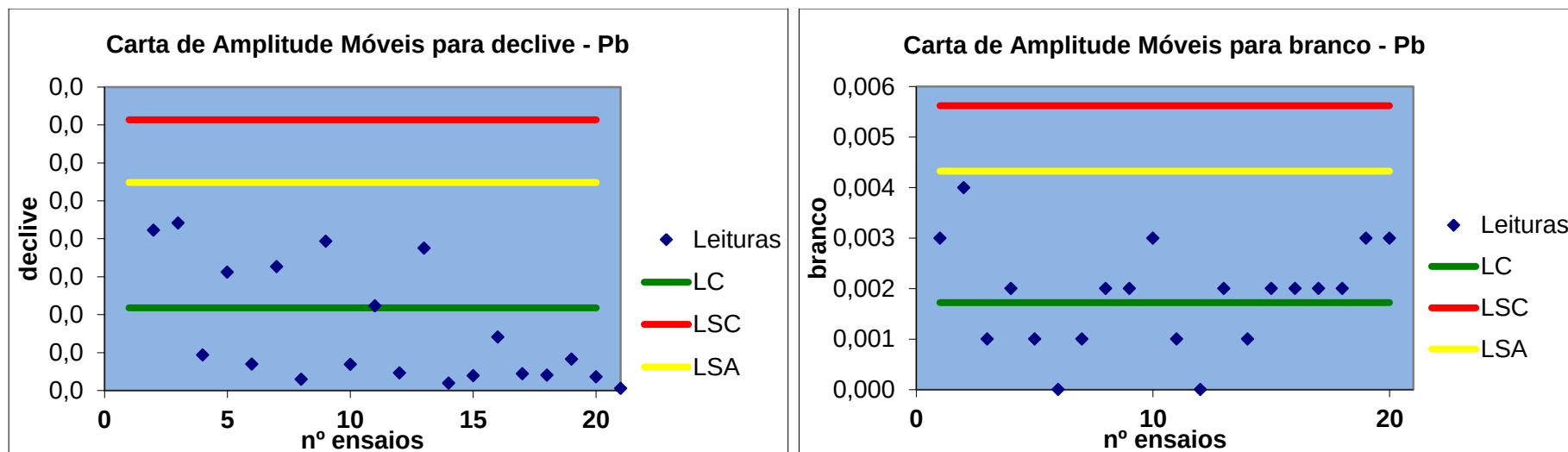


Figura 92. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagent Blank*”) do elemento Chumbo.

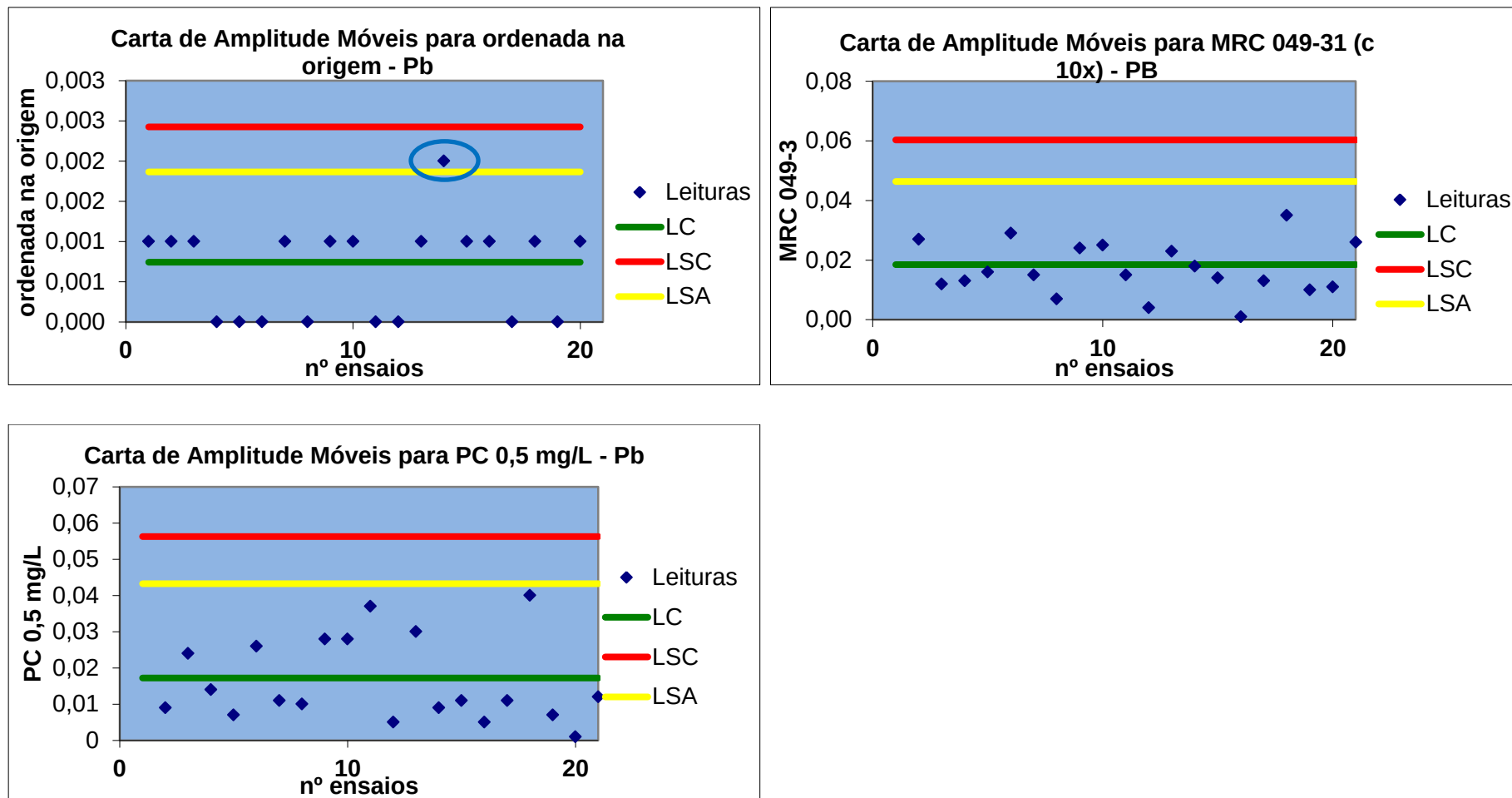


Figura 93. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem para a reta de calibração, o QCI 049-1 (c 10x) ou MRC 049-1 (c 10x) e o padrão controlo para o elemento Chumbo.

Após a análise das Cartas de Controle de Amplitude Móveis representadas nas figuras 92 e 93 para o método de análise do chumbo verifica-se uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controle, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada. De referir que na figura 93, o gráfico da carta de Amplitude móvel para a ordenada na origem tem uma leitura próxima da linha de superior de controlo, poderão ser consideradas incertezas mas o processo está controlado. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

Nas figuras 94, 95 e 96 estão representadas graficamente a Carta de Controle de qualidade de Indivíduos com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Chumbo presente na matriz de matérias-primas e efluentes gasosos pela EN.

A dimensão desta amostra é de 21 ensaios.

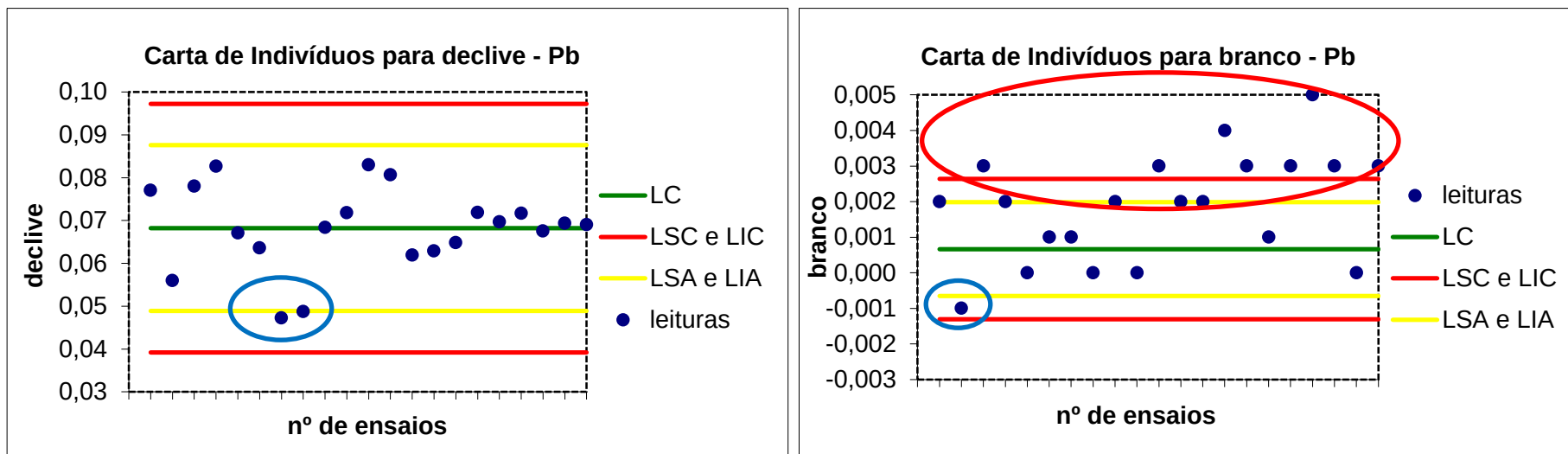


Figura 94. Carta de Controle de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“Reagent Blank”) para o elemento Chumbo.

Após a análise da Carta de Controle de médias ou de Indivíduos como mostra a figura 94 verifica-se que os valores estão sob controle para a carta de Indivíduos para declive mas na carta de Indivíduos para branco existem pontos fora do LSC, o que indica que será necessário calcular novamente os limite para que todos os pontos estejam dentro da Carta de Controle. Note-se que nesta figura há alguns pontos que sobrepõem o LSA e LIA, isto significa que poderão existir incertezas. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

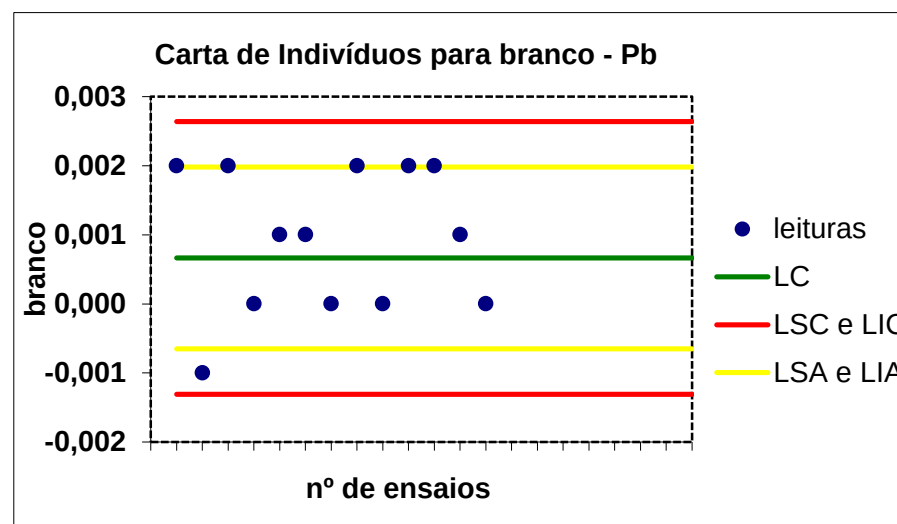


Figura 95. Carta de Controle de Indivíduos recalculando novos limites para as Cartas de Controle de qualidade de médias ou Indivíduos para o branco do elemento Chumbo. Processo sob controle.

Note-se que na figura 95, o gráfico das cartas de médias ou de Indivíduos têm alguns pontos a sobrepôr a LSA e LIA, o que indica algumas incertezas. Mas existe em todos os restantes pontos uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controle, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada.

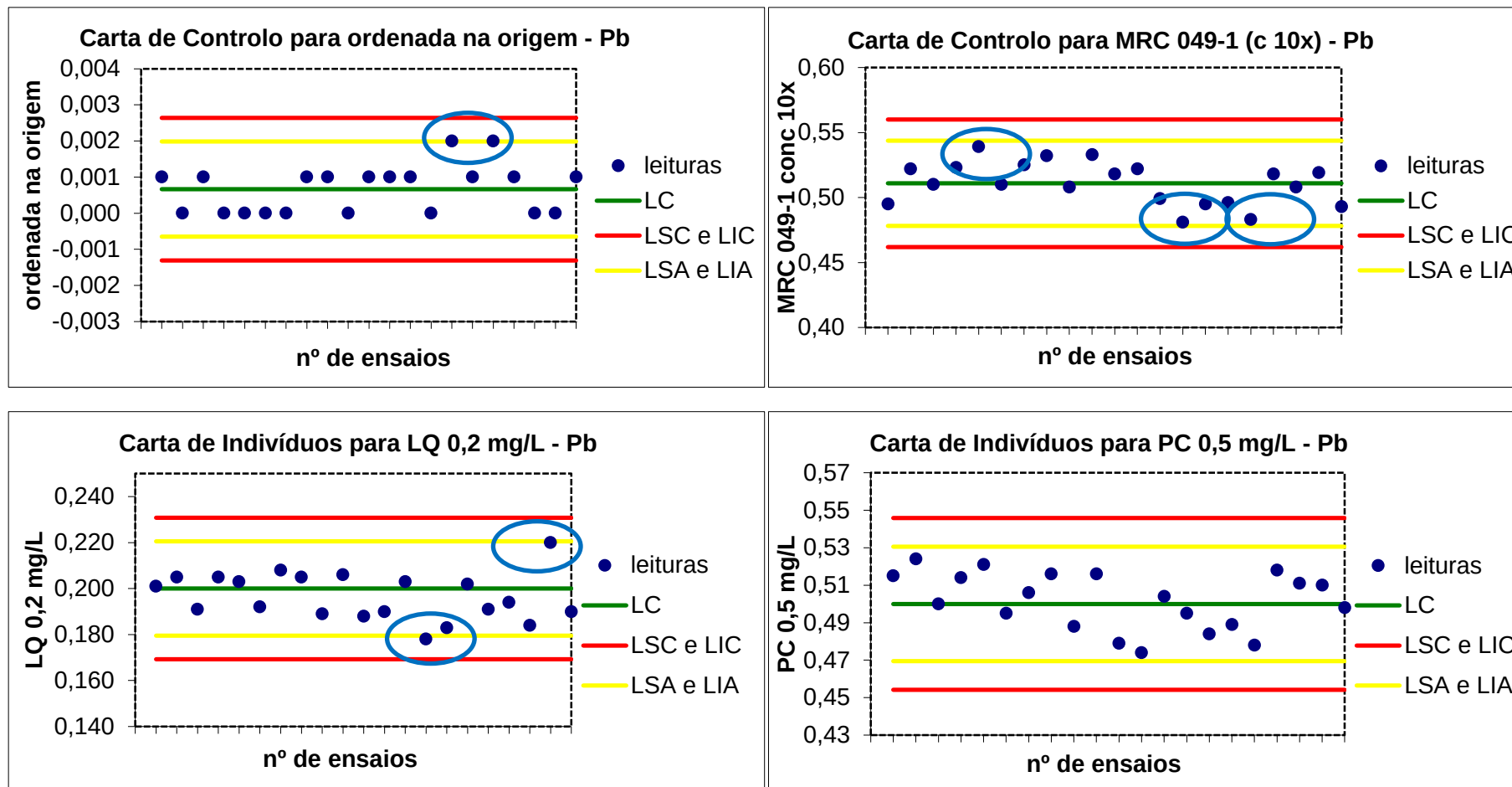


Figura 96. Carta de Controlo de qualidade de médias ou Indivíduos analisando a ordenada na origem para a reta de calibração, o QCI 049-1 (c 10x), o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo o elemento Chumbo.

Após a análise das Cartas de Controlo de médias ou Indivíduos representadas na figura 96 note-se que os gráficos das cartas de Indivíduos para o limite de quantificação e para o padrão controlo têm pontos que sobrepõe o LSA e LIA, o que indica incertezas mas existe em todos os restantes pontos uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controlo, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada.

6.11. Resultados obtidos na determinação de Zinco (Zn)

Nas figuras 97, 98 e 99 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Amplitude ou de Amplitude Móveis com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Zinco presente na matriz matérias-primas, efluentes gasosos pela EN e efluentes gasosos pela EPA. Estas cartas são $\bar{X}, R$. De ressaltar que o Controlo Estatístico de Processo (caso de variáveis) significa controlar um parâmetro estatístico de *posição* (a média) e um parâmetro de dispersão (a Amplitude R ou o desvio padrão s) (Pires, 2007).

A dimensão desta amostra é de 15 ensaios.

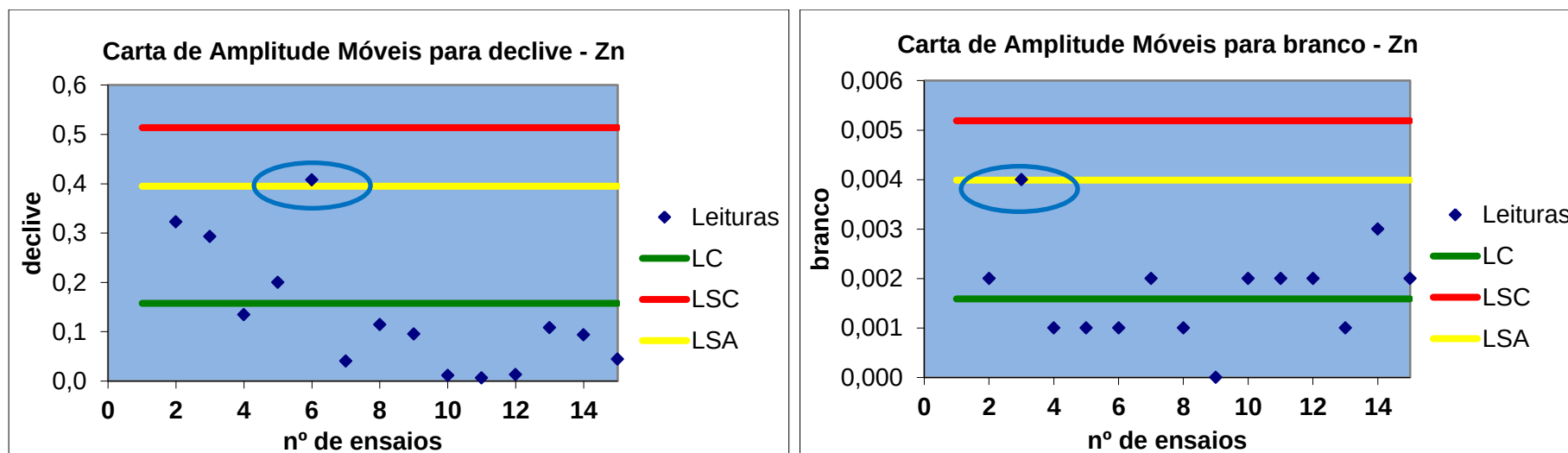


Figura 97. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“Reagent Blank”) do elemento Zinco.

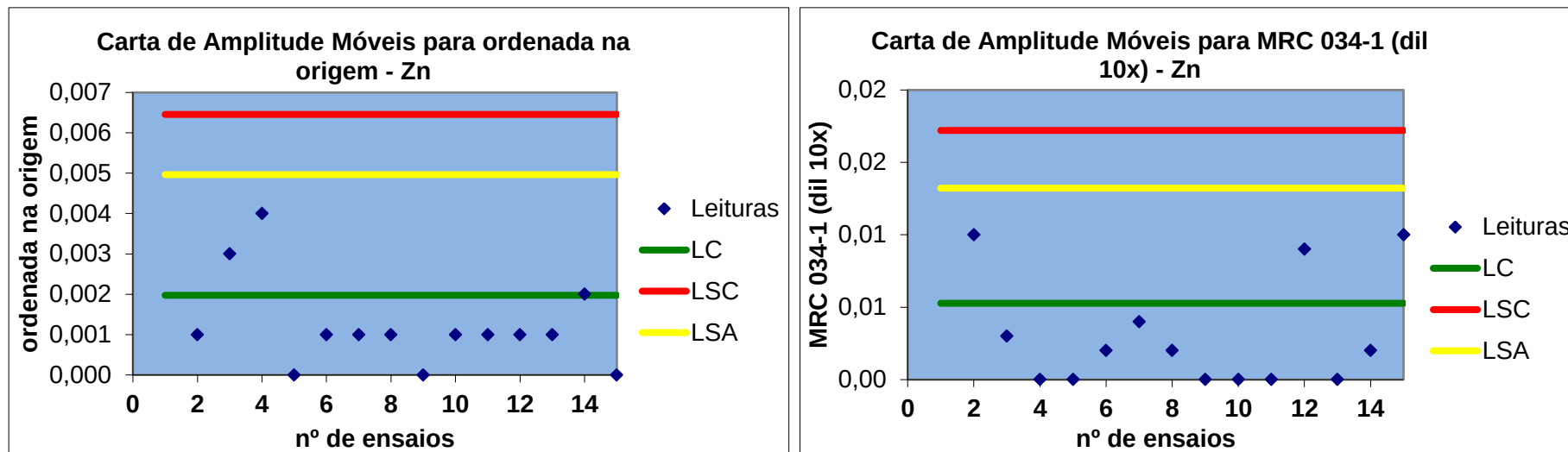


Figura 98. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem para a reta de calibração e o padrão controlo QCI 034-1 (dil 10x) ou MRC 034-1 (dil 10x) para o elemento Chumbo.

Após a análise das Cartas de Controlo de Amplitude Móveis representadas nas figuras 97 e 98 para o método de análise do chumbo verifica-se uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controlo, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada. De referir que na figura 99 existem pontos na LSA, poderão ser consideradas incertezas mas o processo está controlado. Note-se que na figura 99 há dois pontos que estão fora da Carta de Controlo o que implica um novo cálculo de limites. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

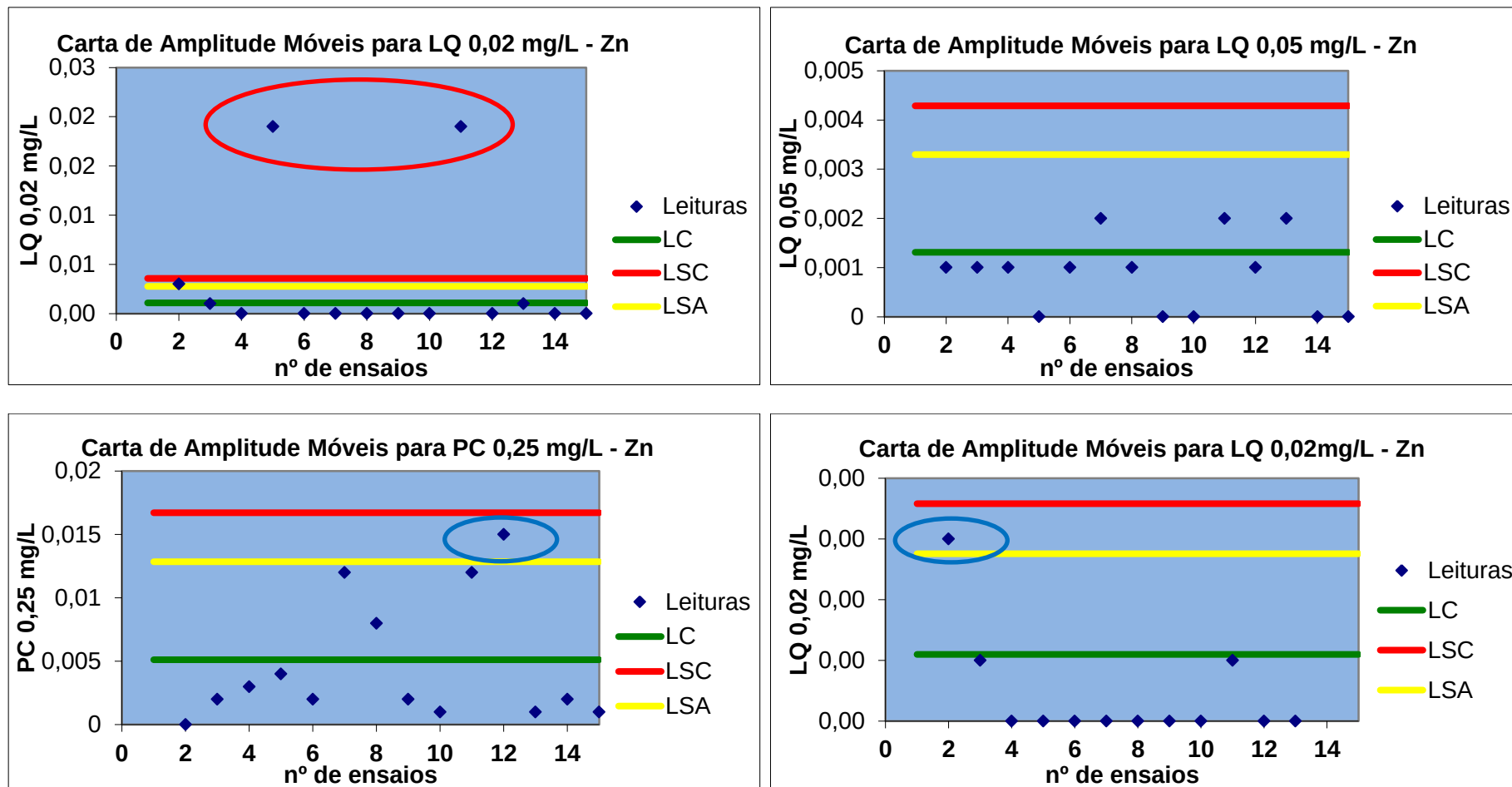


Figura 99. Carta de Controle de qualidade de Amplitude Móveis analisando os limites de quantificação (LQ) e o padrão controle para o elemento Chumbo. Note-se que o último gráfico é a correção dos limites da carta de Amplitude Móveis para o LQ 0,02 mg/L do elemento Zinco. Processo sob controle.

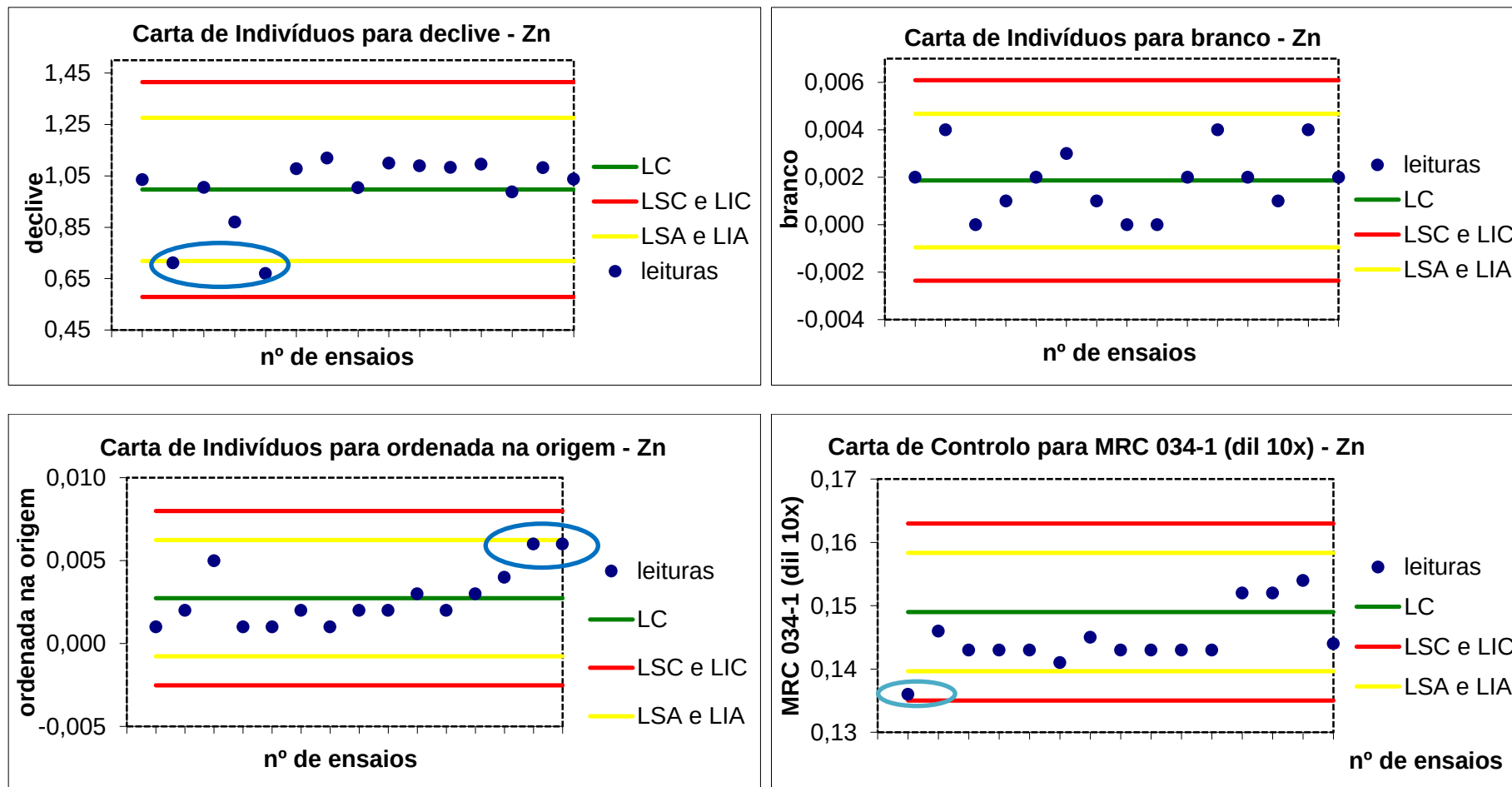


Figura 100. Carta de Controlo de qualidade de Indivíduos analisando o declive da recta de calibração, o branco (“*Reagent Blank*”), a ordenada na origem da recta de calibração e o padrão controlo QCI 034-1 (dil 10x) ou MRC 034-1 (dil 10x) para o elemento Zinco.

Nas figuras 100 e 101 estão representadas graficamente a Carta de Controle de qualidade de Indivíduos com padrão controle para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Chumbo presente na matriz de matérias-primas e efluentes gasosos pela EN.

A dimensão desta amostra é de 15 ensaios.

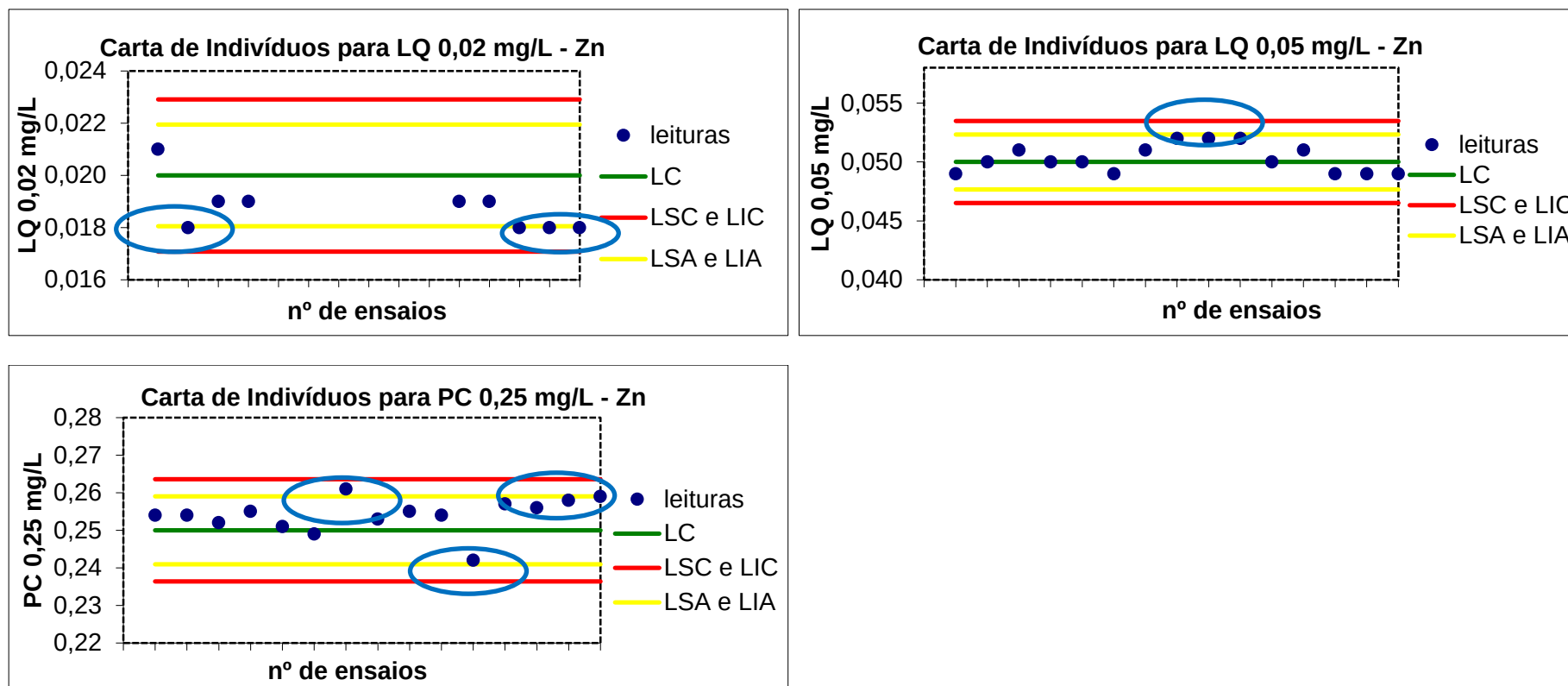


Figura 101. Carta de Controle de qualidade de médias ou Indivíduos analisando os limites de quantificação (LQ) e o padrão controle o elemento Zinco.

Após a análise da Carta de Controlo de Médias ou de Indivíduos como mostra a figura 100 e 101 verifica-se que os valores estão sob controlo. Note-se que em todas as cartas há pontos que sobrepõem os LSA e LIA, isto significa que poderão existir incertezas mas existe em todos os restantes pontos uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controlo, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada

Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama com queimador de fluxo laminar com oxidante e combustível ar/acetileno, respetivamente.

6.12. Resultados obtidos na determinação de Mercúrio (Hg)

Nas figuras 102, 103 e 104 estão representadas graficamente a Carta de Controlo de qualidade de Amplitude ou de Amplitude Móveis com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Mercúrio presente na matriz matérias-primas (Lixiviação) e efluentes gasosos pela EPA. Estas cartas são $\bar{X}, R$. De ressaltar que o Controlo Estatístico de Processo (caso de variáveis) significa controlar um parâmetro estatístico de *posição* (a média) e um parâmetro de dispersão (a Amplitude R ou o desvio padrão s) (Pires, 2007).

A dimensão desta amostra é de 21 ensaios.

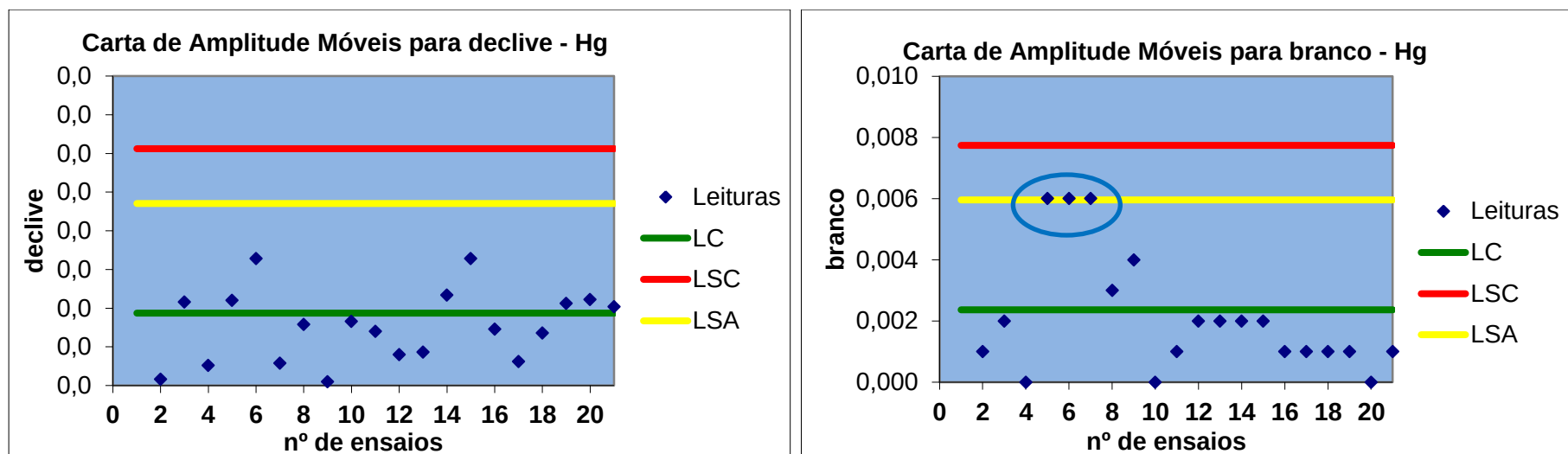


Figura 102. Cartas de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagent Blank*”) do elemento Mercúrio.

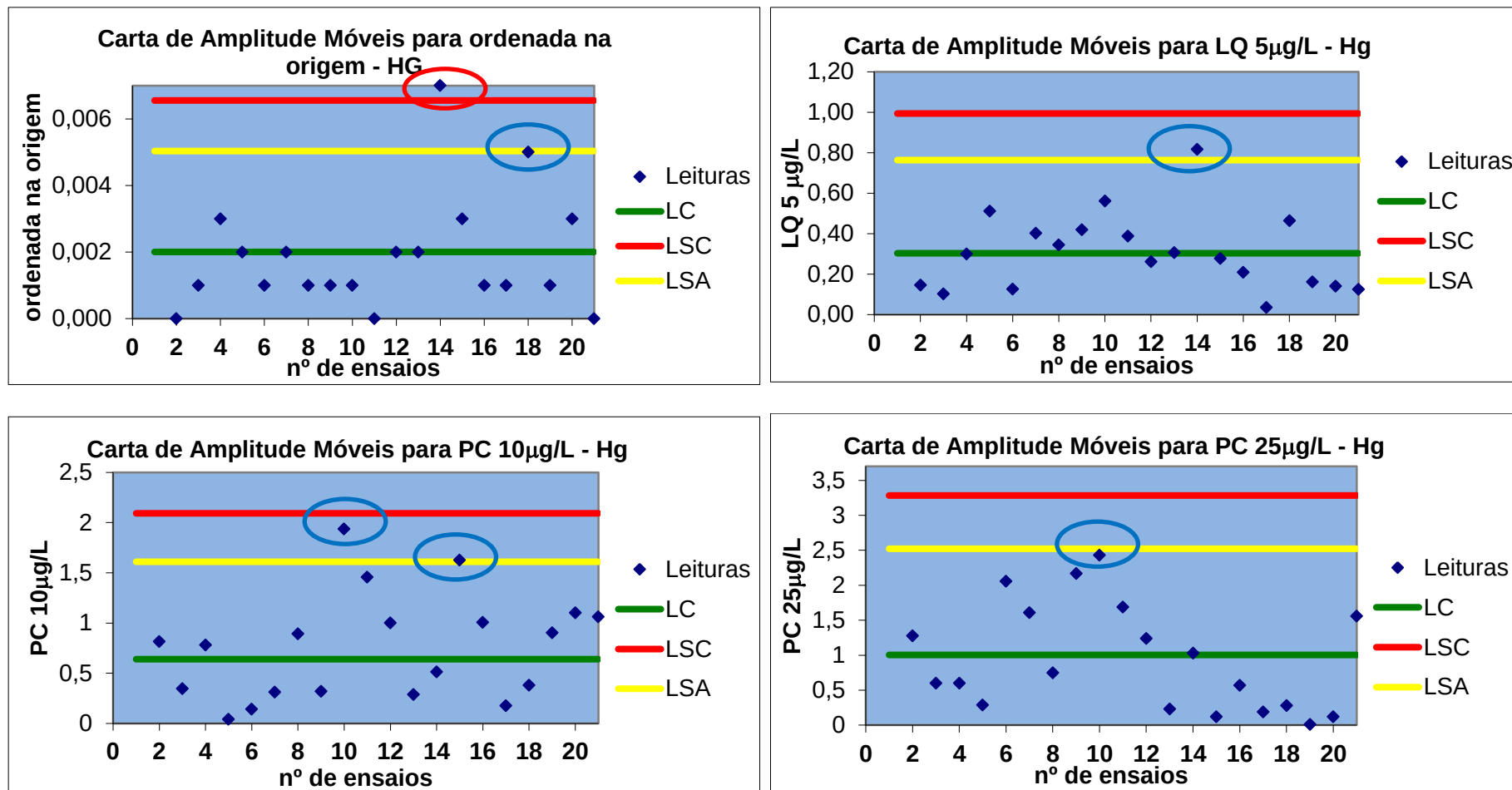


Figura 103. Carta de Controlo de qualidade de Amplitude Móveis analisando a ordenada na origem para a reta de calibração, o limite de quantificação (LQ) e o padrão controlo médio e alto, 10 e 25 µg/L, respetivamente, para o elemento Mercúrio.

Após a análise das Cartas de Controle de Amplitude Móveis representadas nas figuras 102 e 103 para o método de análise do mercúrio verifica-se uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controle, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada. Mas existem pontos no LSA, estes poderão ser consideradas incertezas. Note-se que na figura 103 na carta de Amplitude Móveis para a ordenada na origem para a reta de calibração há um ponto fora da Carta de Controle o que implica um novo cálculo de limites. Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Gerador de Hidretos.

Nas figuras 104 e 105 estão representadas graficamente a Carta de Controle de qualidade de Indivíduos com padrão controlo para parâmetros desconhecidos e conhecidos referentes ao elemento Mercúrio presente na matriz de matérias-primas e efluentes gasosos pela EPA.

A dimensão desta amostra é de 21 ensaios.

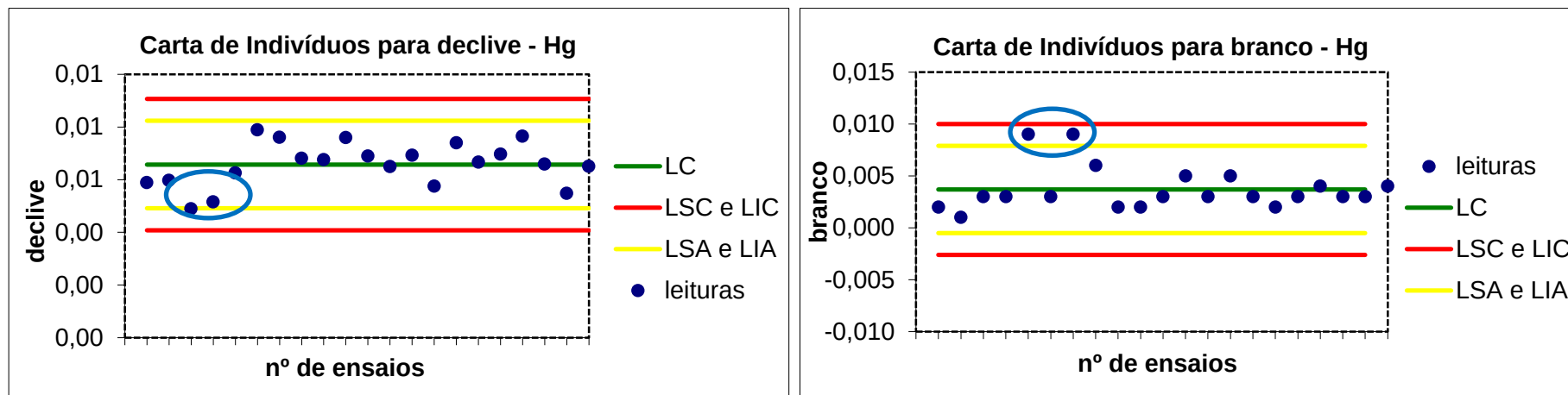


Figura 104. Carta de Controle de qualidade de Indivíduos analisando o declive da reta de calibração e o branco (“*Reagent Blank*”) para o elemento Mercúrio.

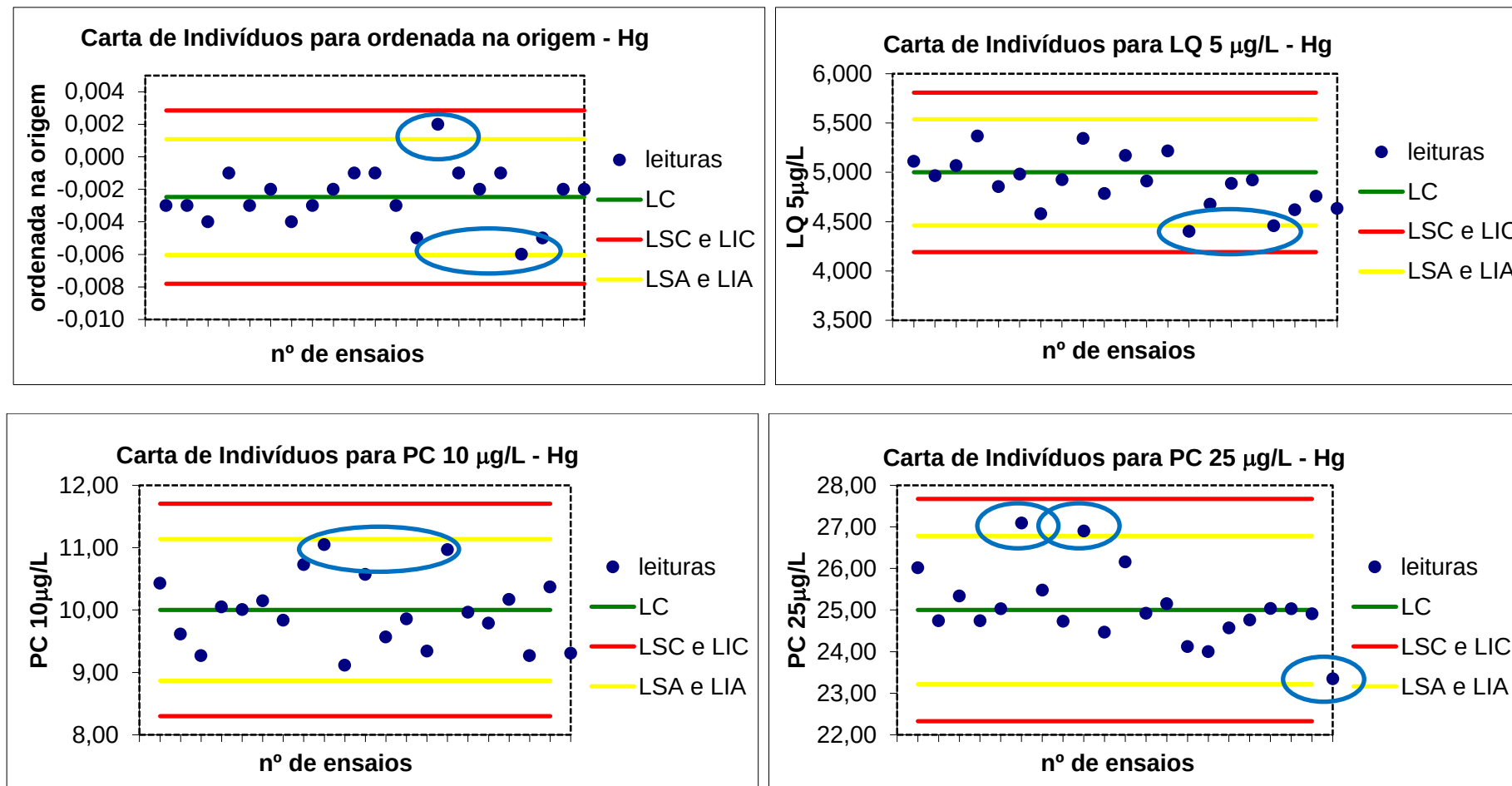


Figura 105. Carta de Controle de qualidade de médias ou Indivíduos analisando o limite de quantificação (LQ) e os padrões controlo médio e alto, 10 e 25 µg/L, respetivamente, para o elemento Mercúrio.

Após a análise da Carta de Controlo de médias ou de Indivíduos como mostra a figura 104 e 105 verifica-se que os valores estão sob controlo. Note-se que em todas as cartas há pontos que sobrepõem os LSA e LIA, isto significa que poderão existir incertezas mas existe em todos os restantes pontos uma tendência evidente, ou seja, os valores estão sob controlo, o que indica uma situação favorável, estamos perante uma situação controlada

Este ensaio foi realizado por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Gerador de Hidretos.

Os elementos de bário, cálcio, cobalto, lítio, manganês e estanho não tinham uma amostra significativa para o cálculo das Cartas de Controlo, embora tenham sido realizados ensaios com estes elementos durante o período de estágio.

7.CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A relevância deste trabalho reside na capacidade de responder adequadamente à lei em vigor (normas, legislação) nas empresas, relativamente aos produtos cerâmicos, vidros fabricados (no que se refere à libertação de substâncias para a água) e em emissões gasosas. Assim, o objetivo primordial foi estudar e validar dois métodos de análise, com o auxílio de Espectrofotómetro de Absorção Atômica por Chama e Espectrofotómetro de Absorção Atômica por Gerador de Hidretos apresentando as vantagens destes dois métodos face a outros menos eficientes para a análise dos elementos químicos presentes em cada matriz (efluentes gasosos, efluentes líquidos, águas de processo, solos, resíduos, eluatos, vidros, matérias-primas e produtos cerâmicos) em estudo na Indústria da cerâmica, do vidro, entre outras.

Considerando os princípios em que se baseia este trabalho foram tidos em conta alguns documentos normativos específicos aos métodos a adoptar. O trabalho teve como base a NP EN ISO/IEC 17025, a EPA Método 29 (*“Method 29 - Determination Of Metals Emissions From Stationary Sources”*), EN 14385 (*“Stationary source emissions – Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti and V”*), EN 13211 (*“Air Quality. Stationary Source Emissions. Manual Method Of Determination Of The Concentration Of Total Mercury”*), Guia RELACRE nº3, Guia RELACRE nº9 e Regulamentos Internos (baseados na norma acima descrita) pelo LAM.

Foi estudado os vários parâmetros para cada elemento na validação dos métodos bem como o estudo do equipamento e software/programa utilizados, o Espectrofotómetro de Absorção Atômica por Chama e por Gerador de Hidretos e o *AAAnalyst 300*, respetivamente. Este trabalho revelou, que as condições de operação dos equipamentos são um fator muito importante para que se trabalhe nas condições ideais, havendo sempre um compromisso entre custos de manutenção do equipamento, tempo de análise e qualidade de resultados.

Após o estudo de alguns parâmetros do equipamento, validou-se os métodos analíticos estudados, tendo em conta os documentos em cima já referenciados. Foram determinados parâmetros como verificação e análise dos limites analíticos, coeficiente de variação, sensibilidade, exatidão, precisão em materiais de referência e cartas de

controle. Todas as determinações e ensaios realizados demonstram que os métodos cumprem pelo menos os mínimos estipulados pela legislação já enunciada.

No que diz respeito à exatidão analisou-se os materiais de referência certificados (MRC) e fez-se ensaios Interlaboratoriais (E.I) indispensáveis para a acreditação do ensaio. Analisando os resultados obtidos nos materiais de referência de forma individual, estes podem ser encarados como bastante bons, considerando todos os elementos em estudo. A avaliação da aceitação dos ensaios Interlaboratoriais, *Z-Score* é bastante coerente. Foi também calculado o erro relativo para cada elemento (ver *Anexo IV – Tabelas 1-12*).

Existem sempre erros sistemáticos mas tomando consciência de que não são significativos e que devido à variabilidade de cada elemento, como por exemplo o Manganês, é um problema a melhorar. Os métodos de análise para diversas matrizes estão validados para o alumínio, boro, bário, cálcio, cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, potássio, lítio, magnésio, manganês, sódio, níquel, chumbo, estanho, titânio, vanádio, zinco, zircônio e mercúrio, tendo por base os materiais de referência, os ensaios Interlaboratoriais e cartas de controle.

Algumas das diferentes matrizes que foram analisadas, tais como, efluentes gasosos, efluentes líquidos, águas de processo, solos, resíduos, eluatos, vidros, matérias-primas e produtos cerâmicos, pelos métodos validados e em condições adequadas de operação do equipamento apresentaram concentrações acima do estipulado pela legislação. Os resultados dos elementos que apresentam concentrações acima do limite estipulado pela lei podem ser justificados, em alguns casos, por contaminações provenientes da amostra recolhida ou condições de armazenamento da amostra.

O laboratório de análises de materiais tem capacidade para efetuar análises quantitativas em todas as matrizes anteriormente enunciadas, relativamente aos elementos em estudo. O tempo que demora a realização destas análises é, dependendo do equipamento, operador, etc, sensivelmente rápido, com bons limites de deteção, mas podem ser consideradas dispendiosas.

A terminar, é de elevada importância a constante monitorização dos sistemas e a utilização de técnicas estatísticas. Estas são de grande importância pois permitem a rápida identificação de irregularidades e, se necessário, intervenções ou ações corretivas,

reduzindo deste modo os custos e mantendo os sistemas a funcionar mais próximo dos valores óptimos de produção.

Em conclusão, para cada método de ensaio há que definir o tipo de Carta de Controlo a elaborar, o MR a ser usado e a metodologia a seguir.

No futuro seria interessante fazer outros estudos de análise e implementação de métodos de elementos igualmente importantes na indústria da cerâmica e do vidro, como por exemplo o selénio, com o mesmo equipamento ou (dependendo da norma/legislação relativamente à restrição do teor (na ordem dos mg/L e ou $\mu g/L$) de um dado elemento a ser usado num determinado produto de cerâmica por exemplo) outro equipamento, o Espectrofotómetro de Absorção Atômica por Câmara de Grafite, dependendo da gama de trabalho. Este estudo poderá sublinhar os requisitos sobre a libertação de substâncias para a água, que poderão surgir num futuro próximo na comunidade europeia, permitindo evidenciar as substâncias a regular e os respetivos valores limite, pelo menos para os setores da cerâmica e vidro em análise, permitindo ter um espírito crítico perante os novos requisitos legais. Deste modo será importante para as empresas disporem de informação e ferramentas que lhes permite demonstrar as características ambientais dos produtos cerâmicos fabricados, no que se refere à libertação de substâncias para a água. Bem como em outras matrizes já referenciadas.

8.BIBLIOGRAFIA

- ALKEMADE, C.T. AND MILATZ, J.M.W. (1955). J.Opt. Soc. Am. Vol. 45, pp.583-584.
- ALKEMADE, C.T. AND MILATZ, J.M.W. (1955). Appl. Sci. Res., 4B, pp.289-299.
- AOAC & ISO & IUPAC. (1992). *“The International Harmonised Protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories”*. ISO/REMCO N.263, Geneva.
- ASTM D 3856-88 *“Guide for good Laboratory Practices in Laboratories engaged in Sampling and Analysis of Water”*.
- ASTM E 1329-90 *“Practice for verification and the use of Control Charts in spectrochemical Analysis”*.
- BARROS, J.S. AND TEIXEIRA, P. (2003). *“Validação de Métodos Analíticos”*. INETI – DEECA. Lisboa.
- CAMÕES, M.F.G.F.C. (2001). *“Quantificação Da Incerteza Nas Medições Analíticas”*. Guia EURACHEM, 2^a ed., pp.4-30.
- CHRISTIAN, G.D. (1994). *“Analytical Chemistry”*. John Wiley AND Sons, INC. 5th ed., pp.399-478.
- CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E.; ZEDS, A.D.E. (1999). *“Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”*. American Public Health Association. Washington, D.C., 20th ed.
- COIMBRA, J.M.S.C.D. (2007). *“Controlo de Qualidade Aplicado à Análise de Água de Consumo por ICP-MS*. Universidade de Aveiro. Departamento de Química. Aveiro, pp.23-32.
- DEAN, J.A. (1960). *Flame Photometry*. MC Graw-Hill. New York, pp.462-479.
- DEDINA, J. AND TSALEV, D.L. (1995). *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. Volume 6 de Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH.

- DIAS, J.J.C.T. (1986). *ESPECTROSCOPIA MOLECULAR Fundamentos, Métodos e Aplicações*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, pp.13-34.
- DIMITER, L. AND TSALEV, J.D. (1995). *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. John Wiley AND Sons LTD.
- DOCUMENTO DE TRABALHO – DT 21. (Janeiro de 2012). “*Manual de Acolhimento do Estagiário*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra, pp.4-11.
- DOCUMENTO DE TRABALHO – DT 311.507. “*Controlo de Qualidade*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.
- ECKSCHLAGER, K. (1969). “*Errors, Measurement and Results in Chemical Analysis*”. 115 Seiten, 17 Abb., 34 Tab. Van Nostrand Reinhold Company. London.
- ELLISON, S.L.R.; ROSSLEIN, M.; WILLIAMS, A. (2000). “*Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*”. EURACHEM/CITAC GUIDE CG4. 2th ed., pp.12-119.
- EN 4902. (August 2005). “*Ambient Air Quality – Standard Method For The Measurement Of Pb, Cd, As and Ni in the PM10 Fraction Of Suspended Particulate Matter*”. Environment Agency.
- EN 13211:2001. (August 2001). “*Air Quality. Stationary Source Emissions. Manual Method Of Determination Of The Concentration Of Total Mercury*”. European Standards. pp.1-12.
- EN 14385:2004. (January 2013). “*Stationary source emissions – Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti and V*”. Version 3.0. European Standards. pp.1-13.
- EPA 29. “*Method 29 - Determination Of Metals Emissions From Stationary Sources*”. Environmental Protection Agency. pp.1461-1530.
- EWING, G.W.; BLUCHER, E. (1972). *Métodos Instrumentais de Análise Química*. Volume I. Universidade de São Paulo. São Paulo, pp.40-173.

ETTLIN, M.E.; EUSÉBIO SILVA, M.L.P.; FREIRE, M.T.; LEITÃO, M.T.; REDINHA, S.; VASCONCELOS, J. (1996). *Espectrofotometria de Absorção Atômica*. Associação para a Inovação Tecnológica e Qualidade (AEMITEQ). Coimbra, pp.5-173.

EURACHEM Guide. (1998). *“The fitness for purpose of Analytical Methods”*. EURACHEM Guide. English Edition 1.0. UK, pp.4-40. (ISBN: 0-948926-12-0)

FICHA DE CÁLCULO - FC 311.507. (Janeiro de 2011). *“Gamas EAA”*. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

FICHA DE CÁLCULO - FC 311.700-1. (Janeiro de 2011). *“Teores Máximos de Impurezas”*. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

Guia RELACRE nº3. (1996). *“Validação De Resultados Em Laboratórios Químicos”*. RELACRE. Lisboa (ISBN: 972-96727-2-5), pp.3-32.

Guia RELACRE nº7. (1996). *“Ensaio Interlaboratoriais Em Química”*. RELACRE. Lisboa (ISBN: 972-96727-6-8), pp.9-11.

Guia RELACRE nº9. (1998). *“Alguns Exemplos de Cartas de Controlo Em Laboratórios De Análise Química”*. RELACRE. Lisboa (ISBN: 972-96727-8-4), pp.1-45.

GONÇALVES, M.L.S.S. (2001). *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*. Fundação Calouste Gulbekian. 4ª ed., Lisboa, pp.2-104.

GOTTLER, R.A AND PIWONI, M.D. (2005). *“Part 3000 – METALS, Standard Methods for the determination of water and wastewater”*.

HOLLER, F.J; NIEMAN, T.; SKOOG, D.A. (2002). *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª ed. pp.117-297.

HOLLER, F.J; SKOOG, D.A.; WEST, D.M. (1992). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Saunders College publishing. 7th ed., USA, pp.497-597.

INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE (IPQ). (2008). “*Vocabulário Internacional de Metrologia*”. Termos Fundamentais e Gerais. 3ª ed., Caparica, pp.13-74.

INSTITUTO PORTUGUÊS DE ACREDITAÇÃO (IPAQ). (2011). “*Guia Para Acreditação De Laboratórios Químicos*”. Instituto Português da Qualidade. Caparica, pp.7-12.

INSTRUÇÃO DE TRABALHO – IT 311.030. (Maio de 2007). “*Gerador de Hidretos (FIAS 100)*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

INSTRUÇÃO DE TRABALHO – IT 311.203. (Junho de 2007). “*Espectrofotómetro de Absorção Atômica (AAAnalyst 300)*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

ISO 5725-6 “*Accuracy of measurement methods and results – Use in practice of accuracy values*”

ISO 7870 “*Control charts – General guide and introduction*”

ISO 8258 (1991) “*Shewhart Control Charts*”

PERKIN-ELMER. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry* -0303-0152. Perkin-Elmer.

PERKIN-ELMER (1964). *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corp. Norwalk. pp.1-69

PINTA, M. avec la collaboration de BAUDIN, G.; BOURDON, R.; BURELLI, F.; CONDYLIS, A.; ECREMENT, F.; HOCQUAUX, H.; KOVACSIK, G.; KUHN, V.; LAPORTE, J.; NORMAND, J.; RIANDEY, C.; ROPERT, M.E.; ROUSSELET, F.; RYSER, S.; THUILLIER, F.; VOINOVITCH, I. (1979). *Spectrométrie d’Absorption Atomique*. TOME I. MASSON S.A. 2ª ed., PARIS.

PIRES, A.R. (2007). *Qualidade Sistemas de Gestão da Qualidades*. Edições Sílabo 3ª ed., Lisboa, pp.410-541.

PROCEDIMENTO COMPLEMENTAR – PC 311.052. (Março de 2009). “*Calibração de Espectrofotômetro de Absorção Atômica (AAAnalyst 300)*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra, pp.3-9.

PROCEDIMENTO COMPLEMENTAR – PC 311.054. (Janeiro de 2012). “*Implementação e Validação de Método por Espectrofotometria de Absorção Atômica*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra, pp.3-11.

PROCEDIMENTO COMPLEMENTAR – PC 311.507. (Maio de 2011). “*Controlo de Qualidade de Método por Espectrofotometria de Absorção Atômica*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra, pp.3-12.

PROCEDIMENTO COMPLEMENTAR – PC 311.507. “*Validação de Resultados Obtidos Por Espectrofotometria de Absorção Atômica*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

PROCEDIMENTO ESPECÍFICO – PE 311.507. (Junho de 2012). “*Determinação de Um Elemento em Solução, Por Espectrofotometria de Absorção Atômica*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra, pp.3-12.

PROCEDIMENTO ESPECÍFICO – PE 311.017. “*Solubilização de amostra para Análise Química: ataque ácido*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

PROCEDIMENTO ESPECÍFICO – PE 311.018. “*Solubilização de amostra para Análise Química: fusão alcalina*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

PROCEDIMENTO ESPECÍFICO – PE 311.019. “*Digestão Ácida de Sedimentos, Lamas e Solos*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

PROCEDIMENTO ESPECÍFICO – PE 311.020. “*Lixiviação de Amostra (EN 12457-4)*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

PROCEDIMENTO ESPECÍFICO – PE 311.022. “*Solubilização de Amostra Para Determinação de Hg: Ataque Ácido*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

PROCEDIMENTO ESPECÍFICO – PE 311.023. “*Solubilização de Amostras de Base Hidroxiapatítica*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

PROCEDIMENTO ESPECÍFICO – PE 311.380. “*Determinação de Chumbo e Cádmio, no extracto Acético*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

PROCEDIMENTO ESPECÍFICO – PE 311.381. “*Determinação de Solubilidade de Chumbo e Cádmio, em louça Cerâmica e Produtos de Vidro*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

PROCEDIMENTO ESPECÍFICO – PE 311.400. “*Determinação de Chumbo em Atmosferas Ocupacionais – NIOSH 7105*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

PROCEDIMENTO ESPECÍFICO – PE 311.401. “*Determinação de elementos em Atmosferas Ocupacionais – NIOSH 7300*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

PROCEDIMENTO ESPECÍFICO – PE 311.507. (Janeiro de 2011). “*Determinação de Um Elemento Em Solução Por Espectrofotometria De Absorção Atômica*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

PROCEDIMENTO ESPECÍFICO – PE 311.511. (Janeiro de 2011). “*Determinação de Mercúrio Por Espectrofotometria de absorção Atômica – Técnica De Vapor a Frio*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra, pp.3-7.

PROCEDIMENTO ESPECÍFICO – PE 311.555. “*Determinação de solubilidade de Chumbo e Cádmio (bordo de copos decorados exteriormente com vidro cerâmico)*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra.

PROCEDIMENTO ESPECÍFICO – PE 311.701. (Janeiro de 2011). “*Digestão Da Amostra Para Análise De Metais Pesados Em Emissões de Fontes Fixas (EPA 29)*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra, pp.3-8.

PROCEDIMENTO ESPECÍFICO – PE 311.800. (Junho de 2012). “*Determinação de As, Cd, Ni e Pb Por Espectrofotometria De Absorção Atômica (EN 14902)*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra, pp.3-10.

PROCEDIMENTO QUALIDADE – PQ 310.023. (Abril de 2006). “*Procedimento Interno para a Elaboração/Utilização de Cartas de Controlo (para métodos de ensaio)*”. Regulamento Interno. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro. Laboratório de Análises de Materiais. Coimbra, pp.3-12.

REDINHA, J.S.; VASCONCELOS, M.T.; LEITÃO, M.L.P.; EUSÉBIO, M.E.S.; ETTLIN, D.; FREIRE, M.T. (1996). *Espectrofotometria de Absorção Atômica*. AEMITEQ, Coimbra, pp.5.

RIBEIRO, C.M.C.M. (2005). *Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal): contribuição para a reconstituição paleoambiental da região*. Universidade do Minho. Departamento de Ciências da Terra. pp.67-109.

ROBINSON, J.W. (1996). *Atomic Spectroscopy*. Edition Taylor & Francis. 2th ed.

SANTOS, N. (2010). “*Gestão Da Qualidade*”. Departamento de Engenharia do Ambiente e Biológica. Instituto Politécnico de Tomar. Tomar, pp.1-8.

SHELTON, J. P.; WALSH, A. (1954). *Handbook of Thir Exhibition of Institute of Physics*. Melbourne, pp.42.

SLAVIN, W. (1968). - *Atomic Absorption Spectroscopy*. Interscience Publishers.

SPERLING, M.; WELZ, B. (1999). *Atomic Absorption Spectrometry*. WILEY-VCH Verlag GmbH. D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany), pp.149-703.

TEIXEIRA, P.; BARROS, J. S. (Maio de 2003). “*Validação de Métodos Analíticos*”. INETI – DEECA.

WALSH, A. (1953). *Spectrochemical Analysis*. Commonwealth Sci. and Ind. Res Organization, Australian Off. Journ of Patent, Trade-marks and Designs, 16, 586(23,041/53)Nov. 17.

WALSH, A. AND SHELTON, J.P. (1954). *Handbook of Thir Exhibition of Institute of Physics*. Melbourne, pp.42.

Anexos

Anexo I – Documento de Trabalho para o Controlo de Qualidade – DT 311.507

- Gama de Trabalho para a reta de calibração (declive e ordenada na origem) e MCR para os elementos em estudo por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama – Informação Confidencial



- Gama de Trabalho para Solução Check (mg/L), LQ (mg/L), PC (mg/L) e Branco para os elementos em estudo por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama (Continuação do documento anterior) – Informação Confidencial



- Gama de Trabalho para a reta de calibração (declive e ordenada na origem), MCR, Solução Check (mg/L), LQ (mg/L), PC (mg/L) e Branco para o elemento mercúrio (Hg) em estudo por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Gerador de Hidretos – Informação Confidencial



Anexo II – Procedimento Complementar para o Controle de Qualidade de Um Método Por Espectrofotometria de Absorção Atômica – PC 311.507

- Tabela 1 – Materiais de Referência Certificados Para Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama – Informação Confidencial



- Tabela 2 – Materiais de Referência Certificados para Espectrofotometria de Absorção Atômica por Gerador de Hidretos – Informação Confidencial



Anexo III – Procedimento Específico para a Determinação de Um Elemento em Solução, Por Espectrofotometria de Absorção Atômica – PE 311.507

- Tabela 1 e 2 – Soluções Padrão e Interferências – Informação Confidencial



- Continuação da Tabela 1 e 2 do Anexo III – Informação Confidencial



- Continuação da Tabela 1 e 2 do Anexo III – Informação Confidencial



- Continuação da Tabela 1 e 2 do Anexo III – Informação Confidencial



Anexo IV – Tabelas Complementares ao Cálculo das Cartas de Controlo para os Elementos em Estudo – Estatísticas Descritivas

- Tabela – 1: Tabela Complementar ao Cálculo das Cartas de Controlo para a Determinação do Alumínio - Estatísticas descritivas

	Data	Slope	Amplitude	Branco	Amplitude	Intercept	Amplitude
1	17.09.12	0,00740		0,000		0,0000	
2	02.10.12	0,00713	0,00027	0,000	0,00000	0,0000	0,00000
3	24.10.12	0,00680	0,00033	0,000	0,00000	0,0000	0,00000
4	07.11.12	0,00657	0,00023	0,000	0,00000	0,0000	0,00000
5	26.11.12	0,00542	0,00115	0,000	0,00000	0,0010	0,00100
6	26.11.12	0,00605	0,00063	0,001	0,00100	0,0020	0,00100
7	18.12.12	0,00740	0,00135	0,001	0,00000	0,0009	0,00110
8	24.01.13	0,00526	0,00214	0,000	0,00100	0,0010	0,00010
9	08.02.13	0,006	0,00074	0,000	0,00000	0,0010	0,00000
10	19.02.13	0,00673	0,00073	0,000	0,00000	0,0010	0,00000
11	27.02.13	0,00495	0,00178	0,000	0,00000	0,0000	0,00100
12	22.03.13	0,00540	0,00045	0,001	0,00100	0,0010	0,00100
13	17.04.13	0,00815	0,00275	-0,001	0,00200	0,0010	0,00000
14	23.04.13	0,00718	0,00097	0,000	0,00100	0,0010	0,00000

Média Aritmética	0,006	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000
Desvio padrão	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Dimensão da Amostra (n)	14	13	14	13	14	13
Coeficiente de Variação (CV(%))	14,932	74,740	374,166	143,049	86,012	127,883

	Data	QCI 034-1	Amplitude	LQ- 1mg/L	Amplitude	PC- 5mg/L	Amplitude
1	17.09.12	1,0680		1,072		5,111	
2	02.10.12	1,1390	0,071	1,113	0,041	5,143	0,032
3	24.10.12	1,0510	0,088	0,998	0,115	4,913	0,23
4	07.11.12	1,0430	0,008	0,975	0,023	4,987	0,074
5	26.11.12	1,1410	0,098	0,895	0,08	4,889	0,098
6	26.11.12	1,0800	0,061	0,871	0,024	5,198	0,309
7	18.12.12	1,0950	0,015	1,147	0,276	5,160	0,038
8	24.01.13	1,1150	0,020	0,937	0,21	5,243	0,083
9	08.02.13	1,0490	0,066	0,858	0,079	5,321	0,078
10	19.02.13	1,0750	0,026	0,985	0,127	5,015	0,306
11	27.02.13	1,161	0,086	1,115	0,13	5,191	0,176
12	22.03.13	1,1410	0,020	0,961	0,154	5,100	0,091
13	17.04.13	1,1340	0,007	0,996	0,035	5,134	0,034
14	23.04.13	1,1300	0,004	0,920	0,076	4,899	0,235

<i>Média Aritmética</i>	1,1016	0,0438	0,9888	0,1054	5,0931	0,1372
<i>Desvio padrão</i>	0,04036	0,03500	0,09266	0,07544	0,13391	0,10139
<i>Coeficiente de Variação (CV (%))</i>	3,6638	79,8237	9,3711	71,5868	2,6293	73,8820
<i>Dimensão da Amostra (n)</i>	14	13	14	13	14	13

	Data	R ²	Slope	Intercept	Reag. Blank	QCI034-1	LQ-1mg/L	PC-5mg/L
1	17.09.12	0,99992	0,00740	0,0000	0,000	1,0680	1,072	5,111
2	02.10.12	0,99996	0,00713	0,0000	0,000	1,1390	1,113	5,143
3	24.10.12	0,99990	0,00680	0,0000	0,000	1,0510	0,998	4,913
4	07.11.12	0,99983	0,00657	0,0000	0,000	1,0430	0,975	4,987
5	26.11.12	0,99923	0,00542	0,0010	0,000	1,1410	0,895	4,889
6	26.11.12	0,99864	0,00605	0,0020	0,001	1,0800	0,871	5,198
7	18.12.12	0,99940	0,00740	0,0009	0,001	1,0950	1,147	5,160
8	24.01.13	0,99950	0,00526	0,0010	0,000	1,1150	0,937	5,243
9	08.02.13	0,99932	0,006	0,0010	0,000	1,0490	0,858	5,321
10	19.02.13	0,99936	0,00673	0,0010	0,000	1,0750	0,985	5,015
11	27.02.13	0,99944	0,00495	0,0000	0,000	1,161	1,115	5,191
12	22.03.13	0,99908	0,00540	0,0010	0,001	1,1410	0,961	5,100
13	17.04.13	0,99931	0,00815	0,0010	-0,001	1,1340	0,996	5,134
14	23.04.13	0,99942	0,00718	0,0010	0,000	1,1300	0,920	4,899
	<i>Média Aritmética</i>	0,9995	0,0065	0,0007	0,0001	1,1016	0,9888	5,0931
	<i>Desvio padrão</i>	0,00036	0,00096	0,00061	0,00053	0,04036	0,09266	0,13391
	<i>Dimensão da Amostra (n)</i>	14	14	14	14	14	14	14
	<i>Coefficiente de Variação (CV (%))</i>					3,66	9,37	2,63
	<i>Erro (Er (%))</i>					-1,65	-1,12	1,86

- Tabela – 2: Tabela Complementar ao Cálculo das Cartas de Controle para a Determinação do Cádmio - Estatísticas descritivas

	Data	Slope	Amplitude	Branco	Amplitude	Intercept	Amplitude
1	26.09.12	0,73942		-0,001		0,002	
2	03.10.12	0,7725	0,03308	0,004	0,00500	0,002	0,00000
3	17.10.12	0,67865	0,09385	0,004	0,00000	0,002	0,00000
4	29.10.12	0,42336	0,25529	0,001	0,00300	0,003	0,00100
5	12.11.12	0,54429	0,12093	0,002	0,00100	0,001	0,00200
6	28.11.12	0,78747	0,24318	0,002	0,00000	0,002	0,00100
7	28.11.12	0,78607	0,00140	0,003	0,00100	0,002	0,00000
8	14.12.12	0,75616	0,02991	0,000	0,00300	0,001	0,00100
9	07.01.13	0,68816	0,06800	0,002	0,00200	0,001	0,00000
10	15.01.13	0,67445	0,01371	0,000	0,00200	0,001	0,00000
11	22.01.13	0,80766	0,13321	0,006	0,00600	0,002	0,00100
12	22.01.13	0,77629	0,03137	0,002	0,00400	0,001	0,00100
13	01.02.13	0,72399	0,05230	0,001	0,00100	0,002	0,00100
14	11.02.13	0,81605	0,09206	0,004	0,00300	0,001	0,00100
15	26.02.13	0,70295	0,11310	0,003	0,00100	0,000	0,00100
16	06.03.13	0,7789	0,07595	0,001	0,00200	0,001	0,00100
17	21.03.13	0,69877	0,08013	0,000	0,00100	0,002	0,00100
18	11.04.13	0,77323	0,07446	0,003	0,00300	0,002	0,00000

Média Aritmética	0,7182	0,0889	0,0021	0,0022	0,0016	0,0007
Desvio padrão	0,09825	0,07095	0,00180	0,00168	0,00070	0,00059
Coefficiente de variação (CV (%))	13,6795	79,7753	87,4597	75,0750	45,3081	83,2812
Dimensão da Amostra (n)	18	17	18	17	18	17

	Data	QCI049- 1	Amplitude	LQ- 0,02mg/L	Amplitude	PC- 0,2mg/L	Amplitude
1	26.09.12	0,040		0,017		0,192	
2	03.10.12	0,039	0,001	0,019	0,002	0,194	0,002
3	17.10.12	0,037	0,002	0,017	0,002	0,194	0
4	29.10.12	0,040	0,003	0,018	0,001	0,210	0,016
5	12.11.12	0,042	0,002	0,019	0,001	0,198	0,012
6	28.11.12	0,041	0,001	0,019	0	0,202	0,004
7	28.11.12	0,040	0,001	0,018	0,001	0,193	0,009
8	14.12.12	0,042	0,002	0,019	0,001	0,197	0,004
9	07.01.13	0,040	0,002	0,018	0,001	0,200	0,003
10	15.01.13	0,045	0,005	0,018	0	0,193	0,007
11	22.01.13	0,039	0,006	0,017	0,001	0,196	0,003
12	22.01.13	0,041	0,002	0,019	0,002	0,201	0,005
13	01.02.13	0,040	0,001	0,018	0,001	0,199	0,002
14	11.02.13	0,041	0,001	0,020	0,002	0,198	0,001
15	26.02.13	0,044	0,003	0,020	0	0,195	0,003
16	06.03.13	0,041	0,003	0,019	0,001	0,197	0,002
17	21.03.13	0,039	0,002	0,018	0,001	0,197	0
18	11.04.13	0,039	0,000	0,018	0	0,195	0,002

Média Arimética	0,0406	0,0022	0,0184	0,0010	0,1973	0,0044
Desvio padrão	0,00189	0,00151	0,00092	0,00071	0,00425	0,00433
Coeficiente de Variação (CV (%))	4,6495	69,3679	4,9837	70,7107	2,1562	98,1688
Dimensão da Amostra (n)	18	17	18	17	18	17

	Data	R ²	Slope	Intercept	Reag. Blank	QCI049- 1	LQ- 0,02mg/L	PC- 0,2mg/L
1	26.09.12	0,99505	0,73942	0,002	-0,001	0,040	0,017	0,192
2	03.10.12	0,99509	0,7725	0,002	0,004	0,039	0,019	0,194
3	17.10.12	0,9958	0,67865	0,002	0,004	0,037	0,017	0,194
4	29.10.12	0,99825	0,42336	0,003	0,001	0,040	0,018	0,210
5	12.11.12	0,99875	0,54429	0,001	0,002	0,042	0,019	0,198
6	28.11.12	0,99906	0,78747	0,002	0,002	0,041	0,019	0,202
7	28.11.12	0,99894	0,78607	0,002	0,003	0,040	0,018	0,193
8	14.12.12	0,99889	0,75616	0,001	0,000	0,042	0,019	0,197
9	07.01.13	0,99895	0,68816	0,001	0,002	0,040	0,018	0,200
10	15.01.13	0,99998	0,67445	0,001	0,000	0,045	0,018	0,193
11	22.01.13	0,99884	0,80766	0,002	0,006	0,039	0,017	0,196
12	22.01.13	0,99885	0,77629	0,001	0,002	0,041	0,019	0,201
13	01.02.13	0,99886	0,72399	0,002	0,001	0,040	0,018	0,199
14	11.02.13	0,99887	0,81605	0,001	0,004	0,041	0,020	0,198
15	26.02.13	0,99999	0,70295	0,000	0,003	0,044	0,020	0,195
16	06.03.13	0,99883	0,7789	0,001	0,001	0,041	0,019	0,197
17	21.03.13	0,99863	0,69877	0,002	0,000	0,039	0,018	0,197
18	11.04.13	0,99876	0,77323	0,002	0,003	0,039	0,018	0,195
	Média Aritmética	0,9984	0,7182	0,0016	0,0021	0,0406	0,0184	0,1973
	Desvio padrão	0,00147	0,09825	0,00070	0,00180	0,00189	0,00092	0,00425
	Dimensão da Amostra (n)	18	18	18	18	18	18	18
	Coeficiente de Variação (CV (%))					4,65	4,98	2,16
	Erro (Er (%))					-1,08	-8,06	-1,36

- Tabela – 3: Tabela Complementar ao Cálculo das Cartas de Controle para a Determinação do Crômio - Estatísticas descritivas

	Data	Slope	Amplitude	Branco	Amplitude	Intercept	Amplitude
1	11.09.12	0,06512		-0,002		0,001	
2	24.09.12	0,07755	0,01243	0,000	0,00200	0,001	0,00000
3	01.10.12	0,09206	0,01451	0,000	0,00000	0,000	0,00100
4	15.10.12	0,07093	0,02113	-0,001	0,00100	0,002	0,00200
5	26.10.12	0,06836	0,00257	-0,001	0,00000	0,002	0,00000
6	31.10.12	0,0778	0,00944	0,000	0,00100	0,002	0,00000
7	20.11.12	0,06391	0,01389	-0,001	0,00100	0,000	0,00200
8	29.11.12	0,05857	0,00534	-0,001	0,00000	0,000	0,00000
9	14.12.12	0,06137	0,00280	0,002	0,00300	0,001	0,00100
10	11.01.13	0,06293	0,00156	-0,001	0,00300	0,000	0,00100
11	25.01.13	0,07198	0,00905	-0,001	0,00000	0,001	0,00100
12	08.02.13	0,06302	0,00896	-0,001	0,00000	0,001	0,00000
13	27.02.13	0,06372	0,00070	-0,001	0,00000	0,000	0,00100
14	20.03.13	0,06817	0,00445	-0,001	0,00000	0,000	0,00000
15	15.04.13	0,06734	0,00083	-0,003	0,00200	0,000	0,00000

Média Aritmética	0,0689	0,0077	-0,0008	0,0009	0,0007	0,0006
Desvio padrão	0,00848	0,00617	0,00108	0,00114	0,00080	0,00074
Coefficiente de Variação (CV (%))	12,3166	80,1794	- 135,2907	122,8919	108,9285	115,8805
Dimensão da Amostra (n)	15	14	15	14	15	14

	Data	QCI049- 1 conc 10x	Amplitude	LQ- 0,1mg/L	Amplitude	PC- 0,3mg/L	Amplitude
1	11.09.12	0,736		0,109		0,307	
2	24.09.12	0,704	0,032	0,104	0,005	0,312	0,005
3	01.10.12	0,722	0,018	0,099	0,005	0,302	0,01
4	15.10.12	0,713	0,009	0,095	0,004	0,316	0,014
5	26.10.12	0,738	0,025	0,081	0,014	0,298	0,018
6	31.10.12	0,738	0,000	0,101	0,02	0,317	0,019
7	20.11.12	0,779	0,041	0,100	0,001	0,313	0,004
8	29.11.12	0,750	0,029	0,111	0,011	0,322	0,009
9	14.12.12	0,665	0,085	0,091	0,02	0,288	0,034
10	11.01.13	0,702	0,037	0,107	0,016	0,31	0,022
11	25.01.13	0,706	0,004	0,087	0,02	0,296	0,014
12	08.02.13	0,721	0,015	0,099	0,012	0,311	0,015
13	27.02.13	0,733	0,012	0,109	0,01	0,316	0,005
14	20.03.13	0,722	0,011	0,110	0,001	0,311	0,005
15	15.04.13	0,760	0,038	0,112	0,002	0,319	0,008

Média Aritmética	0,7259	0,0254	0,1010	0,0101	0,3092	0,0130
Desvio padrão	0,02724	0,02160	0,00932	0,00717	0,00944	0,00838
Coefficiente de variação (CV (%))	3,7518	84,9589	9,2274	71,2241	3,0540	64,4291
Dimensão da Amostra (n)	15	14	15	14	15	14

	Data	R ²	Slope	Intercept	Reag. Blank	QCI049-1 conc 10x	LQ-0,1mg/L	PC-0,3mg/L
1	11.09.12	0,99956	0,06512	0,001	-0,002	0,736	0,109	0,307
2	24.09.12	0,99975	0,07755	0,001	0,000	0,704	0,104	0,312
3	01.10.12	0,99996	0,09206	0,000	0,000	0,722	0,099	0,302
4	15.10.12	0,99886	0,07093	0,002	-0,001	0,713	0,095	0,316
5	26.10.12	0,99891	0,06836	0,002	-0,001	0,738	0,081	0,298
6	31.10.12	0,99855	0,0778	0,002	0,000	0,738	0,101	0,317
7	20.11.12	0,99993	0,06391	0,000	-0,001	0,779	0,100	0,313
8	29.11.12	0,99976	0,05857	0,000	-0,001	0,750	0,111	0,322
9	14.12.12	0,99885	0,06137	0,001	0,002	0,665	0,091	0,288
10	11.01.13	0,99972	0,06293	0,000	-0,001	0,702	0,107	0,31
11	25.01.13	0,99963	0,07198	0,001	-0,001	0,706	0,087	0,296
12	08.02.13	0,99958	0,06302	0,001	-0,001	0,721	0,099	0,311
13	27.02.13	0,99987	0,06372	0,000	-0,001	0,733	0,109	0,316
14	20.03.13	0,99978	0,06817	0,000	-0,001	0,722	0,110	0,311
15	15.04.13	0,99971	0,06734	0,000	-0,003	0,760	0,112	0,319
Média Aritmética		0,9995	0,0689	0,0007	-0,0008	0,7259	0,1010	0,3092
Desvio padrão		0,00046	0,00848	0,00080	0,00108	0,02724	0,00932	0,00944
Dimensão da Amostra (n)		15	15	15	15	15	15	15
Coeficiente de correlação (CV (%))						3,75	9,23	3,05
Erro (Er (%))						1,53	1,00	3,07

- Tabela – 4: Tabela Complementar ao Cálculo das Cartas de Controle para a Determinação do Cobre - Estatísticas descritivas

	Data	Slope	Amplitude	Branco	Amplitude	Intercept	Amplitude
1	20.09.12	0,09814		0,000		0,000	
2	28.09.12	0,08105	0,01709	-0,001	0,00100	0,000	0,00000
3	03.10.12	0,0944	0,01335	0,000	0,00100	0,000	0,00000
4	17.10.12	0,16514	0,07074	0,000	0,00000	0,000	0,00000
5	29.10.12	0,11944	0,04570	-0,001	0,00100	0,000	0,00000
6	23.11.12	0,21433	0,09489	0,001	0,00200	0,000	0,00000
7	30.11.12	0,22446	0,01013	0,000	0,00100	0,000	0,00000
8	18.12.12	0,19417	0,03029	0,000	0,00000	0,000	0,00000
9	11.01.13	0,07558	0,11859	0,000	0,00000	0,000	0,00000
10	21.01.13	0,19668	0,12110	0,000	0,00000	0,000	0,00000
11	25.01.13	0,08616	0,11052	0,000	0,00000	0,000	0,00000
12	08.02.13	0,22683	0,14067	0,000	0,00000	0,000	0,00000
13	25.02.13	0,21216	0,01467	0,000	0,00000	0,000	0,00000
14	20.03.13	0,23714	0,02498	0,000	0,00000	0,000	0,00000
15	04.04.13	0,20863	0,02851	0,000	0,00000	0,000	0,00000

Média Aritmética	0,1623	0,0601	-0,0001	0,0004	0,0000	0,0000
Desvio padrão	0,06191	0,04757	0,00046	0,00065	0,00000	0,00000
Coefficiente de Variação (CV (%))	38,1475	79,1744	-686,6066	150,7814	0	0
Dimensão da Amostra (n)	15	14	15	14	15	14

	Data	QCI034- 1	Amplitude	LQ- 0,06mg/L	Amplitude	PC- 0,3mg/L	Amplitude
1	20.09.12	0,2919		0,0593		0,2934	
2	28.09.12	0,3084	0,017	0,0557	0,0036	0,3228	0,0294
3	03.10.12	0,3126	0,004	0,0591	0,0034	0,3200	0,0028
4	17.10.12	0,3065	0,006	0,0581	0,001	0,3165	0,0035
5	29.10.12	0,313	0,007	0,0579	0,0002	0,2937	0,0228
6	23.11.12	0,3041	0,009	0,0598	0,0019	0,3024	0,0087
7	30.11.12	0,3102	0,006	0,0627	0,0029	0,2947	0,0077
8	18.12.12	0,307	0,003	0,0632	0,0005	0,2953	0,0006
9	11.01.13	0,3011	0,006	0,0569	0,0063	0,2905	0,0048
10	21.01.13	0,3108	0,010	0,0628	0,0059	0,3015	0,011
11	25.01.13	0,3128	0,002	0,0613	0,0015	0,2994	0,0021
12	08.02.13	0,3125	0,000	0,0605	0,0008	0,3021	0,0027
13	25.02.13	0,3113	0,001	0,0609	0,0004	0,3002	0,0019
14	20.03.13	0,2976	0,014	0,0566	0,0043	0,3104	0,0102
15	04.04.13	0,3047	0,007	0,0562	0,0004	0,2953	0,0151

Média Aritmética	0,3070	0,0065	0,0594	0,0024	0,3025	0,0088
Desvio padrão	0,00622	0,00457	0,00248	0,00207	0,01022	0,00853
Coeficiente de variação (CV (%))	2,0260	70,0419	4,1769	87,6066	3,3772	96,8131
Dimensão da Amostra (n)	15	14	15	14	15	14

	Data	R ²	Slope	Intercept	Reag. Blank	QCI034-1	LQ-0,06mg/L	PC-0,3mg/L
1	20.09.12	0,99998	0,09814	0,000	0,000	0,2919	0,0593	0,2934
2	28.09.12	0,99902	0,08105	0,000	-0,001	0,3084	0,0557	0,3228
3	03.10.12	0,99864	0,0944	0,000	0,000	0,3126	0,0591	0,3200
4	17.10.12	0,99853	0,16514	0,000	0,000	0,3065	0,0581	0,3165
5	29.10.12	0,99938	0,11944	0,000	-0,001	0,313	0,0579	0,2937
6	23.11.12	0,99935	0,21433	0,000	0,001	0,3041	0,0598	0,3024
7	30.11.12	0,99962	0,22446	0,000	0,000	0,3102	0,0627	0,2947
8	18.12.12	0,99935	0,19417	0,000	0,000	0,307	0,0632	0,2953
9	11.01.13	0,99954	0,07558	0,000	0,000	0,3011	0,0569	0,2905
10	21.01.13	0,99937	0,19668	0,000	0,000	0,3108	0,0628	0,3015
11	25.01.13	0,99960	0,08616	0,000	0,000	0,3128	0,0613	0,2994
12	08.02.13	0,99935	0,22683	0,000	0,000	0,3125	0,0605	0,3021
13	25.02.13	0,99945	0,21216	0,000	0,000	0,3113	0,0609	0,3002
14	20.03.13	0,99925	0,23714	0,000	0,000	0,2976	0,0566	0,3104
15	04.04.13	0,99996	0,20863	0,000	0,000	0,3047	0,0562	0,2953
Média Aritmética		0,9994	0,1623	0,0000	-0,0001	0,3070	0,0594	0,3025
Desvio padrão		0,00040	0,06191	0,00000	0,00046	0,00622	0,00248	0,01022
Dimensão da Amostra (n)		15	15	15	15	15	15	15
Coeficiente de Variação (CV (%))						2,03	4,18	3,38
Erro (Er (%))						1,98	-1,00	0,85

- Tabela – 5: Tabela Complementar ao Cálculo das Cartas de Controle para a Determinação do Ferro - Estatísticas descritivas

	Data	Slope	Amplitude	Branco	Amplitude	Intercept	Amplitude
1	11.09.12	0,06412		0,001		0,000	
2	11.09.12	0,0611	0,00302	0,001	0,00000	0,000	0,00000
3	28.09.12	0,05294	0,00816	0,000	0,00100	0,000	0,00000
4	01.10.12	0,05143	0,00151	0,002	0,00200	0,000	0,00000
5	08.10.12	0,14404	0,09261	0,002	0,00000	0,003	0,00300
6	08.10.12	0,15040	0,00636	0,001	0,00100	0,004	0,00100
7	22.10.12	0,13212	0,01828	0,000	0,00100	-0,003	0,00700
8	12.11.12	0,10170	0,03042	0,000	0,00000	0,001	0,00400
9	06.12.12	0,14632	0,04462	0,000	0,00000	0,003	0,00200
10	14.12.12	0,14919	0,00287	0,002	0,00200	0,002	0,00100
11	03.01.12	0,13007	0,01912	0,002	0,00000	0,002	0,00000
12	23.01.13	0,1424	0,01233	0,001	0,00100	0,002	0,00000
13	07.02.13	0,14298	0,00058	0,002	0,00100	0,002	0,00000
14	25.02.13	0,13476	0,00822	-0,001	0,00300	0,001	0,00100
15	19.03.13	0,13764	0,00288	-0,001	0,00000	0,002	0,00100
16	15.04.13	0,12329	0,01435	0,002	0,00300	0,002	0,00000
17	23.04.13	0,13316	0,00987	0,002	0,00000	0,003	0,00100

Média Aritmética	0,1175	0,0172	0,0009	0,0009	0,0014	0,0013
Desvio padrão	0,03628	0,02326	0,00109	0,00106	0,00166	0,00192
Coeficiente de Variação (CV(%))	30,8729	135,2497	115,6039	113,3464	117,6207	146,4728
Dimensão da Amostra (n)	17	16	17	16	17	16

	Data	QCI049- 3	Amplitude	QCI034- 1	Amplitude	LQ- 0,3mg/L	Amplitude	PC- 1mg/L	Amplitude
1	11.09.12			0,3777		0,2942		0,9987	
2	11.09.12	0,8098	0,810	0,3657	0,012	0,2963	0,0021	0,9694	0,0293
3	28.09.12	0,7892	0,021	0,3772	0,012	0,2935	0,0028	0,9725	0,0031
4	01.10.12	0,7938	0,005	0,3897	0,013	0,2922	0,0013	0,9745	0,002
5	08.10.12	0,7643	0,030		0,390	0,2907	0,0015	0,9674	0,0071
6	08.10.12	0,7743	0,010	0,3769	0,377	0,2863	0,0044	0,9988	0,0314
7	22.10.12	0,7679	0,006		0,377	0,2955	0,0092	1,0200	0,0212
8	12.11.12	0,8087	0,041	0,3954	0,395	0,3131	0,0176	1,0230	0,003
9	06.12.12	0,7992	0,009	0,391	0,004	0,3055	0,0076	1,0000	0,023
10	14.12.12	0,7908	0,008		0,391	0,3011	0,0044	0,9622	0,0378
11	03.01.12	0,7904	0,000	0,3766	0,377	0,2945	0,0066	0,9884	0,0262
12	23.01.13	0,7773	0,013	0,3819	0,005	0,2977	0,0032	1,0170	0,0286
13	07.02.13	0,7808	0,004	0,3847	0,003	0,2988	0,0011	1,0210	0,004
14	25.02.13		0,781	0,3933	0,009	0,3101	0,0113	1,0320	0,011
15	19.03.13	0,8014	0,801		0,393	0,3047	0,0054	1,0160	0,016
16	15.04.13	0,802	0,001	0,3681	0,368	0,3039	0,0008	1,0230	0,007
17	23.04.13	0,8037	0,002	0,3685	0,000	0,3005	0,0034	1,0320	0,009

Média Aritmética	0,7902	0,1588	0,3805	0,1953	0,2987	0,0052	1,0009	0,0162
Desvio padrão	0,01450	0,31702	0,00985	0,19447	0,00706	0,00450	0,02430	0,01194
Coefficiente de variação (CV (%))	1,8352	199,6136	2,5883	99,5542	2,3633	87,0508	2,4279	73,5350
Dimensão da Amostra (n)	15	16	13	16	17	16	17	16

	Data	R ²	Slope	Intercept	Reag. Blank	QCI049- 3	QCI034- 1	LQ- 0,3mg/L	PC- 1mg/L
1	11.09.12	0,99949	0,06412	0,000	0,001		0,3777	0,2942	0,9987
2	11.09.12	0,99918	0,0611	0,000	0,001	0,8098	0,3657	0,2963	0,9694
3	28.09.12	0,99996	0,05294	0,000	0,000	0,7892	0,3772	0,2935	0,9725
4	01.10.12	0,99994	0,05143	0,000	0,002	0,7938	0,3897	0,2922	0,9745
5	08.10.12	0,99975	0,14404	0,003	0,002	0,7643		0,2907	0,9674
6	08.10.12	0,99973	0,15040	0,004	0,001	0,7743	0,3769	0,2863	0,9988
7	22.10.12	0,99982	0,13212	-0,003	0,000	0,7679		0,2955	1,0200
8	12.11.12	0,99934	0,10170	0,001	0,000	0,8087	0,3954	0,3131	1,0230
9	06.12.12	0,99986	0,14632	0,003	0,000	0,7992	0,391	0,3055	1,0000
10	14.12.12	0,99992	0,14919	0,002	0,002	0,7908		0,3011	0,9622
11	03.01.12	0,99982	0,13007	0,002	0,002	0,7904	0,3766	0,2945	0,9884
12	23.01.13	0,99984	0,1424	0,002	0,001	0,7773	0,3819	0,2977	1,0170
13	07.02.13	0,99986	0,14298	0,002	0,002	0,7808	0,3847	0,2988	1,0210
14	25.02.13	0,99997	0,13476	0,001	-0,001		0,3933	0,3101	1,0320
15	19.03.13	0,99988	0,13764	0,002	-0,001	0,8014		0,3047	1,0160
16	15.04.13	0,99981	0,12329	0,002	0,002	0,802	0,3681	0,3039	1,0230
17	23.04.13	0,99972	0,13316	0,003	0,002	0,8037	0,3685	0,3005	1,0320
	Média Aritmética	0,9998	0,1175	0,0014	0,0009	0,7902	0,3805	0,2987	1,0009
	Desvio padrão	0,00022	0,03628	0,00166	0,00109	0,01450	0,00985	0,00706	0,02430
	Dimensão da Amostra (n)	17	17	17	17	15	13	17	17
	Coeficiente de Correlação (CV (%))					1,84	2,59	2,36	2,43
	Erro (Er (%))					1,31	-3,42	-0,42	0,09

- Tabela – 6: Tabela Complementar ao Cálculo das Cartas de Controle para a Determinação do Potássio - Estatísticas descritivas

	Data	Slope	Amplitude	Branco	Amplitude	Intercept	Amplitude
1	23.10.12	0,28975		0,0000		0,0270	
2	25.10.12	0,20468	0,08507	0,0000	0,00000	0,0070	0,02000
3	26.10.12	0,31635	0,11167	0,0000	0,00000	0,0140	0,00700
4	07.12.12	0,22520	0,09115	0,0000	0,00000	0,0100	0,00400
5	03.01.12	0,19473	0,03047	0,0000	0,00000	0,0070	0,00300
6	23.01.13	0,17386	0,02087	0,0010	0,00100	0,0070	0,00000
7	13.02.13	0,15987	0,01399	0,0000	0,00100	0,0040	0,00300
8	26.02.13	0,17591	0,01604	0,0010	0,00100	0,0060	0,00200
9	09.04.13	0,15900	0,01691	0,0010	0,00000	0,0050	0,00100

Média Aritmética	0,2110	0,0483	0,0003	0,0004	0,0097	0,0050
Desvio padrão	0,05672	0,04049	0,00050	0,00052	0,00714	0,00641
Coeficiente de Variação (CV(%))	26,8756	83,8851	150,0000	138,0131	73,8768	128,2854
Dimensão da Amostra (n)	9	8	9	8	9	8

	Data	QCI049-3	Amplitude	LQ-0,3mg/L	Amplitude	PC-1mg/L	Amplitude
1	23.10.12	1,106		0,333		1,131	
2	25.10.12	1,034	0,072	0,308	0,025	1,027	0,104
3	26.10.12	1,055	0,021	0,309	0,001	1,029	0,002
4	07.12.12	1,022	0,033	0,306	0,003	1,035	0,006
5	03.01.12	1,090	0,068	0,303	0,003	1,026	0,009
6	23.01.13	1,007	0,083	0,297	0,006	1,027	0,001
7	13.02.13	1,023	0,016	0,322	0,025	1,020	0,007
8	26.02.13	1,018	0,005	0,320	0,002	1,023	0,003
9	09.04.13	1,009	0,009	0,305	0,015	1,007	0,016

<i>Média Aritmética</i>	1,0404	0,0384	0,3114	0,0100	1,0361	0,0185
<i>Desvio padrão</i>	0,03582	0,03119	0,01128	0,01024	0,03641	0,03488
<i>Coefficiente de Correlação (CV (%))</i>	3,4424	81,2659	3,6224	102,3998	3,5137	188,5151
<i>Dimensão da Amostra (n)</i>	9	8	9	8	9	8

	Data	R ²	Slope	Intercept	Reag. Blank	QCI049-3	LQ-0,3mg/L	PC-1mg/L
1	23.10.12	0,99517	0,28975	0,0270	0,0000	1,106	0,333	1,131
2	25.10.12	0,99918	0,20468	0,0070	0,0000	1,034	0,308	1,027
3	26.10.12	0,99861	0,31635	0,0140	0,0000	1,055	0,309	1,029
4	07.12.12	0,99866	0,22520	0,0100	0,0000	1,022	0,306	1,035
5	03.01.12	0,99908	0,19473	0,0070	0,0000	1,090	0,303	1,026
6	23.01.13	0,99909	0,17386	0,0070	0,0010	1,007	0,297	1,027
7	13.02.13	0,99948	0,15987	0,0040	0,0000	1,023	0,322	1,020
8	26.02.13	0,99939	0,17591	0,0060	0,0010	1,018	0,320	1,023
9	09.04.13	0,99953	0,15900	0,0050	0,0010	1,009	0,305	1,007
	Média Aritmética	0,9987	0,2110	0,0097	0,0003	1,0404	0,3114	1,0361
	Desvio padrão	0,00136	0,05672	0,00714	0,00050	0,03582	0,01128	0,03641
	Dimensão da Amostra (n)	9	9	9	9	9	9	9
Coeficiente de Correlação (CV (%))						3,44	3,62	3,51
Erro (Er (%))						1,01	3,81	3,61

- Tabela – 7: Tabela Complementar ao Cálculo das Cartas de Controle para a Determinação do Magnésio - Estatísticas descritivas

	Data	Slope	Amplitude	Branco	Amplitude	Intercept	Amplitude
1	10.09.12	1,06771		0,000		0,007	
2	28.09.12	0,84967	0,21804	-0,002	0,00200	0,004	0,00300
3	22.10.12	1,91422	1,06455	0,001	0,00300	0,029	0,02500
4	05.11.12	1,3353	0,57892	0,000	0,00100	0,014	0,01500
5	13.11.12	0,93912	0,39618	0,000	0,00000	0,007	0,00700
6	07.12.12	0,89777	0,04135	-0,001	0,00100	0,011	0,00400
7	18.12.12	0,85125	0,04652	0,000	0,00100	0,006	0,00500
8	03.01.13	0,59251	0,25874	-0,001	0,00100	0,003	0,00300
9	17.01.13	0,9071	0,31459	0,000	0,00100	0,006	0,00300
10	06.02.13	0,69862	0,20848	0,001	0,00100	0,006	0,00000
11	25.02.13	0,83585	0,13723	0,000	0,00100	0,011	0,00500
12	20.03.13	0,73431	0,10154	-0,001	0,00100	0,008	0,00300
13	17.04.13	0,84475	0,11044	0,000	0,00100	0,012	0,00400

Média Aritmética	0,9591	0,2897	-0,0002	0,0012	0,0095	0,0064
Desvio padrão	0,33876	0,28924	0,00083	0,00072	0,00668	0,00689
Coefficiente de Variação (CV (%))	35,3207	99,8377	-360,5551	61,5206	70,0167	107,4510
Dimensão da Amostra (n)	13	12	13	12	13	12

	Data	QCI049- 3 dil 5x	Amplitude	LQ- 0,05mg/L	Amplitude	PC- 0,3mg/L	Amplitude
1	10.09.12	0,132		0,053		0,311	
2	28.09.12	0,133	0,001	0,053	0	0,303	0,008
3	22.10.12	0,136	0,003	0,049	0,004	0,32	0,017
4	05.11.12	0,132	0,004	0,05	0,001	0,315	0,005
5	13.11.12	0,133	0,001	0,051	0,001	0,309	0,006
6	07.12.12	0,128	0,005	0,05	0,001	0,298	0,011
7	18.12.12	0,132	0,004	0,05	0	0,305	0,007
8	03.01.13		0,132	0,048	0,002	0,311	0,006
9	17.01.13	0,130	0,130	0,05	0,002	0,307	0,004
10	06.02.13	0,132	0,002	0,05	0	0,301	0,006
11	25.02.13	0,128	0,004	0,05	0	0,323	0,022
12	20.03.13	0,128	0,000	0,052	0,002	0,324	0,001
13	17.04.13	0,127	0,001	0,051	0,001	0,324	0

Média Aritmética	0,1309	0,0239	0,0505	0,0012	0,3116	0,0078
Desvio padrão	0,00271	0,05004	0,00145	0,00119	0,00896	0,00630
Coefficiente de Variação (CV (%))	2,0717	209,2451	2,8691	102,2928	2,8749	81,2587
Dimensão da Amostra (n)	12	12	13	12	13	12

	Data	R ²	Slope	Intercept	Reag. Blank	QCI049- 3 dil 5x	LQ- 0,05mg/L	PC- 0,3mg/L
1	10.09.12	0,99946	1,06771	0,007	0,000	0,132	0,053	0,311
2	28.09.12	0,99975	0,84967	0,004	-0,002	0,133	0,053	0,303
3	22.10.12	0,99682	1,91422	0,029	0,001	0,136	0,049	0,32
4	05.11.12	0,9987	1,3353	0,014	0,000	0,132	0,05	0,315
5	13.11.12	0,99942	0,93912	0,007	0,000	0,133	0,051	0,309
6	07.12.12	0,99841	0,89777	0,011	-0,001	0,128	0,05	0,298
7	18.12.12	0,99964	0,85125	0,006	0,000	0,132	0,05	0,305
8	03.01.13	0,99985	0,59251	0,003	-0,001		0,048	0,311
9	17.01.13	0,99962	0,9071	0,006	0,000	0,130	0,05	0,307
10	06.02.13	0,99947	0,69862	0,006	0,001	0,132	0,05	0,301
11	25.02.13	0,99648	0,83585	0,011	0,000	0,128	0,05	0,323
12	20.03.13	0,99805	0,73431	0,008	-0,001	0,128	0,052	0,324
13	17.04.13	0,99691	0,84475	0,012	0,000	0,127	0,051	0,324
	Média Aritmética	0,9987	0,9591	0,0095	-0,0002	0,1309	0,0505	0,3116
	Desvio padrão	0,00122	0,33876	0,00668	0,00083	0,00271	0,00145	0,00896
	Dimensão da Amostra (n)	13	13	13	13	12	13	13
	Coeficiente de Variação (CV (%))					2,07	2,87	2,87
	Erro (Er (%))					6,44	1,08	3,87

- Tabela – 8: Tabela Complementar ao Cálculo das Cartas de Controle para a Determinação do Sódio - Estatísticas descritivas

	Data	Slope	Amplitude	Branco	Amplitude	Intercept	Amplitude
1	20.09.12	0,42212		0,000		0,005	
2	24.09.12	0,40725	0,01487	0,001	0,00100	0,007	0,00200
3	26.09.12	0,37473	0,03252	-0,001	0,00200	0,003	0,00400
4	23.10.12	0,47172	0,09699	-0,001	0,00000	0,021	0,01780
5	25.10.12	0,44256	0,02916	0,002	0,00300	0,008	0,01280
6	06.12.12	0,73184	0,28928	0,002	0,00000	0,029	0,02100
7	27.12.12	0,77385	0,04201	0,002	0,00000	0,028	0,00100
8	03.01.13	0,74533	0,02852	0,001	0,00100	0,028	0,00000
9	24.01.13	0,81831	0,07298	0,000	0,00100	0,029	0,00100
10	13.02.13	0,81205	0,00626	0,002	0,00200	0,003	0,02600
11	26. 02.13	0,67076	0,14129	0,002	0,00000	0,017	0,01400
12	01.04.13	0,66535	0,00541	-0,001	0,00300	0,026	0,00900
13	09.04.13	0,80300	0,13765	0,000	0,00100	0,018	0,00800

Média Aritmética	0,6261	0,0747	0,0007	0,0012	0,0171	0,0097
Desvio padrão	0,17411	0,08261	0,00125	0,00111	0,01058	0,00867
Coeficiente de Variação (CV (%))	27,8107	110,5164	180,6481	95,5406	62,0144	89,2745
Dimensão da Amostra (n)	13	12	13	12	13	12

	Data	QCI049-3	Amplitude	LQ-0,3mg/L	Amplitude	PC-0,5mg/L	Amplitude
1	20.09.12	1,024		0,300		0,503	
2	24.09.12	1,045	0,021	0,314	0,014	0,513	0,01
3	26.09.12	1,011	0,034	0,320	0,006	0,508	0,005
4	23.10.12	1,020	0,009	0,312	0,008	0,524	0,016
5	25.10.12	1,079	0,059	0,322	0,01	0,518	0,006
6	06.12.12	1,008	0,071		0,322	0,530	0,012
7	27.12.12	1,071	0,063	0,321	0,321	0,522	0,008
8	03.01.13	1,077	0,006	0,329	0,008	0,532	0,01
9	24.01.13	0,976	0,101	0,310	0,019	0,522	0,01
10	13.02.13	1,039	0,063	0,326	0,016	0,508	0,014
11	26.02.13	1,052	0,013	0,326	0	0,532	0,024
12	01.04.13	1,050	0,002	0,311	0,015	0,534	0,002
13	09.04.13	1,003	0,047	0,321	0,01	0,518	0,016

Média Aritmética	1,0350	0,0408	0,3177	0,0624	0,5203	0,0111
Desvio padrão	0,03133	0,03138	0,00839	0,12112	0,01017	0,00590
Coefficiente de variação (CV (%))	3,0275	77,0008	2,6417	194,0545	1,9543	53,2335
Dimensão da Amostra (n)	13	12	12	12	13	12

	Data	R ²	Slope	Intercept	Reag. Blank	QCI049-3	LQ-0,3mg/L	PC-0,5mg/L
1	20.09.12	0,99743	0,42212	0,005	0,000	1,024	0,300	0,503
2	24.09.12	0,99750	0,40725	0,007	0,001	1,045	0,314	0,513
3	26.09.12	0,99941	0,37473	0,003	-0,001	1,011	0,320	0,508
4	23.10.12	0,99563	0,47172	0,021	-0,001	1,020	0,312	0,524
5	25.10.12	0,99852	0,44256	0,008	0,002	1,079	0,322	0,518
6	06.12.12	0,99547	0,73184	0,029	0,002	1,008		0,530
7	27.12.12	0,99603	0,77385	0,028	0,002	1,071	0,321	0,522
8	03.01.13	0,99608	0,74533	0,028	0,001	1,077	0,329	0,532
9	24.01.13	0,99718	0,81831	0,029	0,000	0,976	0,310	0,522
10	13.02.13	0,99887	0,81205	0,003	0,002	1,039	0,326	0,508
11	26. 02.13	0,99819	0,67076	0,017	0,002	1,052	0,326	0,532
12	01.04.13	0,99592	0,66535	0,026	-0,001	1,050	0,311	0,534
13	09.04.13	0,99843	0,80300	0,018	0,000	1,003	0,321	0,518
	Média Aritmética	0,9973	0,6261	0,0171	0,0007	1,0350	0,3177	0,5203
	Desvio padrão	0,00134	0,17411	0,01058	0,00125	0,03133	0,00839	0,01017
	Dimensão da Amostra (n)	13	13	13	13	13	12	13
Coeficiente de Variação (CV (%))						3,03	2,64	1,95
Erro (Er (%))						2,48	5,89	4,06

- Tabela – 9: Tabela Complementar ao Cálculo das Cartas de Controle para a Determinação do Níquel - Estatísticas descritivas

	Data	Slope	Amplitude	Branco	Amplitude	Intercept	Amplitude
1	20.09.12	0,07008		0,000		0,000	
2	20.09.12	0,06202	0,00806	0,000	0,00000	0,000	0,00000
3	01.10.12	0,05553	0,00649	0,002	0,00200	0,001	0,00100
4	15.10.12	0,11817	0,06264	0,001	0,00100	0,001	0,00000
5	26.10.12	0,0893	0,02887	0,000	0,00100	0,001	0,00000
6	29.10.12	0,09059	0,00129	0,001	0,00100	0,001	0,00000
7	23.11.12	0,14868	0,05809	0,001	0,00000	0,003	0,00200
8	30.11.12	0,15558	0,00690	0,003	0,00200	0,004	0,00100
9	21.12.12	0,13078	0,02480	0,002	0,00100	0,002	0,00200
10	23.01.13	0,14367	0,01289	0,001	0,00100	0,002	0,00000
11	13.02.13	0,15991	0,01624	0,001	0,00000	0,003	0,00100
12	06.03.13	0,15456	0,00535	0,000	0,00100	0,002	0,00100
13	21.03.13	0,15249	0,00207	0,002	0,00200	0,003	0,00100
14	11.04.13	0,15438	0,00189	0,001	0,00100	0,002	0,00100

Média Aritmética	0,1204	0,0181	0,0011	0,0010	0,0018	0,0008
Desvio padrão	0,03884	0,02062	0,00092	0,00071	0,00119	0,00073
Coeficiente de Variação (CV (%))	32,2541	113,7669	85,5750	70,7107	66,5455	94,2514
Dimensão da Amostra (n)	14	13	14	13	14	13

	Data	QCI 034-1	Amplitude	LQ - 0,2mg/L	Amplitude	PC - 1mg/L	Amplitude
1	20.09.12	1,081		0,203		1,008	
2	20.09.12	1,079	0,002	0,198	0,005	0,998	0,01
3	01.10.12		1,079	0,201	0,003	0,998	0
4	15.10.12	1,068	1,068	0,190	0,011	1,017	0,019
5	26.10.12	1,087	0,019	0,200	0,01	1,019	0,002
6	29.10.12	1,070	0,017	0,198	0,002	0,992	0,027
7	23.11.12	1,079	0,009	0,198	0	1,040	0,048
8	30.11.12	1,076	0,003	0,196	0,002	0,988	0,052
9	21.12.12	1,069	0,007	0,193	0,003	0,987	0,001
10	23.01.13	1,080	0,011	0,201	0,008	1,005	0,018
11	13.02.13	1,072	0,008	0,197	0,004	1,001	0,004
12	06.03.13	1,061	0,011	0,199	0,002	0,998	0,003
13	21.03.13	1,046	0,015	0,194	0,005	0,991	0,007
14	11.04.13	1,032	0,014	0,201	0,007	0,992	0,001

<i>Média</i>	1,0692	0,1741	0,1978	0,0048	1,0024	0,0148
<i>Desvio padrão</i>	0,01530	0,39921	0,00358	0,00335	0,01465	0,01772
<i>Coefficiente de Variação (CV (%))</i>	1,4312	229,3312	1,8086	70,1474	1,4618	119,9525
<i>n</i>	13	13	14	13	14	13

	Data	R ²	Slope	Intercept	Reag. Blank	QCI 034-1 (novo)	LQ- 0,2mg/L	PC- 1mg/L
1	20.09.12	0,99997	0,07008	0,000	0,000	1,081	0,203	1,008
2	20.09.12	0,99998	0,06202	0,000	0,000	1,079	0,198	0,998
3	01.10.12	0,99993	0,05553	0,001	0,002		0,201	0,998
4	15.10.12	0,99987	0,11817	0,001	0,001	1,068	0,190	1,017
5	26.10.12	0,99996	0,0893	0,001	0,000	1,087	0,200	1,019
6	29.10.12	0,99987	0,09059	0,001	0,001	1,070	0,198	0,992
7	23.11.12	0,99976	0,14868	0,003	0,001	1,079	0,198	1,040
8	30.11.12	0,99957	0,15558	0,004	0,003	1,076	0,196	0,988
9	21.12.12	0,99983	0,13078	0,002	0,002	1,069	0,193	0,987
10	23.01.13	0,99987	0,14367	0,002	0,001	1,080	0,201	1,005
11	13.02.13	0,99979	0,15991	0,003	0,001	1,072	0,197	1,001
12	06.03.13	0,99985	0,15456	0,002	0,000	1,061	0,199	0,998
13	21.03.13	0,99973	0,15249	0,003	0,002	1,046	0,194	0,991
14	11.04.13	0,99993	0,15438	0,002	0,001	1,032	0,201	0,992
	Média Aritmética	0,9999	0,1204	0,0018	0,0011	1,0692	0,1978	1,0024
	Desvio padrão	0,00011	0,03884	0,00119	0,00092	0,01530	0,00358	0,01465
	Dimensão da Amostra (n)	14	14	14	14	13	14	14
	Coeficiente de Variação (CV (%))					1,43	1,81	1,46
	Erro (Er (%))					1,83	-1,11	0,24

- Tabela – 10: Tabela Complementar ao Cálculo das Cartas de Controle para a Determinação do Chumbo - Estatísticas descritivas

	Data	Slope	Amplitude	Branco	Amplitude	Intercept	Amplitude
1	11.09.12	0,07706		0,002		0,001	
2	24.09.12	0,05594	0,02112	-0,001	0,00300	0,000	0,00100
3	26.09.12	0,07800	0,02206	0,003	0,00400	0,001	0,00100
4	04.10.12	0,08267	0,00467	0,002	0,00100	0,000	0,00100
5	15.10.12	0,06706	0,01561	0,000	0,00200	0,000	0,00000
6	17.10.12	0,06357	0,00349	0,001	0,00100	0,000	0,00000
7	29.10.12	0,04725	0,01632	0,001	0,00000	0,000	0,00000
8	09.11.12	0,04871	0,00146	0,000	0,00100	0,001	0,00100
9	27.11.12	0,06839	0,01968	0,002	0,00200	0,001	0,00000
10	28.11.12	0,07182	0,00343	0,000	0,00200	0,000	0,00100
11	30.11.12	0,08298	0,01116	0,003	0,00300	0,001	0,00100
12	14.12.12	0,08066	0,00232	0,002	0,00100	0,001	0,00000
13	07.01.13	0,06190	0,01876	0,002	0,00000	0,001	0,00000
14	15.01.13	0,06288	0,00098	0,004	0,00200	0,000	0,00100
15	22.01.13	0,06482	0,00194	0,003	0,00100	0,002	0,00200
16	22.01.13	0,07185	0,00703	0,001	0,00200	0,001	0,00100
17	04.02.13	0,06965	0,00220	0,003	0,00200	0,002	0,00100
18	18.02.13	0,07168	0,00203	0,005	0,00200	0,001	0,00000
19	26.02.13	0,06754	0,00414	0,003	0,00200	0,000	0,00100
20	22.03.13	0,06933	0,00179	0,000	0,00300	0,000	0,00000
21	11.04.13	0,06904	0,00029	0,003	0,00300	0,001	0,00100

Média Aritmética	0,06823	0,00802	0,00186	0,00185	0,00067	0,00065
Desvio Padrão	0,00967	0,00780	0,00153	0,00104	0,00066	0,00059
Dimensão da Amostra (n)	21	20	21	20	21	20
Coeficiente de Variação (CV(%))	14,18	97,19	82,17	56,22	98,74	90,33

	Data	QCI049-3	Amplitude	LQ-0,2mg/L	Amplitude	PC-0,5mg/L	Amplitude
1	11.09.12	0,495		0,201		0,515	
2	24.09.12	0,522	0,027	0,205	0,004	0,524	0,009
3	26.09.12	0,510	0,012	0,191	0,014	0,500	0,024
4	04.10.12	0,523	0,013	0,205	0,014	0,514	0,014
5	15.10.12	0,539	0,016	0,203	0,002	0,521	0,007
6	17.10.12	0,510	0,029	0,192	0,011	0,495	0,026
7	29.10.12	0,525	0,015	0,208	0,016	0,506	0,011
8	09.11.12	0,532	0,007	0,205	0,003	0,516	0,01
9	27.11.12	0,508	0,024	0,189	0,016	0,488	0,028
10	28.11.12	0,533	0,025	0,206	0,017	0,516	0,028
11	30.11.12	0,518	0,015	0,188	0,018	0,479	0,037
12	14.12.12	0,522	0,004	0,190	0,002	0,474	0,005
13	07.01.13	0,499	0,023	0,203	0,013	0,504	0,03
14	15.01.13	0,481	0,018	0,178	0,025	0,495	0,009
15	22.01.13	0,495	0,014	0,183	0,005	0,484	0,011
16	22.01.13	0,496	0,001	0,202	0,019	0,489	0,005
17	04.02.13	0,483	0,013	0,191	0,011	0,478	0,011
18	18.02.13	0,518	0,035	0,194	0,003	0,518	0,04
19	26.02.13	0,508	0,010	0,184	0,010	0,511	0,007
20	22.03.13	0,519	0,011	0,220	0,036	0,510	0,001
21	11.04.13	0,493	0,026	0,190	0,030	0,498	0,012

Média Aritmética	0,5109	0,0169	0,1966	0,0135	0,5017	0,0163
Desvio padrão	0,01637	0,00884	0,01026	0,00934	0,01527	0,01152
Coeficiente de Variação (CV (%))	3,2048	52,2907	5,2217	69,4732	3,0442	70,8959
Dimensão da Amostra (n)	21	20	21	20	21	20

	Data	R ²	Slope	Intercept	Reag. Blank	QCI049-1 c 10x	LQ-0,2mg/L	PC-0,5mg/L
1	11.09.12	0,99988	0,07706	0,001	0,002	0,495	0,201	0,515
2	24.09.12	0,99993	0,05594	0,000	-0,001	0,522	0,205	0,524
3	26.09.12	0,99984	0,07800	0,001	0,003	0,510	0,191	0,500
4	04.10.12	0,99997	0,08267	0,000	0,002	0,523	0,205	0,514
5	15.10.12	0,99999	0,06706	0,000	0,000	0,539	0,203	0,521
6	17.10.12	0,99993	0,06357	0,000	0,001	0,510	0,192	0,495
7	29.10.12	0,99997	0,04725	0,000	0,001	0,525	0,208	0,506
8	09.11.12	0,9999	0,04871	0,001	0,000	0,532	0,205	0,516
9	27.11.12	0,99975	0,06839	0,001	0,002	0,508	0,189	0,488
10	28.11.12	0,99997	0,07182	0,000	0,000	0,533	0,206	0,516
11	30.11.12	0,9998	0,08298	0,001	0,003	0,518	0,188	0,479
12	14.12.12	0,99989	0,08066	0,001	0,002	0,522	0,190	0,474
13	07.01.13	0,99979	0,06190	0,001	0,002	0,499	0,203	0,504
14	15.01.13	0,99995	0,06288	0,000	0,004	0,481	0,178	0,495
15	22.01.13	0,99959	0,06482	0,002	0,003	0,495	0,183	0,484
16	22.01.13	0,99989	0,07185	0,001	0,001	0,496	0,202	0,489
17	04.02.13	0,99966	0,06965	0,002	0,003	0,483	0,191	0,478
18	18.02.13	0,99959	0,07168	0,001	0,005	0,518	0,194	0,518
19	26.02.13	0,99994	0,06754	0,000	0,003	0,508	0,184	0,511
20	22.03.13	0,99993	0,06933	0,000	0,000	0,519	0,220	0,510
21	11.04.13	0,99979	0,06904	0,001	0,003	0,493	0,190	0,498
Média Aritmética		0,99985	0,06823	0,00067	0,00186	0,51090	0,19657	0,50167
Desvio Padrão		0,00012	0,00967	0,00066	0,00153	0,01637	0,01026	0,01527
Dimensão da Amostra (n)		21	21	21	21	21	21	21
Coeficiente de Variação (CV(%))						3,20	5,22	3,04
Erro (ER (%))						-0,019	-1,714	0,333

- Tabela – 11: Tabela Complementar ao Cálculo das Cartas de Controle para a Determinação do Zinco - Estatísticas descritivas

	Data	Slope	Amplitude	Branco	Amplitude	Intercept	Amplitude
1	11.09.12	1,03441		0,002		0,001	
2	25.09.12	0,71142	0,32299	0,004	0,00200	0,002	0,00100
3	03.10.12	1,00435	0,29293	0,000	0,00400	0,005	0,00300
4	16.10.12	0,86999	0,13436	0,001	0,00100	0,001	0,00400
5	08.11.12	0,66979	0,20020	0,002	0,00100	0,001	0,00000
6	22.11.12	1,0778	0,40801	0,003	0,00100	0,002	0,00100
7	13.12.12	1,11833	0,04053	0,001	0,00200	0,001	0,00100
8	28.12.12	1,00398	0,11435	0,000	0,00100	0,002	0,00100
9	21.01.13	1,09955	0,09557	0,000	0,00000	0,002	0,00000
10	21.01.13	1,08843	0,01112	0,002	0,00200	0,003	0,00100
11	04.02.13	1,08228	0,00615	0,004	0,00200	0,002	0,00100
12	11.02.13	1,09545	0,01317	0,002	0,00200	0,003	0,00100
13	06.03.13	0,98722	0,10823	0,001	0,00100	0,004	0,00100
14	20.03.13	1,08098	0,09376	0,004	0,00300	0,006	0,00200
15	04.04.13	1,0366	0,04438	0,002	0,00200	0,006	0,00000

Média Aritmética	0,9974	0,1347	0,0019	0,0017	0,0027	0,0012
Desvio padrão	0,13940	0,12631	0,00141	0,00099	0,00175	0,00112
Coeficiente de Variação (CV (%))	13,9769	93,7711	75,3998	58,0119	64,0679	92,3764
Dimensão da Amostra (n)	15	14	15	14	15	14

	Data	QCI 034-1 dil 10x	Amplitude	LQ- 0,02mg/L	Amplitude	LQ- 0,05mg/L	Amplitude	PC- 0,25mg/L	Amplitude
1	11.09.12	0,136		0,021		0,049		0,254	
2	25.09.12	0,146	0,010	0,018	0,003	0,050	0,001	0,254	0
3	03.10.12	0,143	0,003	0,019	0,001	0,051	0,001	0,252	0,002
4	16.10.12	0,143	0,000	0,019	0	0,050	0,001	0,255	0,003
5	08.11.12	0,143	0,000		0,019	0,050	0	0,251	0,004
6	22.11.12	0,141	0,002		0	0,049	0,001	0,249	0,002
7	13.12.12	0,145	0,004		0	0,051	0,002	0,261	0,012
8	28.12.12	0,143	0,002		0	0,052	0,001	0,253	0,008
9	21.01.13	0,143	0,000		0	0,052	0	0,255	0,002
10	21.01.13	0,143	0,000		0	0,052	0	0,254	0,001
11	04.02.13	0,143	0,000	0,019	0,019	0,050	0,002	0,242	0,012
12	11.02.13	0,152	0,009	0,019	0	0,051	0,001	0,257	0,015
13	06.03.13	0,152	0,000	0,018	0,001	0,049	0,002	0,256	0,001
14	20.03.13	0,154	0,002	0,018	0	0,049	0	0,258	0,002
15	04.04.13	0,144	0,010	0,018	0	0,049	0	0,259	0,001

Média Aritmética	0,1447	0,0030	0,0188	0,0031	0,0503	0,0009	0,2540	0,0046
Desvio padrão	0,00467	0,00384	0,00097	0,00680	0,00116	0,00077	0,00454	0,00496
Coeficiente de Variação (CV(%))	3,2246	128,1025	5,1754	221,3601	2,3135	89,8717	1,7857	106,7294
Dimensão da Amostra (n)	15	14	9	14	15	14	15	14

	Data	R ²	Slope	Intercept	Reag. Blank	QCI034-1 dil 10x	LQ-0,02mg/L	LQ-0,05mg/L EG	PC-0,25mg/L
1	11.09.12	0,99993	1,03441	0,001	0,002	0,136	0,021	0,049	0,254
2	25.09.12	0,9999	0,71142	0,002	0,004	0,146	0,018	0,050	0,254
3	03.10.12	0,99976	1,00435	0,005	0,000	0,143	0,019	0,051	0,252
4	16.10.12	0,99995	0,86999	0,001	0,001	0,143	0,019	0,050	0,255
5	08.11.12	0,99997	0,66979	0,001	0,002	0,143		0,050	0,251
6	22.11.12	0,99993	1,0778	0,002	0,003	0,141		0,049	0,249
7	13.12.12	0,99995	1,11833	0,001	0,001	0,145		0,051	0,261
8	28.12.12	0,99998	1,00398	0,002	0,000	0,143		0,052	0,253
9	21.01.13	0,99996	1,09955	0,002	0,000	0,143		0,052	0,255
10	21.01.13	0,99996	1,08843	0,003	0,002	0,143		0,052	0,254
11	04.02.13	0,99995	1,08228	0,002	0,004	0,143	0,019	0,050	0,242
12	11.02.13	0,99968	1,09545	0,003	0,002	0,152	0,019	0,051	0,257
13	06.03.13	0,99966	0,98722	0,004	0,001	0,152	0,018	0,049	0,256
14	20.03.13	0,9995	1,08098	0,006	0,004	0,154	0,018	0,049	0,258
15	04.04.13	0,99946	1,0366	0,006	0,002	0,144	0,018	0,049	0,259

Média Aritmética	0,9998	0,9974	0,0027	0,0019	0,1447	0,0188	0,0503	0,2540
Desvio padrão	0,00018	0,13940	0,00175	0,00141	0,00467	0,00097	0,00116	0,00454
Dimensão da Amostra (n)	15	15	15	15	15	9	15	15
			Coeficiente de Variância (CV (%))		3,22	5,18	2,31	1,79
			Erro (Er (%))		-2,86	-6,11	0,53	1,60

	Data	R ²	Slope	Intercept	Reag. Blank	QCI034- 1 dil 10x	LQ- 0,02mg/L	LQ- 0,05mg/L EG	PC- 0,25mg/L
1	11.09.12	0,99993	1,03441	0,001	0,002	0,136	0,021	0,049	0,254
2	25.09.12	0,9999	0,71142	0,002	0,004	0,146	0,018	0,050	0,254
3	03.10.12	0,99976	1,00435	0,005	0,000	0,143	0,019	0,051	0,252
4	16.10.12	0,99995	0,86999	0,001	0,001	0,143	0,019	0,050	0,255
5	08.11.12	0,99997	0,66979	0,001	0,002	0,143		0,050	0,251
6	22.11.12	0,99993	1,0778	0,002	0,003	0,141		0,049	0,249
7	13.12.12	0,99995	1,11833	0,001	0,001	0,145		0,051	0,261
8	28.12.12	0,99998	1,00398	0,002	0,000	0,143		0,052	0,253
9	21.01.13	0,99996	1,09955	0,002	0,000	0,143		0,052	0,255
10	21.01.13	0,99996	1,08843	0,003	0,002	0,143		0,052	0,254
11	04.02.13	0,99995	1,08228	0,002	0,004	0,143	0,019	0,050	0,242
12	11.02.13	0,99968	1,09545	0,003	0,002	0,152	0,019	0,051	0,257
13	06.03.13	0,99966	0,98722	0,004	0,001	0,152	0,018	0,049	0,256
14	20.03.13	0,9995	1,08098	0,006	0,004	0,154	0,018	0,049	0,258
15	04.04.13	0,99946	1,0366	0,006	0,002	0,144	0,018	0,049	0,259
	<i>Média Aritmética</i>	0,9998	0,9974	0,0027	0,0019	0,1447	0,0188	0,0503	0,2540
	<i>Desvio padrão</i>	0,00018	0,13940	0,00175	0,00141	0,00467	0,00097	0,00116	0,00454
	<i>Dimensão da Amostra (n)</i>	15	15	15	15	15	9	15	15
	<i>Coefficiente de Variação ((CV (%))</i>					3,22	5,18	2,31	1,79
	<i>Erro (Er (%))</i>					-2,86	-6,11	0,53	1,60

- Tabela – 12: Tabela Complementar ao Cálculo das Cartas de Controle para a Determinação do Hg - Estatísticas descritivas

	Data	Slope	Amplitude	Branco	Amplitude	Intercept	Amplitude
1	05.09.12	0,00589		0,002		-0,003	
2	21.09.12	0,00597	0,00008	0,001	0,00100	-0,003	0,00000
3	21.09.12	0,00489	0,00108	0,003	0,00200	-0,004	0,00100
4	12.10.12	0,00515	0,00026	0,003	0,00000	-0,001	0,00300
5	19.10.12	0,00625	0,00110	0,009	0,00600	-0,003	0,00200
6	30.10.12	0,00789	0,00164	0,003	0,00600	-0,002	0,00100
7	30.10.12	0,0076	0,00029	0,009	0,00600	-0,004	0,00200
8	16.11.12	0,00681	0,00079	0,006	0,00300	-0,003	0,00100
9	03.12.12	0,00676	0,00005	0,002	0,00400	-0,002	0,00100
10	03.12.12	0,00759	0,00083	0,002	0,00000	-0,001	0,00100
11	10.12.12	0,00689	0,00070	0,003	0,00100	-0,001	0,00000
12	04.01.13	0,00649	0,00040	0,005	0,00200	-0,003	0,00200
13	18.01.13	0,00692	0,00043	0,003	0,00200	-0,005	0,00200
14	18.01.13	0,00575	0,00117	0,005	0,00200	0,002	0,00700
15	30.01.13	0,00739	0,00164	0,003	0,00200	-0,001	0,00300
16	14.02.13	0,00666	0,00073	0,002	0,00100	-0,002	0,00100
17	15.03.13	0,00697	0,00031	0,003	0,00100	-0,001	0,00100
18	10.04.13	0,00765	0,00068	0,004	0,00100	-0,006	0,00500
19	10.04.13	0,00659	0,00106	0,003	0,00100	-0,005	0,00100
20	12.04.13	0,00548	0,00111	0,003	0,00000	-0,002	0,00300
21	16.04.13	0,0065	0,00102	0,004	0,00100	-0,002	0,00000

Média Aritmética	0,0066	0,0008	0,0037	0,0021	-0,0025	0,0019
Desvio padrão	0,00083	0,00047	0,00210	0,00194	0,00178	0,00173
Coeficiente de Variação(CV (%))	12,6343	60,5103	56,5659	92,5691	-71,8109	93,2541
Dimensão da Amostra (n)	21	20	21	20	21	20

	Data	LQ- 5	Amplitude	PC-10	Amplitude	PC-25	Amplitude
1	05.09.12	5,110		10,43		26,02	
2	21.09.12	4,964	0,146	9,616	0,814	24,74	1,28
3	21.09.12	5,067	0,103	9,270	0,346	25,34	0,6
4	12.10.12	5,367	0,300	10,05	0,78	24,74	0,6
5	19.10.12	4,855	0,512	10,01	0,04	25,03	0,29
6	30.10.12	4,981	0,126	10,15	0,14	27,09	2,06
7	30.10.12	4,579	0,402	9,838	0,312	25,48	1,61
8	16.11.12	4,924	0,345	10,73	0,892	24,73	0,75
9	03.12.12	5,344	0,420	11,05	0,32	26,90	2,17
10	03.12.12	4,783	0,561	9,115	1,935	24,47	2,43
11	10.12.12	5,171	0,388	10,57	1,455	26,16	1,69
12	04.01.13	4,910	0,261	9,569	1,001	24,92	1,24
13	18.01.13	5,216	0,306	9,857	0,288	25,15	0,23
14	18.01.13	4,400	0,816	9,344	0,513	24,12	1,03
15	30.01.13	4,677	0,277	10,97	1,626	24,00	0,12
16	14.02.13	4,886	0,209	9,965	1,005	24,57	0,57
17	15.03.13	4,921	0,035	9,790	0,175	24,76	0,19
18	10.04.13	4,457	0,464	10,17	0,38	25,04	0,28
19	10.04.13	4,618	0,161	9,269	0,901	25,03	0,01
20	12.04.13	4,758	0,140	10,37	1,101	24,91	0,12
21	16.04.13	4,633	0,125	9,309	1,061	23,35	1,56

Média Aritmética	4,8867	0,3049	9,9734	0,7543	25,0738	0,9415
Desvio padrão	0,26967	0,19046	0,56770	0,52403	0,89063	0,76556
Coeficiente de Variação (CV (%))	5,5185	62,4781	5,6921	69,4765	3,5520	81,3124
Dimensão da Amostra (n)	21	20	21	20	21	20

	Data	R ²	Slope	Intercept	Reag. Blank	LQ- 5µg/L	PC- 10µg/L	PC- 25µg/L
1	05.09.12	0,99886	0,00589	-0,003	0,002	5,110	10,43	26,02
2	21.09.12	0,99885	0,00597	-0,003	0,001	4,964	9,616	24,74
3	21.09.12	0,99694	0,00489	-0,004	0,003	5,067	9,270	25,34
4	12.10.12	0,99863	0,00515	-0,001	0,003	5,367	10,05	24,74
5	19.10.12	0,99915	0,00625	-0,003	0,009	4,855	10,01	25,03
6	30.10.12	0,99969	0,00789	-0,002	0,003	4,981	10,15	27,09
7	30.10.12	0,99908	0,0076	-0,004	0,009	4,579	9,838	25,48
8	16.11.12	0,99927	0,00681	-0,003	0,006	4,924	10,73	24,73
9	03.12.12	0,99764	0,00676	-0,002	0,002	5,344	11,05	26,90
10	03.12.12	0,99904	0,00759	-0,001	0,002	4,783	9,115	24,47
11	10.12.12	0,99912	0,00689	-0,001	0,003	5,171	10,57	26,16
12	04.01.13	0,99935	0,00649	-0,003	0,005	4,910	9,569	24,92
13	18.01.13	0,99757	0,00692	-0,005	0,003	5,216	9,857	25,15
14	18.01.13	0,99517	0,00575	0,002	0,005	4,400	9,344	24,12
15	30.01.13	0,9996	0,00739	-0,001	0,003	4,677	10,97	24,00
16	14.02.13	0,9996	0,00666	-0,002	0,002	4,886	9,965	24,57
17	15.03.13	0,99942	0,00697	-0,001	0,003	4,921	9,790	24,76
18	10.04.13	0,99815	0,00765	-0,006	0,004	4,457	10,17	25,04
19	10.04.13	0,99853	0,00659	-0,005	0,003	4,618	9,269	25,03
20	12.04.13	0,99957	0,00548	-0,002	0,003	4,758	10,37	24,91
21	16.04.13	0,9995	0,0065	-0,002	0,004	4,633	9,309	23,35
	Média Aritmética	0,9987	0,0066	-0,0025	0,0037	4,8867	9,9734	25,0738
	Desvio padrão	0,00110	0,00083	0,00178	0,00210	0,26967	0,56770	0,89063
	Dimensão da Amostra (n)	21	21	21	21	21	21	21
Coeficiente de Variação (CV (%))						5,52	5,69	3,55
Erro (Er (%))						-2,27	-0,27	0,30

Anexo V – Plano da Qualidade – Plano de Recuperações – Informação Confidencial



Anexo VI – Determinação de um Elemento em Solução, por Espectrofotometria de Absorção Atômica – Condições de Ensaio Usuais para Operação da Técnica de Absorção Atômica – Informação Confidencial



- Continuação do Anexo VI – Informação Confidencial



- Continuação do Anexo VI – Informação Confidencial



Anexo VII – Diluições Usuais para Absorção Atômica – Informação confidencial

