



Eugénia Maria Santos Dias da Conceição do Rosário Pires

# COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE UTILIZADOS PARA A DETERMINAÇÃO DE CLORO RESIDUAL LIVRE NA ÁGUA DESTINADA AO CONSUMO HUMANO, PELOS ANALISADORES *ONLINE*, FOTÓMETROS PORTÁTEIS E ESPETROFOTÓMETRO UV-VIS

Monografia de Mestrado Integrado em Ciências Farmacêuticas, orientada pelo Professor Doutor Fernando Jorge dos Ramos, e apresentada à Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra

Maio 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Eugénia Maria Santos Dias da Conceição do Rosário Pires

**COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE UTILIZADOS PARA  
A DETERMINAÇÃO DE CLORO RESIDUAL LIVRE NA ÁGUA  
DESTINADA AO CONSUMO HUMANO, PELOS ANALISADORES  
*ONLINE*, FOTÓMETROS PORTÁTEIS E ESPETROFOTÓMETRO  
UV-VIS**

Monografia de Mestrado Integrado em Ciências Farmacêuticas, orientada pelo Professor Doutor Fernando Jorge dos Ramos,  
e apresentada à Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra

Maio 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

## **Agradecimentos**

Agradeço ao meu orientador, Professor Doutor Fernando Jorge dos Ramos, toda a disponibilidade demonstrada.

Agradeço à colega, Mestre Fátima Coimbra, o incentivo e apoio dado.

Agradeço à EPAL - Empresa Portuguesa das Águas Livres, onde exerço a minha atividade profissional, a possibilidade de utilização de fotografias e dados operacionais, na realização deste trabalho.

## Índice

Lista de Abreviaturas .....	4
Resumo .....	6
Abstract .....	7
1 INTRODUÇÃO .....	8
1.1 Enquadramento temático .....	8
1.2 Considerações gerais sobre desinfecção da água .....	11
1.3 Legislação aplicável.....	12
2 CLORAGEM.....	15
2.1 Objetivo .....	15
2.2 Principais reagentes .....	15
2.3 Mecanismo da Cloragem.....	18
2.4 Eficácia da Cloragem .....	20
2.5 Efeitos Adversos.....	22
3 MÉTODOS ANALÍTICOS E CONTROLO DE QUALIDADE ASSOCIADO .....	24
3.1 Método de Bancada – Espectrofotometria de Absorção Molecular (EAM) .....	24
3.2 Método dos Analisadores Portáteis (Fotómetros).....	29
3.3 Método dos Analisadores em Contínuo ( <i>Online</i> ).....	33
3.4 Ensaios Interlaboratoriais .....	35
4 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS, RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1 Verificação de valores atípicos ou aberrantes ( <i>outliers</i> ).....	38
4.2 Testes de Hipótese.....	41
4.2.1 Teste da análise de variâncias – ANOVA fator único .....	41
4.2.2 Teste t das diferenças (dados emparelhados) .....	43
4.3 Teste de regressão linear entre dois métodos de ensaio.....	45
5 CONCLUSÃO .....	49
Bibliografia .....	50
Anexos .....	55

## **Lista de Abreviaturas**

AHA – Ácidos Haloacéticos

ANOVA – Análise de Variância

APHA – Associação Americana de Saúde Pública, do inglês *American Public Health Association*

AWWA – Associação Americana dos Trabalhadores da Água, do inglês *American Water Works Association*

BS – Norma Inglesa, do inglês *British Standard*

CE – Comunidade Europeia

CITAC – Cooperação Internacional de Rastreabilidade em Análise Química, do inglês *The Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry*

COT – Carbono Orgânico Total

Dec. – Decreto

DGRN – Direção Geral dos Recursos Naturais

DPD – N-N-dietil-p-fenilenodiamina

EAM – Espectrofotometria de Absorção Molecular

EN – Norma Europeia, do inglês *European Standard*

EPAL – Empresa Portuguesa das Águas Livres

EURACHEM – Análise Química na Europa, do inglês *Analytical Chemistry in Europe*

FNS – Fundação Nacional de Saúde

IHP – Programa Internacional Hidrológico, do inglês *International Hydrological Programme*

IPQ – Instituto Português da Qualidade

IRAR – Instituto Regulador de Águas e Resíduos

ISO – Organização Internacional de Normalização, do inglês *International Organization for Standardization*

IWA – Associação Internacional da Água, do inglês *International Water Association*

LQ – Limite de Quantificação

NTU – Unidades Nefelométricas de Turvação, do inglês *Nephelometric Turbidity Units*

RELACRE – Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

SMEWW – Métodos Padrão para a Análise de Água e Água Residual, do inglês *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*

THM – Trihalometanos

TR – Relatório Técnico, do inglês *Technical Report*

TS – Especificação Técnica, do inglês *Technical Specification*

UE – União Europeia

UNESCO – Organização Educacional, Científica e Cultural das Nações Unidas, do inglês *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*

UNICEF – Fundação das Nações Unidas para a Infância, do inglês *United Nations Children's Fund*

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

WEF – Federação Ambiental da Água, do inglês *Water Environment Federation*

WHO / OMS – Organização Mundial de Saúde, do inglês *World Health Organization*

## Resumo

A água é essencial à sobrevivência dos seres vivos. Ao ser um excelente solvente, permite a dissolução de elementos químicos e o aparecimento de inúmeras impurezas, várias delas inócuas, mas algumas potencialmente perigosas e mesmo nocivas, como sejam, vírus, bactérias, parasitas, substâncias tóxicas e elementos radioativos, sendo necessário realizar o seu tratamento e desinfecção de modo a dotá-la com as características de qualidade próprias para consumo humano.

O cloro é o desinfetante químico mais utilizado para esse fim, deixando em solução um residual que pode ser facilmente monitorizado recorrendo a analisadores em contínuo (*online*), ou a equipamento de medição portátil (fotómetros), possibilitando assegurar o controlo operacional do processo de desinfecção e o controlo legal.

O objetivo deste trabalho, é demonstrar a equivalência dos métodos analíticos utilizados nos analisadores *online*, fotómetros portáteis e espectrofotómetro Ultravioleta-Visível, para a determinação de cloro residual livre em água destinada ao consumo humano. Todos os três métodos analíticos têm por base a N-N-dietil-p-fenilenodiamina, que reage instantaneamente com o cloro livre existente na água, desenvolvendo uma cor magenta, cuja intensidade é proporcional ao cloro residual livre da amostra.

A metodologia seguida, baseou-se na recolha e tratamento estatístico dos valores de cloro residual livre obtidos no ano de 2015 em 390 amostras, distribuídas por 4 pontos ao longo do sistema de tratamento e distribuição de água (estação de tratamento água, sistema de adução, distribuição em alta e distribuição em baixa) e analisadas simultaneamente nos analisadores *online* e fotómetros portáteis. Estes últimos, são utilizados na verificação dos *online* e encontram-se rastreados ao método analítico de bancada, considerado como método de referência, e que utiliza como equipamento o espectrofotómetro Ultravioleta-Visível.

Os testes estatísticos aplicados para a comparação dos métodos, basearam-se em testes de hipótese e no teste de regressão linear, permitindo demonstrar, que estatisticamente os métodos são concordantes, não apresentando diferenças significativas no seu desempenho, para um nível de confiança de 95%, podendo-se assim concluir a sua equivalência.

**Palavras-chave:** Água, Cloro; Desinfecção; Consumo Humano; Método do N-N-diethyl-p-phenylenediamine; Cloro Residual Livre; Analisador *Online*; Fotómetro; Espectrofotómetro.

## **Abstract**

Water is essential to the survival of living beings. Being an excellent solvent, it dissolves chemical elements and leads to the appearance of countless impurities, many of them harmless, but also some which are potentially dangerous and even toxic, containing viruses, bacteria, parasites, toxic substances and radioactive elements. These need to be treated and disinfected in order to be fit for human consumption.

Chlorine is the most widely used chemical disinfectant. When dissolved it leaves a residue which is easily monitored through the use of continuous analysers (online), or portable measuring equipment (photometers), ensuring the operational control of the disinfection process as well as legal.

The aim of this paper is to demonstrate the equivalence of the analysis methods used in online analysers, portable photometers and Ultraviolet-Visible spectrophotometer, in determining the free residual chlorine in water destined for human consumption. All three methods are based on the N-N-diethyl-p-phenylenediamine, which reacts instantly to free residual chlorine, turning magenta, the shade varying in intensity proportionally to the level of chlorine in the sample.

The methodology of the research was data collection and statistical processing of the data on levels of free residual chlorine found in 390 samples analysed in 2015, from 4 different points along the water treatment and distribution system (water treatment plant, adduction system, high-level distribution and low-level distribution) which were measured using both online analyzers and portable photometers. The latter are used to verify the results provided by the former, and are tracked with the laboratory analytical method, which is carried out with Ultraviolet-Visible spectrophotometer and is regarded as the most accurate method.

The statistical tests applied when comparing methods were based on hypothesis tests and the linear regression test, and led to the conclusion the methods are statistically in agreement and do not show significant discrepancies in their results. This amounts to a 95% confidence level, and thus their equivalence is demonstrated.

**Keywords:** Water; Chlorine; Disinfection; Human Consumption; N-N-diethyl-p-phenylenediamine Method; Free Residual Chlorine; Photometer; Spectrophotometer.



# I INTRODUÇÃO

## I.1 Enquadramento temático

A água é a molécula que existe na Terra em maior quantidade e a única que existe nos três estados físicos: gasoso, líquido e sólido. A sua presença também é constatada no Universo, no meio interestelar e no espectro de algumas estrelas (Hanslmeier, 2011).

A água sempre foi considerada desde a antiguidade um elemento essencial, fazendo conjuntamente com a terra, o ar e o fogo, parte dos quatro elementos fundamentais e base da origem da vida no planeta Terra.

Aparentemente simples, a água é no entanto um corpo complexo, dotado de importantes características físicas e químicas, algumas delas peculiares, como sejam, a elevada tensão superficial, a sua expansão por congelação, o alto calor específico e a sua capacidade de dissolver substâncias, tornando-a o solvente universal, permitem que ela tenha um papel fundamental na história da vida na Terra e na evolução e sobrevivência dos seres vivos.

De facto, como foi referido pela UNESCO, *a água é o elemento vital, essencial do nosso planeta com o poder de gerar, sustentar, receber e unificar a vida* (UNESCO, 2012).

Aproximadamente 70% da superfície da Terra está coberta de água, estimando-se que perfaçam  $45 \times 10^{45}$  moléculas de água, das quais 95% constituem água salgada e só 5% são de água doce, dentre esta a maior parte encontra-se sobre a forma de gelo e só cerca de 0,3% pode ser diretamente aproveitada pelo Homem, predominando nesta a água subterrânea (Richter et al., 2007). Pode pois considerar-se, que a *humanidade fica com uma colher de chá de água doce por cada 5 litros de água total* (Agarwall, 2009).

Para realizar as funções vitais os organismos precisam entre 60 a 90% de água, estimando-se, que a média de água para beber na vida de uma pessoa seja de 70 000 litros (Agarwall, 2009).

Sendo a água um denominador comum no desenvolvimento civilizacional e um importante alicerce no progresso industrial da humanidade, tem sofrido um conjunto de consequências adversas, fruto desse desenvolvimento, destacando-se dentre elas, a poluição hídrica, com o comprometimento da qualidade da água e da biodiversidade, assim como, as alterações climáticas, com impacto direto no ciclo hidrológico e na disponibilidade de água doce para consumo humano, tornando-a um recurso natural crítico nas próximas décadas.

As águas naturais raramente podem ser utilizadas diretamente para consumo humano e na maioria das vezes na indústria, pois, devido à sua circulação no solo, à superfície da terra e no ar, a água fica poluída alterando significativamente a sua qualidade, carregando-se de matérias em suspensão e solução (partículas de argila, detritos de vegetais...), organismos vivos (plâncton, bactérias, vírus, protozoários...), sais diversos (cloretos, sulfatos, carbonatos de sódio, cálcio, ferro, manganês...) matérias orgânicas (ácidos húmicos e flúvicos) e gases. A presença destas impurezas impõe o tratamento da água, quer antes da sua utilização, de modo a torná-la apta para a sua aplicação, quer após a sua utilização de modo a causar o menor impacto no meio ambiente.

Para a saúde e bem-estar dos seres humanos é essencial o acesso à água potável. Considerando-se, *água potável aquela que pode ser consumida sem nenhum risco de contaminação por agentes químicos ou biológicos a curto e longo prazo* (De Znane, 1997).

No decurso da história do Homem, este foi desenvolvendo no domínio hídrico, ações e empreendimentos que visaram a purificação da água, como por exemplo, a fervura da água, utilização de sifões, filtração através de poros e areias, o seu armazenamento, como sejam a construção de diques e barragens e o seu transporte e distribuição, com a construção de canais, aquedutos, túneis e condutas.

Foi no entanto nos séc. XIX, que os progressos científicos no domínio do tratamento da água permitiram que surgissem as primeiras estações de tratamento de água, que tinham por objetivo melhorar a qualidade da água, nas suas características físicas, químicas e biológicas, retirando da água impurezas, potencialmente perigosas e nocivas, como sejam bactérias, vírus, substâncias tóxicas e até mesmo radioativas, tornando-a própria para consumo humano.

O primeiro estudo sobre microbiologia das águas foi conduzido em 1850, em Londres, por Hassel, que publicou "*A Microscopic Examination of the Water Supplied to the Inhabitants of London and the Greater Districts*". Neste estudo é estabelecida uma relação entre a qualidade sanitária e a qualidade microbiana da água. Em 1880 foi desenvolvida por Von Firtsch e mais tarde sedimentada por Escherich, a ideia dos indicadores microbianos e a sua relação com as doenças transmitidas pela água (Gleeson et al., 1997).

Este progresso teve a sua continuidade no início do séc. XX, com a implementação da cloração da água, isto é, a desinfecção da água por cloro, que se verificou ser uma solução barata e eficaz para assegurar a qualidade bacteriológica da água nos sistemas de

armazenamento e distribuição, permitindo debelar doenças hídricas e surtos epidêmicos como a cólera e a febre tifoide.

Após 1945, com o final da 2ª guerra mundial, surgiram as primeiras estações de tratamento de águas residuais, com a finalidade de reduzir a poluição hídrica, aumentando assim a qualidade das águas naturais.

Destaca-se também no séc. XX, o avanço surgido com o aparecimento das primeiras regras sobre a qualidade da água para consumo humano, em 1958, emanadas pela Organização Mundial de Saúde (OMS), uma agência pertencente às Nações Unidas, que publicou um documento intitulado *Normas Internacionais para a Água de Consumo Humano*. Neste documento estabeleceram-se valores numéricos para verificação da conformidade da qualidade da água abastecida.

Esta mesma instituição voltou a publicar em 1984 e 1985 um conjunto de três volumes que constituíram a 1ª edição das Diretivas da Qualidade da Água de Beber, de título original *Guidelines for Drinking-water Quality*. Esta publicação que tendo como principal objetivo a proteção da saúde pública, tornou-se para todo o mundo o documento de referência sobre os valores guia aplicáveis aos vários constituintes da água para beber, servindo como base normativa para as legislações internacionais no domínio da água para consumo humano.

Revestindo-se de especial importância o estabelecimento de limites para os indicadores da qualidade da água, nomeadamente o grupo dos coliformes, considerado como o indicador mais usado para caracterizar a qualidade da água e a sua relação com a possível presença de patogénicos e o potencial risco para a saúde.

A última edição (4ª) desta publicação data de 2011, onde é apresentado um novo conceito de prevenção e segurança nos sistemas de armazenamento e distribuição de água, o Plano de Segurança da Água, que tem como intenção implementar estratégias de gestão de risco, de modo a obter a segurança da água para consumo humano, através do controlo dos constituintes perigosos da água (WHO, 2011).

Muito embora os avanços científicos e tecnológicos verificados, principalmente nos últimos dois séculos, para a obtenção de água potável, sabe-se que morrem anualmente em todo o mundo cerca de 3 milhões de pessoas por ingestão direta de água não potável. Constatou-se que em 2012, mais de 750 milhões de pessoas em todo o mundo ainda consumiam água sem nenhum tipo de tratamento, situação predominante nos países em vias de desenvolvimento e em regiões mais pobres, em especial nas zonas rurais da África Subsariana (WHO, 2014).

## 1.2 Considerações gerais sobre desinfecção da água

A primeira barreira para prevenir a presença de microrganismos na água para consumo humano é a proteção das suas origens, de modo a facilitar a eficiência dos processos físico-químicos de tratamento da água. De qualquer modo, estes processos de tratamento não asseguram a completa remoção dos microrganismos, sendo necessário recorrer à sua desinfecção.

A desinfecção da água, como atualmente se considera, tem por objetivo a destruição e inativação da totalidade dos microrganismos patogénicos nela existentes, prevenindo de igual modo o crescimento microbiológico nas redes de distribuição de água (FNS, 2014).

Objetivo mais abrangente do que era antigamente considerado e que se focava na simples destruição das bactérias patogénicas intestinais.

A proteção conferida à água pela desinfecção pode ser encarada em duas vertentes, uma a de impedir a transmissão de doenças hídricas ao Homem, através da desinfecção das águas destinadas a consumo humano, e a outra destruindo os agentes contaminantes responsáveis pela doença antes da entrada no meio aquático recetor, por meio da desinfecção das águas residuais.

O objetivo da desinfecção é conseguido com o recurso a meios físicos e a agentes químicos (Pelczar, et al., 1993).

Os meios físicos recorrem à aplicação de energia térmica (ebulição, pasteurização e congelação) e de radiação de alta frequência (luz solar, radiações ultravioleta, raios  $\gamma$ , raios X, micro-ondas e ultrassons). Entre estes a mais utilizada é a radiação ultravioleta. No entanto, é de referir que estas técnicas têm um interesse reduzido no tratamento de grandes volumes de água, devido a dificuldades de operação e a razões económicas, sendo no entanto de considerar em desinfecção de pequenos volumes de água e com objetivos específicos.

Os agentes químicos são os mais utilizados na desinfecção da água, principalmente, por serem economicamente rentáveis no tratamento de grandes volumes de água. Estes podem classificar-se como:

- não oxidantes (ácidos e bases, agentes tensoativos e metais pesados),
- oxidantes não halogenados (peróxido de hidrogénio, permanganato de potássio e ozono),
- oxidantes halogenados (flúor, bromo, iodo e cloro).

Entre os mais utilizados na desinfecção de água para consumo humano estão os compostos clorados.

O mecanismo da desinfecção depende da natureza do desinfetante e do ou dos microrganismos em causa, no entanto eles podem ser: destruição ou danificação da parede celular, alteração da permeabilidade celular, alteração da natureza coloidal do protoplasma, inibição da atividade enzimática ou desativação de enzimas principalmente existentes no citoplasma, e ação mecânica (Le Minor, et al., 1989).

A eficiência do processo de desinfecção depende, do tipo e concentração dos microrganismos que se querem destruir, do tipo e concentração do agente químico ou intensidade do meio físico a utilizar, tempo de contacto ou velocidade de desinfecção e características físico-químicas da água a desinfetar, principalmente, pH, temperatura, turvação e concentração de matéria orgânica (OMS, 1995).

As características de escolha de um desinfetante para água, assentam para além da sua aptidão para destruir os microrganismos presentes num tempo de contacto aceitável, em não conferir à água toxicidade, ter um custo razoável, serem seguros no transporte, armazenamento e manipulação, permanecerem na água em concentrações residuais de modo a evitarem a sua recontaminação e existirem métodos de ensaio rápidos, práticos, reproduzíveis e exatos, que permitam a determinação da sua concentração na água, com vista ao eficiente e correto controlo do processo de tratamento da água (IRAR, 2007).

### **1.3 Legislação aplicável**

O Homem tem necessidade de água de qualidade adequada e em quantidade suficiente para todas as suas necessidades, não só para a proteção da sua saúde como para o seu desenvolvimento económico.

Os critérios de qualidade para a água dependem do uso a que se destinam. Não se pode exigir que uma água para uso industrial ou agrícola tenha a mesma qualidade de uma água para consumo humano.

A Carta Europeia da Água, adotada no Conselho da Europa em Estrasburgo em 8 de Agosto de 1967 contém no seu artigo IV a seguinte descrição: *A qualidade das águas deve ser preservada a níveis adequados às utilizações para elas previstas, devendo nomeadamente satisfazer as exigências da saúde pública. Estas normas de qualidade podem variar segundo os tipos de utilização a saber: alimentação, uso doméstico, industriais, agrícolas, pesca e divertimentos. No*

*entanto, devem ser tomadas medidas com vista assegurar a conservação das propriedades naturais da água, nomeadamente a preservação da vida, na sua imensa diversidade (DGRN, 1988).*

As normas de qualidade portuguesas, basearam-se quase na sua totalidade nas diretivas do Conselho da Europa, nomeadamente no que diz respeito à água para consumo humano, na Diretiva 80/778/CE de 15 de julho de 1980, substituída em 3 de novembro de 1998 pela Diretiva 98/83/CE, que procurou adaptar à anterior diretiva o progresso científico e técnico, dando aos estados membros um conjunto de parâmetros de qualidade e salubridade essenciais ao controlo de qualidade da água para consumo humano, deixando-lhes a possibilidade de adicionarem, conforme a realidade do país, outros parâmetros que achassem oportunos.

Em Portugal a Diretiva 98/83/CE foi transposta para a ordem jurídica pelo Dec. Lei nº 243/2001 de 5 de setembro, que posteriormente sofreu revisão dando origem ao atualmente em vigor Dec. Lei 306/2007 de 27 de agosto.

De acordo com o Dec. Lei 306/2007, *uma água destinada a ser bebida, a cozinhar, à preparação de alimentos, à higiene pessoal ou a outros fins domésticos deve ser salubre e limpa, e como tal não conter microrganismos patogénicos para a saúde humana. Assim sendo, este diploma instituiu a desinfeção como processo de tratamento obrigatório, de modo a reduzir os incumprimentos dos valores paramétricos relativos aos parâmetros microbiológicos e a implementação de um programa de controlo operacional para controlar os diferentes componentes do sistema de abastecimento, otimizando a qualidade da água no consumidor.*

Pelas potenciais consequências das doenças hídricas a contaminação microbiológica é considerada o fator mais crítico na qualidade da água de beber. As doenças devido a agentes microbianos incluem entre outras, gastroenterites, amebioses, criptosporidoses, shigeloses, hepatites, febre tifoide e outras salmoneloses (Gleeson et al., 1997).

Recorrendo à desinfeção é possível obter uma água microbiologicamente própria para consumo humano, mantendo a contaminação por subprodutos formados em níveis baixos que não coloquem em causa a sua qualidade.

O teor de cloro residual livre na água para consumo humano deve apresentar-se dentro de determinados limites de modo a não implicar perigosidade para o Homem e proteger o sistema de distribuição. Na nota 19 da Parte III do Anexo I do Dec. Lei nº 306/2007, *Recomenda-se que as concentrações deste parâmetro estejam entre 0,2 e 0,6 mg/l de cloro residual livre (...).*

A Diretiva (UE) 2015/1787 de 6 de Outubro de 2015, que altera os anexos II e III da Diretiva 98/83/CE, estabelece os requisitos mínimos dos programas de controlo da água destinada ao consumo humano e as especificações para o método de análise dos parâmetros. Esta revisão surge para alinhar com o progresso técnico e científico, nomeadamente com as abordagens realizadas neste domínio pela OMS, já atrás referidas neste documento.

Esta diretiva apresenta uma importante resolução, na parte A (monitorização) do anexo II, para as medições registadas por analisadores em contínuo:

*“2. Em conformidade com o artigo 7.º, n.º 2, as autoridades competentes devem estabelecer programas de monitorização que deem cumprimento aos parâmetros e às frequências constantes da parte B do presente anexo e que consistam no seguinte:*

- a) Recolha e análise de amostras discretas de água; ou*
- b) Medições registadas mediante um processo de monitorização contínua.”*

Esta legislação deve ser colocada em vigor pelos Estados Membros até 27 de outubro de 2017.

Sendo a cloração a principal forma de desinfecção da água no mundo, foram criadas normas de qualidade específicas para os principais reagentes químicos utilizados no tratamento da água destinada ao consumo humano, destacando-se o Cloro (BS EN 937, 2009) e seus principais derivados, Hipoclorito de sódio (BS EN 901, 2013) e Hipoclorito de cálcio (BS EN 900, 2014).

Nestas normas encontram-se descritas as características dos reagentes químicos, especificando os requisitos e os métodos de ensaios para o seu controlo, assim como, informação sobre a utilização destes reagentes no tratamento da água e indicação das regras de segurança para o seu manuseamento e utilização.



## **2 CLORAGEM**

### **2.1 Objetivo**

O principal objetivo da cloragem no tratamento de águas de abastecimento é a oxidação da matéria orgânica, quer seja ela inerte ou viva.

Na realidade o cloro (e seus derivados) é o principal agente desinfetante escolhido para os sistemas de abastecimento de água para consumo humano, piscinas e sistemas de tratamento de efluentes (Pelczar et al., 1993).

Devido ao elevado poder oxidante do cloro, a sua aplicação nos sistemas de tratamento de água pode servir igualmente para controlar o cheiro e sabor, prevenção do crescimento de algas, a remoção de sulfureto de hidrogénio, ferro e manganês, a remoção de cor, e controlar o desenvolvimento de biofilmes no interior das tubagens dos sistemas de distribuição de água (Richter et al., 1991).

A manutenção dum teor residual de cloro na água tratada, tem como principal objetivo, prevenir o aparecimento de possíveis contaminações no sistema de distribuição de água para consumo humano.

### **2.2 Principais reagentes**

Na desinfecção por cloragem recorre-se principalmente à utilização de Cloro gasoso ( $\text{Cl}_2$ ), Hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}$ ) e Hipoclorito de cálcio ( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ).

A escolha do tipo de reagente a utilizar depende da quantidade necessária de desinfetante, das condições existentes no local (espaço e eletricidade), facilidade de operação, das condições de segurança para armazenamento e manipulação e do custo associado à instalação e à exploração (IRAR, 2007).

Normalmente utiliza-se o cloro gasoso quando se trata de grandes instalações, devido a ser economicamente mais rentável, o hipoclorito de sódio, utilizado sob a forma líquida, quando se tratam de instalações de pequenas dimensões, devido a ser de mais simples utilização, e o hipoclorito de cálcio, utilizado sob a forma sólida, é o menos utilizado, recorrendo-se ao seu uso, principalmente, quando no local não existe eletricidade (IRAR, 2007).



O **Cloro gasoso** é fornecido sob a forma de gás liquefeito sob pressão e tem um teor de cloro de 99,5% (*m/m*). Encontra-se armazenado em recipientes de aço (garrafas ou esferas), como se pode constatar na Ilustração I, e é temporalmente muito estável.



**Ilustração I** – Garrafas de cloro gasoso (A) e linhas de cloro (B) com clorômetros (C). (Fonte EPAL)

É um gás muito tóxico e corrosivo devendo estar sujeito a rigorosas medidas de segurança, destacando-se sistema de deteção de fugas, unidade de neutralização, máscaras antigás e equipamento de respiração autónoma.

O **Hipoclorito de sódio** encontra-se sob a forma de solução aquosa, com uma concentração de cloro ativo até 15% (*m/m*). A sua estabilidade depende da concentração de cloro ativo, da temperatura e da duração do armazenamento, apresentando perdas de cloro ativo de 2 a 4% mês.

É um líquido corrosivo, contendo soda, com  $\text{pH} > 11$  a  $20^{\circ}\text{C}$ , geralmente armazenado em recipientes de plástico, conforme demonstra a Ilustração 2.



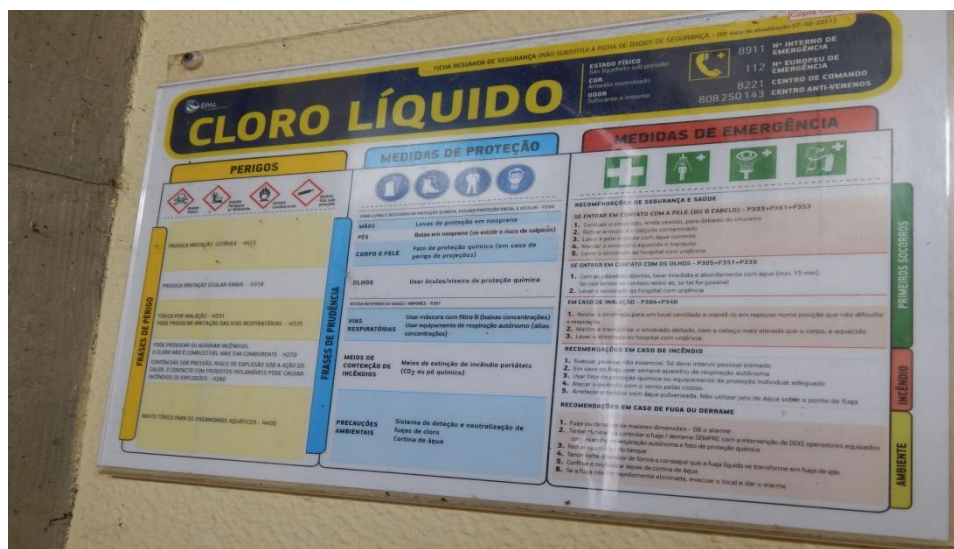
**Ilustração 2** – Depósitos de transporte (A) e armazenamento (B) de hipoclorito de sódio e linhas de doseamento (C). (Fonte EPAL)

O **Hipoclorito de cálcio** é fornecido sobre a forma de sólido de cor branca e tem um teor de cloro ativo de 60 a 70% (m/m). Este reagente apresenta perdas de cloro ativo na ordem dos 2 a 2,5% ano.

É corrosivo, normalmente armazenado em recipientes de plástico, devendo estar em local seco e com sistema de ventilação, não devendo estar sujeito a fontes de calor e materiais oxidáveis.

De salientar que nas soluções de hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio, nunca se deve adicionar ácido, pois isso leva à libertação de Cloro gasoso, que ao ser um gás muito tóxico, pode ocasionar asfixia e morte.

O fornecimento de qualquer destes três reagentes é sempre acompanhado das respetivas fichas de identificação e segurança, que devem ser do conhecimento de todos os utilizadores e mantidas disponíveis em local de fácil acesso. A Ilustração 3 apresenta um exemplo de um folheto informativo de segurança para o cloro líquido.



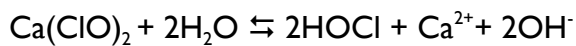
**Ilustração 3** – Folheto informativo expondo os perigos, as medidas de proteção e as medidas de emergência para o cloro líquido. (Fonte EPAL)

A garantia de qualidade destes reagentes deve cumprir o especificado nas normas de qualidade já mencionadas no ponto 1.3 deste trabalho: BS EN 937:2009, BS EN 901:2013 e BS EN 900:2014, respetivamente para o Cloro gasoso, Hipoclorito de sódio e Hipoclorito de cálcio.

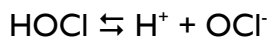
## 2.3 Mecanismo da Cloragem

O cloro é o reagente mais utilizado para a desinfecção da água, uma vez que conjuga o seu elevado poder oxidante com a sua capacidade de se manter em solução com uma estabilidade que permite a manutenção de um teor residual.

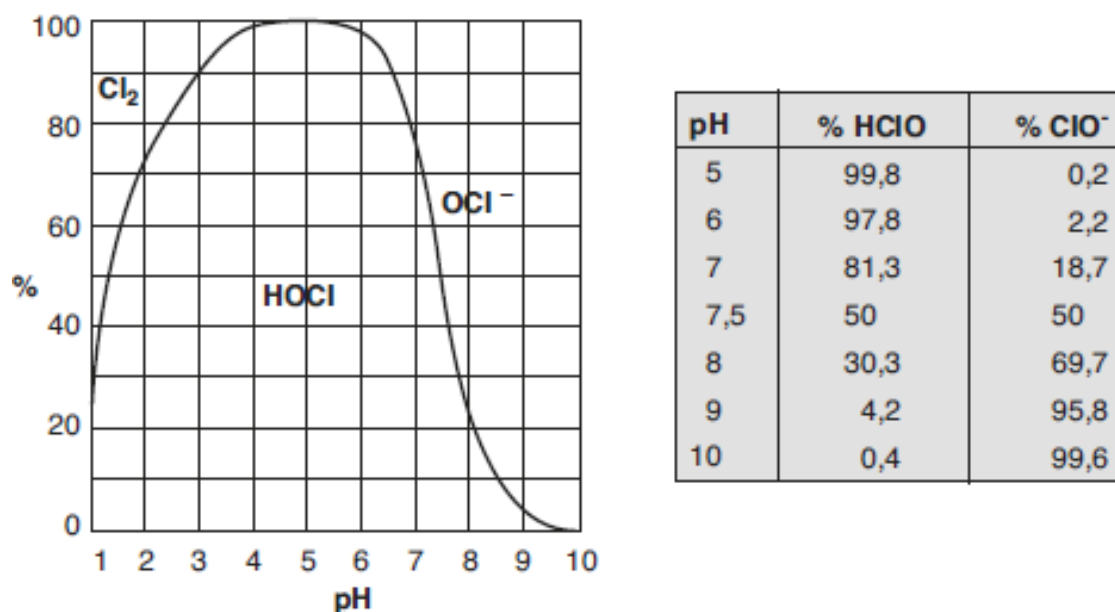
A ação antimicrobiana do cloro e dos seus derivados é devida principalmente à formação do ácido hipocloroso (HOCl), que se forma quando se adiciona à água, cloro, hipoclorito de sódio ou hipoclorito de cálcio (WHO, 2004):



O ácido hipocloroso formado em qualquer das situações, dissocia-se no ião hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ):



A extensão desta dissociação está relacionada com o pH da água, sendo maior à medida que o pH aumenta, conforme se pode constatar na Ilustração 4.



**Ilustração 4** – Repartição das formas de cloro numa água pura a 25°C. A linha representada no gráfico corresponde à percentagem de ácido hipocloroso. (Fonte Rodier et al., 2009)

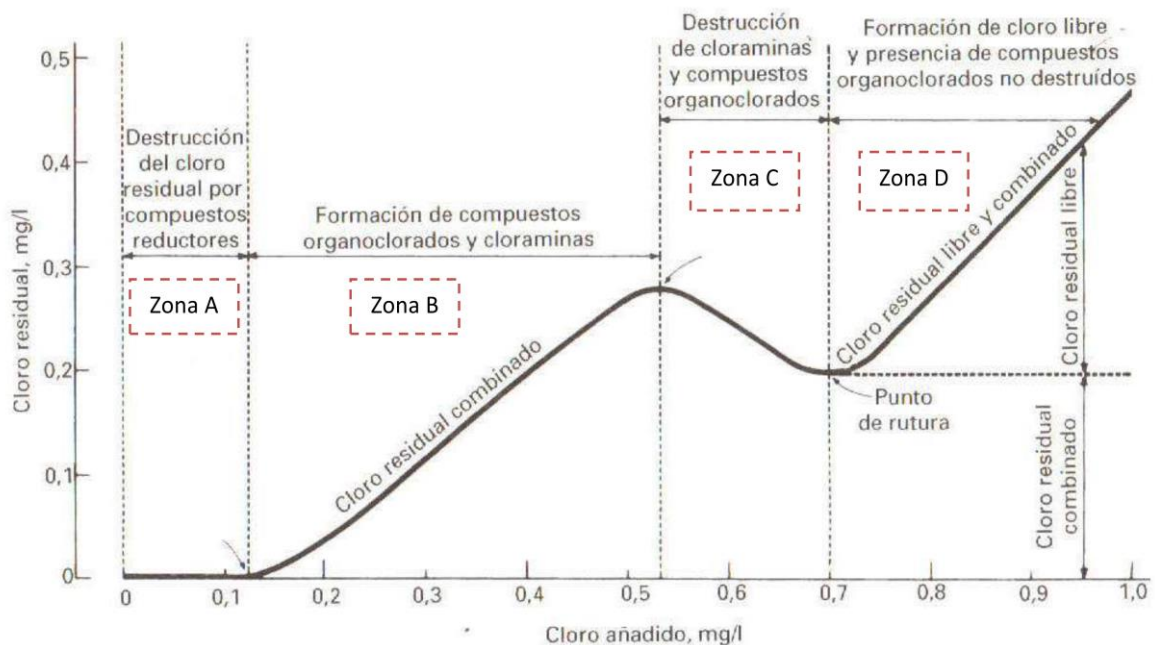
O ácido hipocloroso formado, também designado de “cloro livre ativo”, é um desinfetante mais poderoso que o ião hipoclorito, também designado de “cloro livre potencial”, nas mesmas condições de tempo de contacto e dosagem, pelo que é crucial a correta seleção do pH e o seu controlo num processo de desinfeção (Rodier et al., 2009).

Considera-se assim, que o cloro residual livre presente numa água submetida à desinfeção com cloro ou seus derivados, é o somatório do ácido hipocloroso e do ião hipoclorito.

O ácido hipocloroso ao ser uma molécula de pequeno tamanho atravessa com facilidade a membrana celular e reage com o conteúdo plasmático, podendo produzir a coagulação, isto é, a perda das características coloidais das proteínas ou inibindo as enzimas responsáveis pelos processos de oxirredução no metabolismo celular, causando a sua interrupção o que determina a rápida morte das bactérias (Branco, 1978).

A adição de cloro à água é feita por etapas de acordo com a capacidade de redução das matérias a oxidar.

Genericamente podem distinguir-se quatro zonas (A, B, C e D) numa representação gráfica da dosagem de cloro, em função do cloro residual, conforme Ilustração 5.



**Ilustração 5** – Cloro residual em função do cloro doseado. (Adaptado de ACQUATRON)

Zona A – O cloro introduzido na água é consumido pela matéria orgânica, vai haver a oxidação do ferro e manganês presentes.

Zona B – O cloro vai reagir com matérias orgânicas e com amoníaco livre ou combinado sob a forma de aminas, formando cloraminas (por vezes com cheiro forte e fraco poder desinfetante).

Zona C – Nesta fase dá-se a destruição das cloraminas formadas. A água tem um cheiro menos intenso, mas ainda não se encontra desinfetada.

Zona D – Definida a partir do ponto de rotura, *breakpoint*, onde a dose de cloro é mínima, caracteriza-se pelo facto de todo o cloro adicionado a partir desse ponto passar a residual livre, o que justifica a inclinação da reta a 45°.

Podemos pois concluir, que antes que a desinfecção da água se torne eficaz, é necessário aplicar alguns miligramas de cloro à água, de modo a assegurar que todas as reações químicas secundárias tenham lugar (carência de cloro). Este valor varia consoante a qualidade da água e é importante ter o seu conhecimento prévio, recorrendo por exemplo a testes laboratoriais da determinação do *breakpoint*, de modo a salvaguardar operacionalmente a eficácia da desinfecção.

A desinfecção dever-se-á realizar, sempre que possível, em águas de boa qualidade química (carência de cloro baixa), de modo a limitar-se ao máximo as reações secundárias geradoras de subprodutos (OMS, 1995).

## **2.4 Eficácia da Cloragem**

Para além do pH, anteriormente referido como fator influenciador da eficácia da desinfecção com cloro, também a temperatura e a turvação influenciam essa eficácia.

Relativamente à temperatura, o seu aumento tem dois efeitos opostos, um diminui o poder desinfetante, pois, diminui ligeiramente a quantidade de ácido hipocloroso em relação ao ião hipoclorito, outro aumenta a velocidade da desinfecção, influenciando positivamente a cinética de inativação patogénica, predominando contudo o segundo efeito.

A turvação, ao constituir um fator de proteção para os microrganismos, deve ser reduzida antes de se proceder à desinfecção, para um valor <1 NTU, recorrendo-se a um pré-tratamento da água (OMS, 1995).

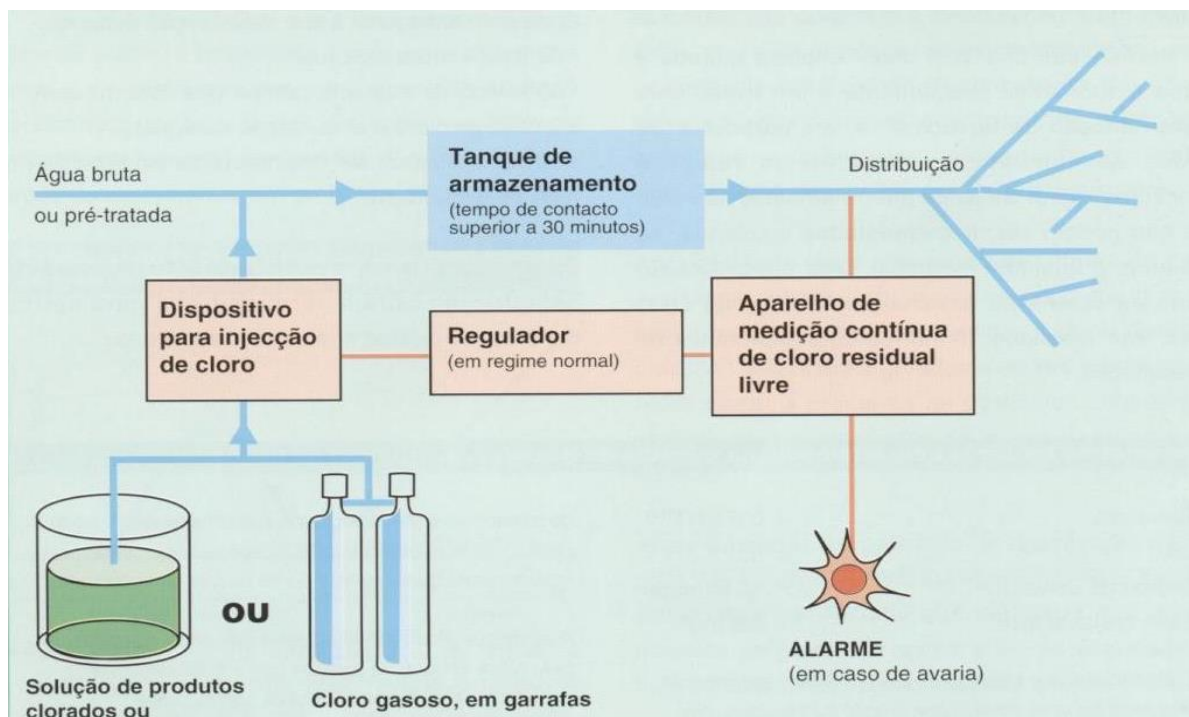
Considera-se ainda, que para uma desinfecção eficaz com cloro, o tempo de contacto (tempo que decorre entre a injeção de cloro e a utilização da água) deve ser no mínimo de 30 minutos (IRAR, 2007).

A presença de cloro residual livre dentro de valores legalmente recomendados, na água tratada e na rede de distribuição dessa água, é um requisito essencial para assegurar a qualidade microbiológica de água dentro dos valores legais. Assim sendo, é importante monitorizar esse valor em permanência, recorrendo a analisadores em contínuo, distribuídos ao longo do sistema de distribuição.

Uma maneira prática de assegurar a correta concentração de cloro residual livre no sistema de distribuição é ajustar a quantidade de desinfetante a dosear, em função da concentração de cloro residual livre que se pretende obter na rede de distribuição.

Para assegurar uma melhor eficácia da desinfecção, em casos de redes de grande extensão, pode recorrer-se a postos de recloração ao longo dessa mesma rede de distribuição.

Na Ilustração 6, apresenta-se esquematicamente, um exemplo de uma instalação de desinfecção regulada pelo teor de cloro residual.



**Ilustração 6** – Diagrama de uma instalação de desinfecção regulada pelo teor de cloro residual. (Fonte OMS, 1995)



## 2.5 Efeitos Adversos

O cloro apresenta algumas desvantagens, nomeadamente, porque é um gás tóxico e corrosivo sendo necessário tomar medidas de segurança específicas para a sua manipulação.

O cloro pode também causar efeitos adversos, como o aparecimento de cheiro e sabor nomeadamente na presença de fenóis, e o aparecimento de subprodutos organoclorados potencialmente cancerígenos, devido à sua reação com matéria orgânica de origem húmica (Richter et al., 1991).

Os principais subprodutos que se podem formar na cloração das águas são os compostos organohalogenados voláteis, denominados trihalometanos (THM), que incluem o clorofórmio, o diclorobromometano, dibromoclorometano e o bromofórmio. A soma destes quatro compostos constituem os THMs Totais, cujo limite de qualidade para a água potável é de 100 µg/l (Dec.-Lei 306/2007).

Também os ácidos haloacéticos (AHA), como o ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido monobromoacético e ácido dibromoacético, podem aparecer como subprodutos da cloração.

A formação dos subprodutos é influenciada pelo tipo e concentração da matéria orgânica presente na água, pela dose de desinfetante utilizada, pelo tempo de contacto do desinfetante com a água, pelo pH da água (a formação é favorecida entre 10 a 20% em pH alcalino), pela temperatura da água (correlação positiva) e pela concentração de carbono orgânico total (COT) na água, concentrações inferiores a 4 mg/l COT não favorecem o aparecimento de THMs superiores a 100 µg/l (WHO,2004).

Os subprodutos são difíceis de remover da água pelas técnicas de tratamento convencionais, pelo que em águas com quantidades apreciáveis de matéria orgânica, a introdução de uma operação física de remoção de matéria em suspensão como a decantação e/ou filtração, reduz substancialmente a matéria orgânica, representando a adição de cloro um risco muito menor na formação de compostos organoclorados.

A OMS em 2003, num documento publicado sobre o cloro na água de beber, refere como possíveis efeitos adversos nos seres humanos, principalmente em crianças, o aparecimento de irritação no esófago e possível sensação de ardor na boca e garganta, podendo mesmo causar vómitos.

É ainda referido um estudo realizado em 46 comunidades de Wisconsin (Estados Unidos da América) que utilizavam água da torneira com valores entre 0,2 e 1 mg/l Cl<sub>2</sub>, onde se observou um aumento nos níveis de lípidos no sangue, nomeadamente do colesterol, das lipoproteínas de baixa densidade (LDL) e da relação colesterol/HDL (lipoproteínas de alta densidade).

Neste mesmo documento, é referido, que poderá haver um risco acrescido de contrair cancro da bexiga para as pessoas que consomem em mais de metade da sua vida, água da torneira tratada com cloro (WHO, 2003).

É no entanto de salientar, que ainda é alvo de controvérsia a correlação dos subprodutos da desinfecção com cloro e seus derivados na água destinada ao consumo humano, com o aparecimento de cancros humanos, pois os estudos têm sido assentes em dados estatísticos que não têm permitido avaliar com precisão a importância do problema (Rodier et al.,2009).

Apesar dos riscos que a utilização de cloro, ou dos seus derivados, possam ocasionar na desinfecção da água para consumo humano, são seguramente diminutos se comparados com os benefícios da sua utilização, nomeadamente, na salvaguarda da proteção da saúde das populações.





### 3 MÉTODOS ANALÍTICOS E CONTROLO DE QUALIDADE ASSOCIADO

Controlar com regularidade o teor de cloro residual livre na água destinada ao consumo humano, nas estações de tratamento de água, em pontos da rede de distribuição e nas zonas de abastecimento é essencial para verificar o correto funcionamento dos equipamentos e prevenir o aparecimento de contaminações.

Para a realização deste controlo operacional recorre-se principalmente a equipamentos portáteis e a equipamentos em contínuo, vulgarmente designados por *online*, que utilizam métodos reconhecidos internacionalmente.

No âmbito desta monografia iremos apresentar o método analítico do DPD (N-dietil-para-fenilenodiamina), utilizado para a determinação do cloro residual livre na água, nos analisadores *online*, fotómetros portáteis e espectrofotómetro UV-Vis, e um conjunto de dados emanados por esses mesmos equipamentos, provenientes da Instrumentação de Processo da Direção de Operações de Abastecimento de Água da EPAL- Empresa Portuguesa das Águas Livres, S.A., pertencente ao Grupo Águas de Portugal.

A verificação operacional dos analisadores *online* de cloro residual livre, é efetuada recorrendo a analisadores portáteis, fotómetros, que se encontram rastreados ao método analítico de bancada, considerado de referência, e que utiliza como equipamento o espectrofotómetro UV-Vis.

#### 3.1 Método de Bancada – Espectrofotometria de Absorção Molecular (EAM)

O **princípio** deste método baseia-se no descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW), método analítico “4500–Cl G. DPD Colorimetric Method” (22ª edição, 2012), para a determinação de Cloro Residual Livre, por espectrofotometria de absorção molecular, em amostras de águas.

Na ausência do ião iodeto, o **Cloro Residual Livre** reage instantaneamente com o indicador DPD, produzindo uma cor rosada (magenta). Para haver uma maior exatidão dos resultados o pH deve estar compreendido entre 6,2 e 6,5.

O **interferente** mais significativo deste método é o manganésio oxidado, cuja interferência pode ser compensada através do branco, ou se adicionarmos à amostra arsenito de sódio.

Elevadas concentrações de monocloramina também podem interferir com a determinação de cloro residual livre, mas podem ser eliminadas se adicionarmos à amostra arsenito ou

tioacetamida. Concentrações de dicloramina entre 0 e 9 mg/l  $\text{Cl}_2$  não interferem na determinação de cloro residual livre, da mesma forma, também a interferência do tricloreto de azoto se pode considerar insignificante.

As **amostras** para a realização deste método são colhidas em frascos de plástico de 50 ml de volume mínimo, que se enchem totalmente. A determinação deve ser feita quanto antes, num prazo máximo de 15 minutos.

O **equipamento** utilizado é um espectrofotómetro de UV-VIS e células de quartzo com 10 mm de percurso ótico, no mínimo.

Os **reagentes** utilizados são uma Solução Tampão de Fosfato e uma Solução Indicadora de DPD.

A **calibração analítica** é realizada a partir de uma solução padrão mãe a 1000 mg/L  $\text{Cl}_2$ , a partir desta prepara-se uma solução padrão intermédia a 100 mg/l. Desta solução de trabalho são preparados os padrões de calibração mencionados na Tabela I, utilizando balões de 100 ml.

**Tabela I** – Gamas de trabalho da calibração analítica. (Fonte EPAL)

<i>Padrão de Calibração (mg/l)</i>	<i>Volume do padrão 100 mg/l (ml)</i>
0,15	0,15
0,50	0,5
0,80	0,8
1,00	1,0
1,50	1,5

Dependendo do tipo de amostras a ensaiar poderão ser usadas outras gamas de trabalho.

A reta de calibração é elaborada segundo a ISO 8466-1 (1990) e é aceite para:

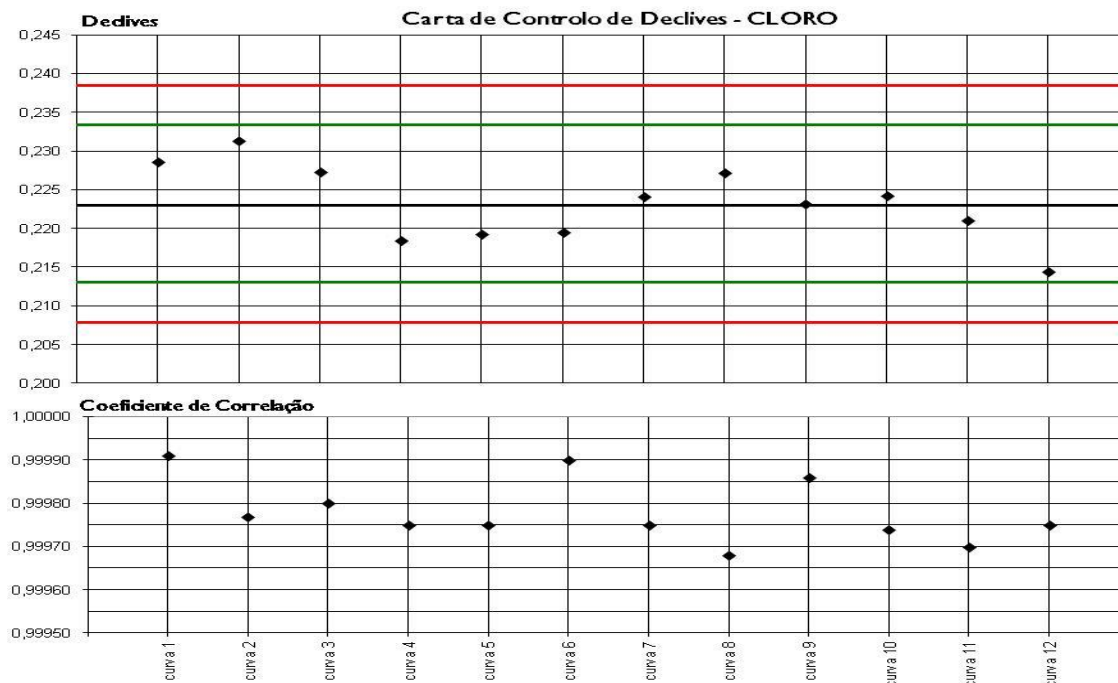
- Coeficiente de correlação  $\geq 0,999$
- Declive por carta de controlo
- Limite de quantificação calculado  $\leq$  Padrão mais baixo da reta
- Coeficiente de variação do centróide  $\leq 5\%$ .

A calibração analítica é realizada sempre que se prepara um novo lote de solução de DPD.

Esta periodicidade deve ser alterada caso o controlo de qualidade não seja cumprido.

No Anexo I apresenta-se como exemplo, os parâmetros de controlo de 12 retas de calibração de cloro residual livre.

Em seguida, apresenta-se na Ilustração 7, a representação gráfica da carta de controlo de declives e do coeficiente de correlação das 12 curvas referidas no Anexo I.



**Ilustração 7** – Parâmetros de controlo da calibração analítica. (Fonte EPAL)

A **determinação** do teor em Cloro Residual Livre é realizada do seguinte modo:



**Ilustração 8** – Amostra para determinação de cloro residual livre. (Fonte EPAL)

- Num tubo de ensaio, introduz-se 0,5 ml de Solução Tampão de Fosfato, 0,5 ml de Solução Indicadora de DPD e 10 ml da amostra (Ilustração 8), agitando-se em seguida.
- Efetuam-se as leituras no espectrofotómetro a 515 nm imediatamente após a agitação, ajustando o zero do aparelho com a própria amostra, de forma a eliminar a potencial interferência da cor e turvação.
- A **concentração** em Cloro é determinada a partir da equação da reta obtida na calibração analítica e os resultados são expressos em mg/l.

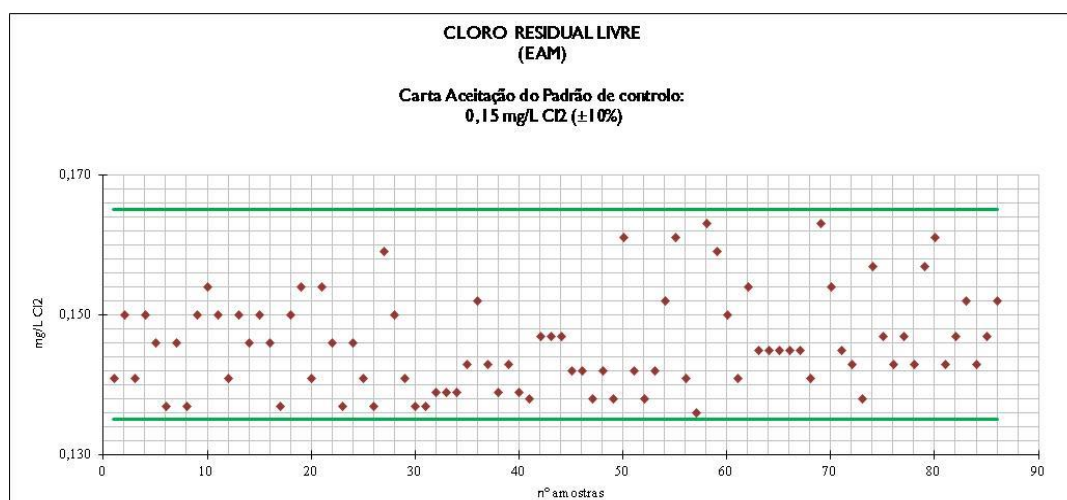
O **controlo de qualidade interno**, associado a este método encontra-se sumariado na Tabela 2, assim como os respetivos critérios de aceitação.

**Tabela 2** – Controlo de qualidade. (Fonte EPAL)

Controlo de Qualidade	Periodicidade	Critério de aceitação
Padrão de controlo a 0,15 mg/l Cl <sub>2</sub>	Por sessão de trabalho	±10%
Padrão de verificação da reta a 1,50 mg/l Cl <sub>2</sub>	Semanal	±5%
Duplicados	Um por sessão de trabalho	±5%
Brancos	Por sessão de trabalho	Absorvância ≤0,005

Este controlo de qualidade é composto por ações estipuladas pelo serviço e dependo exclusivamente dos seus meios, por isso se chamar de interno (RELACRE, 1996). Os parâmetros envolvidos, periodicidade e critérios de aceitação estipulados têm por base, o histórico de execução do método pelo serviço e a consequente garantia das condições de validade do método.

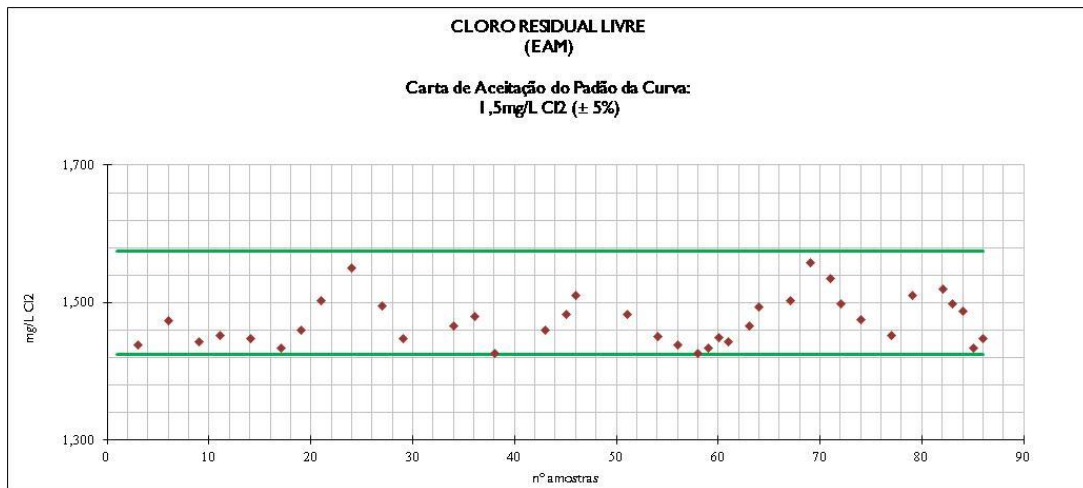
O padrão de controlo (Ilustração 9), corresponde ao padrão mais baixo da gama de trabalho e tem como finalidade avaliar a precisão intermédia do método.



**Ilustração 9** – Ponto de Controlo do Cloro Residual Livre – Método EAM. (Fonte EPAL)

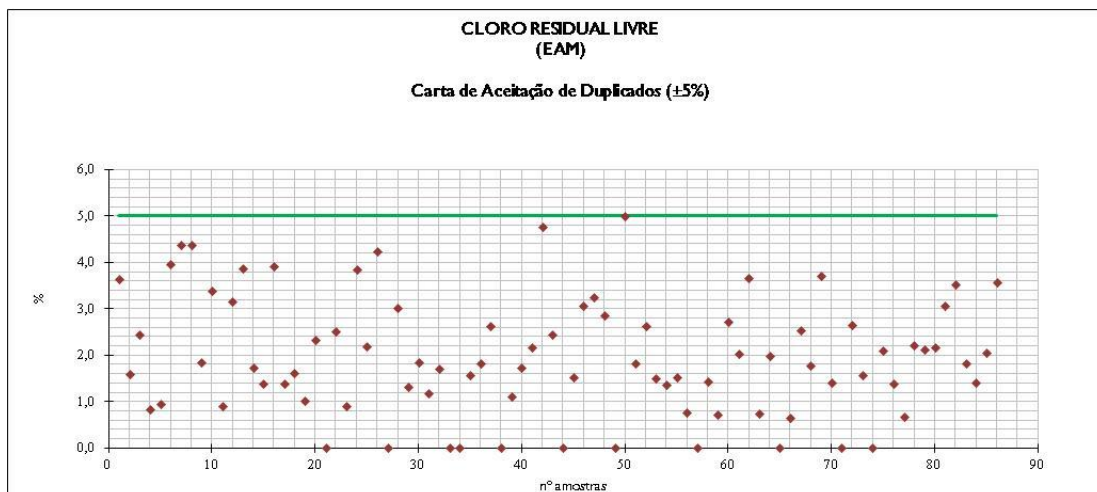
O padrão de verificação da reta (Ilustração 10), corresponde ao padrão mais alto da gama de trabalho, e tem como finalidade verificar a validação da reta de calibração em vigor. Esta validação é também alicerçada na aceitação do restante controlo de qualidade praticado.

Estes dois padrões são preparados a partir de soluções independentes.



**Ilustração 10** – Ponto de Verificação da Reta do Cloro Residual Livre – Método EAM. (Fonte EPAL)

O duplicado (Ilustração 11) por cada sessão de trabalho, têm como finalidade ajudar a detetar eventuais erros acidentais servindo igualmente como controlo da repetibilidade, deve realizar-se de preferência em amostras superiores ao limite de quantificação.



**Ilustração 11** – Controlo dos Duplicados do Cloro Residual Livre – Método EAM. (Fonte EPAL)

A representação gráfica do controlo analítico e controlo de qualidade através de Cartas de Controlo de *Shewart* de valores individuais ou de Cartas de Aceitação com limites fixos, permitem ao serviço demonstrar que o método se encontra em controlo estatístico, monitorizar o processo de medida, diagnosticando problemas nas medições e conhecer a variabilidade corrente do processo.

Os dados que deram origem às representações gráficas apresentadas nas três últimas Ilustrações apresentam-se no Anexo 2.

### 3.2 Método dos Analisadores Portáteis (Fotômetros)

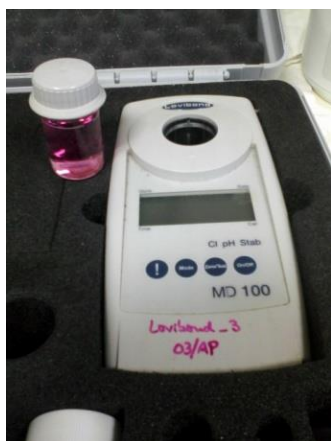
O **princípio** deste método baseia-se no método SMEWW 4500 - Cl G (22ª edição), já descrito no ponto 3.1.

Este método emprega **reagentes** comerciais que contêm DPD sob a forma líquida ou sólida, que se dissolvem numa amostra de água contendo cloro, produzindo uma coloração rosa cuja intensidade é proporcional à concentração de cloro existente na amostra.

As **amostras** são colhidas para a célula do fotómetro e a determinação deve ser realizada de imediato.

Trata-se de um método colorimétrico, que utiliza como **equipamento** fotómetros portáteis (Ilustração 12), equipados com um filtro com o máximo de transmissão na gama 490 a 530 nm.

A **determinação** do cloro residual livre realiza-se do seguinte modo:



**Ilustração 12** –  
Fotómetro Portátil de  
Cloro. (Fonte EPAL)

- Numa célula do fotómetro adequada para a determinação do Cloro Livre, introduzem-se 10 ml da amostra a analisar.
- Ajusta-se o zero do aparelho com a amostra (sem reagentes), de forma a eliminar a potencial interferência da cor e turvação da mesma.
- Adiciona-se o reagente para determinação do Cloro Livre e agita-se a célula para dissolução do reagente (no caso do reagente sólido) e homogeneização (no caso do reagente líquido).
- Prime-se se a tecla de leitura para obtenção da concentração em cloro residual livre, dada diretamente pelo equipamento em mg/l.

A **tolerância** da medição é indicada pelo fabricante sendo normalmente a expressa na Tabela 3 apresentada em seguida.

**Tabela 3** – Tolerância da medição nos Fotómetros de Cloro.

0-1 mg/l Cl <sub>2</sub>	± 0,05 mg/l Cl <sub>2</sub>
>1-2 mg/l Cl <sub>2</sub>	± 0,10 mg/l Cl <sub>2</sub>
>2-3 mg/l Cl <sub>2</sub>	± 0,20 mg/l Cl <sub>2</sub>
>3-4 mg/l Cl <sub>2</sub>	± 0,30 mg/l Cl <sub>2</sub>

O **controlo de qualidade interno**, praticado neste método bem como respetivos critérios de aceitação, encontra-se sumarizado na Tabela 4.

**Tabela 4** – Controlo de Qualidade Interno do Método dos Fotómetros Portáteis de Cloro.  
(Fonte EPAL)

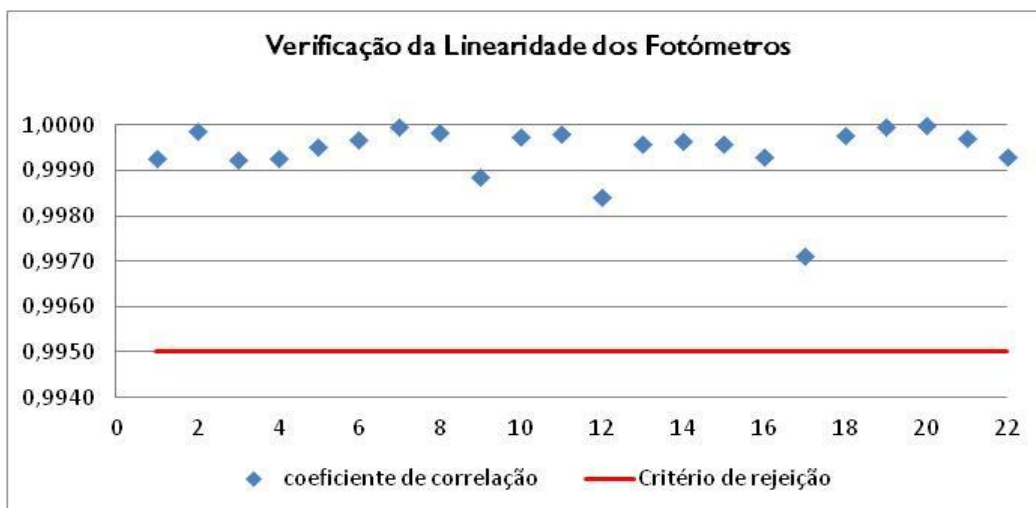
<b>Controlo Qualidade</b>	<b>Periodicidade</b>	<b>Critério de aceitação</b>
Verificação de linearidade	Semestral	Coefficiente correlação da reta: > 0,995
Comparação de métodos	Semestral	$ t_{\text{exp}}  \leq t_{\text{tabelado}}$
Verificação do limite de quantificação (LQ)	Semestral	Valor médio = LQ±10%
Verificação intermédia	No final da sessão de trabalho	Conforme o certificado
Duplicados	Por sessão de trabalho	±5%

Para a **verificação da linearidade**, são preparadas as soluções de calibração idênticas às indicadas na Tabela 1 do ponto 3.1, cobrindo o limite de quantificação do método e a gama de trabalho habitual dos fotómetros, tendo em conta a gama das amostras ensaiadas habitualmente. Esta verificação é realizada com uma frequência mínima semestral.

As soluções padrão são lidas conforme o procedimento de operação dos fotómetros, após ser feito o acerto do zero com água ultrapura utilizada para preparar os padrões.

Faz-se uma curva de calibração a partir da leitura das soluções de calibração.

O registo das leituras em função da concentração deve ser uma relação linear. A Ilustração 13 apresenta o coeficiente de correlação obtido em algumas verificações da linearidade.



**Ilustração 13** – Representação gráfica do coeficiente de correlação dos Fotômetros.  
(Fonte EPAL)

Com a mesma frequência é verificada a **comparação entre os métodos** de bancada e do fotómetro portátil, recorrendo ao método dos dados emparelhados.

Para cada padrão realizado pelo método de bancada (EAM) e pelo método do fotómetro é calculada a diferença. No final faz-se a média das diferenças e calcula-se o desvio padrão.

Por fim, faz-se o cálculo do **t experimental** ( $t_{exp}$ ), utilizando a seguinte fórmula:

$$t_{exp} = \frac{(\bar{d} \times \sqrt{n})}{s_d}$$

Sendo,  $\bar{d}$  a média das diferenças,  $n$  o número de ensaios e  $s_d$  o desvio padrão das diferenças.

O módulo de  $t_{exp}$  deve ser inferior ou igual ao **t tabelado**, para se considerar que ambos os métodos não divergem significativamente (Miller et al., 2010).

Caso não se verifique a condição acima referida, aplica-se a correção dos valores do fotómetro, recorrendo à equação da reta da calibração analítica do fotómetro e realiza-se o teste acima referido, com os valores corrigidos. Se a concordância for observada passa-se a utilizar o fotómetro realizando-se a correção de leitura.

No Anexo 3, encontra-se a título de exemplo, a verificação periódica praticada nos fotómetros portáteis.

Na **verificação do limite de quantificação** do método são utilizadas soluções padrão independentes das utilizadas na verificação da linearidade e com a concentração igual ao Limite de Quantificação (LQ). Estas soluções são analisadas em triplicado.



A **verificação intermédia** utiliza soluções padrões de controlo com concentrações na gama de trabalho habitual dos fotómetros e, conseqüentemente, compreendidas entre as concentrações das soluções padrão utilizadas na verificação de linearidade.

Sempre que possível e disponível no mercado, recorre-se a *kits* de padrões de referência, com certificado. Nos casos em que tal não é possível, as soluções padrão de controlo são preparadas a partir de soluções comerciais de marca diferente da utilizada na calibração.

Em qualquer dos casos, acerta-se o zero do equipamento com o branco dos padrões de referência (parte integrante do *kit*) ou com a água ultra-pura utilizada para preparar os padrões.

Esta verificação é realizada, pelo menos uma vez por sessão de trabalho, no final da mesma de modo a validar todo o trabalho praticado no dia.

Na Ilustração 14 podemos verificar a representação gráfica da verificação intermédia realizada com dois padrões certificados ao longo de um ano.

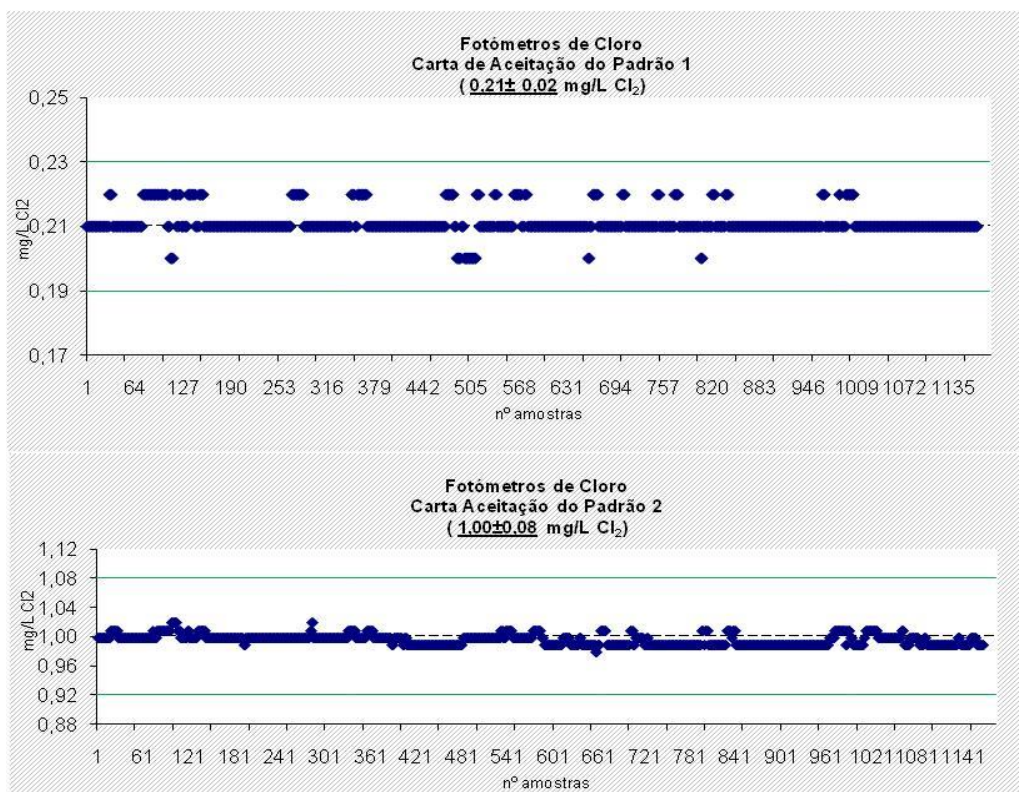
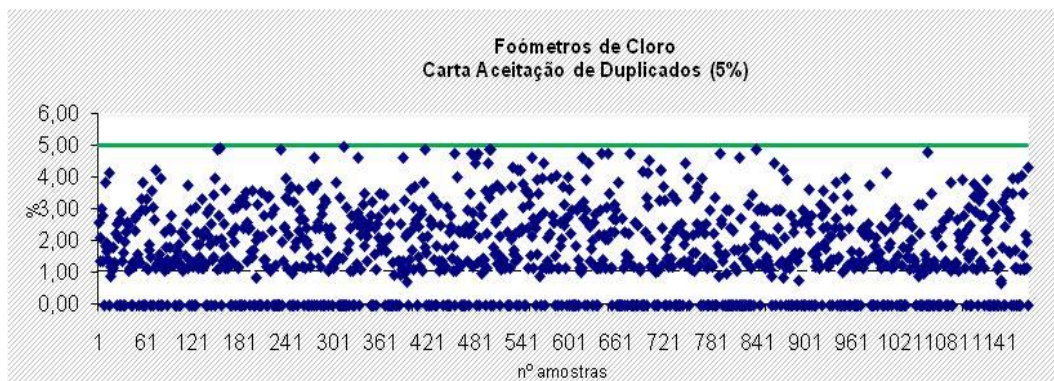


Ilustração 14 – Verificação Intermédia de Fotómetros de Cloro. (Fonte EPAL)

A análise de **duplicados** deve ser realizada por cada técnico, por sessão de trabalho numa amostra cuja concentração de cloro residual livre exceda o LQ do método, devendo-se variar a amostra. A Ilustração 15 apresenta em gráfico valores de duplicados obtidos nos fotómetros ao longo de um ano.



**Ilustração 15** – Duplicados obtidos no método dos Fotómetros de Cloro. (Fonte EPAL)

Considera-se um fotómetro apto para ser utilizado em rotina, se cumprir simultaneamente os critérios de aceitação definidos para a verificação de linearidade, comparação de métodos e verificação intermédia.

### 3.3 Método dos Analisadores em Contínuo (Online)

Os analisadores de cloro mais comumente utilizados na EPAL e em estudo nesta monografia, são os analisadores da HACH, CL17 (Ilustração 16). São analisadores de processo controlados por microprocessador, concebidos para monitorizar o teor de cloro, de maneira contínua, num fluxo de amostras. É possível monitorizar o cloro livre na gama de 0 a 5 mg/l.

A concentração de cloro, medida fotometricamente, é apresentada no visor de cristais líquidos com três dígitos, no painel frontal em mg/l de  $\text{Cl}_2$ .

O **princípio** do método, apresentado no Manual do Fabricante HACH - Analisador de Cloro CL17 (edição 9, 2014), consiste no método do DPD, descrito em seguida:

*O cloro livre disponível (ácido hipocloroso e iões hipoclorito) oxida o reagente do indicador de DPD a um pH entre 6,3 e 6,6 para formar um composto de cor magenta. A profundidade ou intensidade da cor resultante é proporcional à concentração de cloro na amostra. Uma solução-tampão específica para cloro livre mantém o pH adequado. Depois de a reação química estar concluída, a absorvância óptica a 510 nm é comparada com a absorvância medida através da amostra antes da adição dos reagentes. A concentração de cloro é calculada a partir da diferença de absorvâncias.*



**Ilustração 16** – Analisador de Cloro HACH - CL17 – (A) – Vista fechada; (B) – Vista interior.  
(Fonte EPAL)

Os **reagentes** utilizados são o indicador DPD e o tampão, que são colocados na caixa do instrumento em garrafas de 473 mL de cada. Estes reagentes são reabastecidos uma vez por mês.

O ciclo de **funcionamento** do analisador recolhe e analisa uma parte da amostra a cada 2,5 minutos. Durante o ciclo um módulo de bomba/válvula peristáltica linear controla o fluxo de entrada da amostra e injeta os volumes medidos dos reagentes do indicador e tampão.

A parte da amostra é recolhida na célula de medição do colorímetro, onde é medida a absorvância do branco. Esta medição permite compensar qualquer turvação ou cor natural na amostra e fornece um ponto de referência zero automático. Em seguida são adicionados os reagentes para desenvolver a cor magenta, que é medida e comparada com a referência.

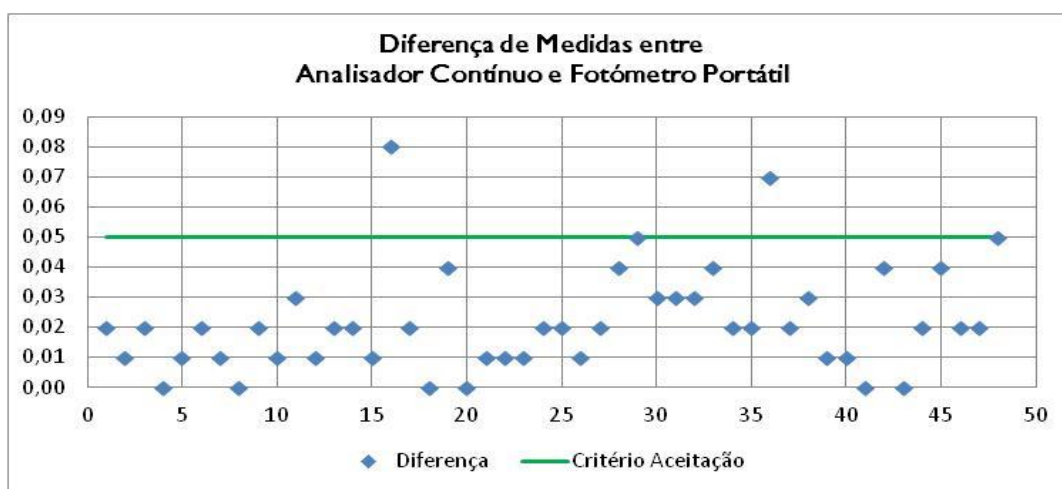
O analisador de cloro CL17 é fornecido com calibração de fábrica onde está integrada uma curva eletrónica pré-programada.

O **controlo de qualidade interno** praticado nestes analisadores consiste na comparação de valores sempre que possível com uma frequência semanal, com os fotómetros portáteis, sendo considerado como critério de aceitação  $\pm 0,05$  mg/l de  $\text{Cl}_2$ . Quando este critério não for cumprido realiza-se a calibração do analisador *online* por comparação, conforme descrito no manual do fabricante, registando-se o “GAIN” obtido, que deve estar compreendido entre 0,8 e 1,25.

Tendo por base as indicações de desempenho descritas no manual do equipamento, o limite de quantificação é de 0,04 mg/l de Cl<sub>2</sub> a precisão e a exatidão de ± 5%.

No Anexo 4, é apresentada como exemplo, uma folha com o controlo praticado num analisador em contínuo de cloro.

Na Ilustração 17, que se segue, apresenta-se como exemplo, a representação gráfica das diferenças observadas entre as medidas de um analisador em contínuo e de um fotómetro portátil, ao longo do ano de 2015.



**Ilustração 17** – Representação gráfica da diferença de medidas entre Analisador Contínuo e Fotómetro. (Fonte EPAL)

### 3.4 Ensaios Interlaboratoriais

A participação em ensaios interlaboratoriais enquadra-se no **controlo de qualidade externo** praticado, uma vez que corresponde a uma ação desempenhada pelo serviço, mas cuja realização depende de uma intervenção exterior (RELACRE, 1996).

Os ensaios interlaboratoriais em que o serviço tem participado ao longo dos anos são ensaios de aptidão, que tem por fim confirmar o nível de desempenho e a exatidão ou justeza dos resultados.

A estatística mais comum para avaliação do desempenho é através do cálculo do Z-score (Z), que apresenta a seguinte fórmula:

$$Z = \frac{X_{serviço} - X_{referência}}{s}$$

Sendo  $X_{serviço}$  o valor obtido pelo participante,  $X_{referência}$  o valor aceite como verdadeiro pelo organizador e  $s$  a unidade de desvio definida pelo organizador, que pode ser o desvio padrão do MRC, ou o desvio padrão da média dos participantes, ou ainda a incerteza do  $X_{referência}$ .

O critério de avaliação do desempenho é o seguinte:

$$|Z| \leq 2 \text{ Satisfatório}$$

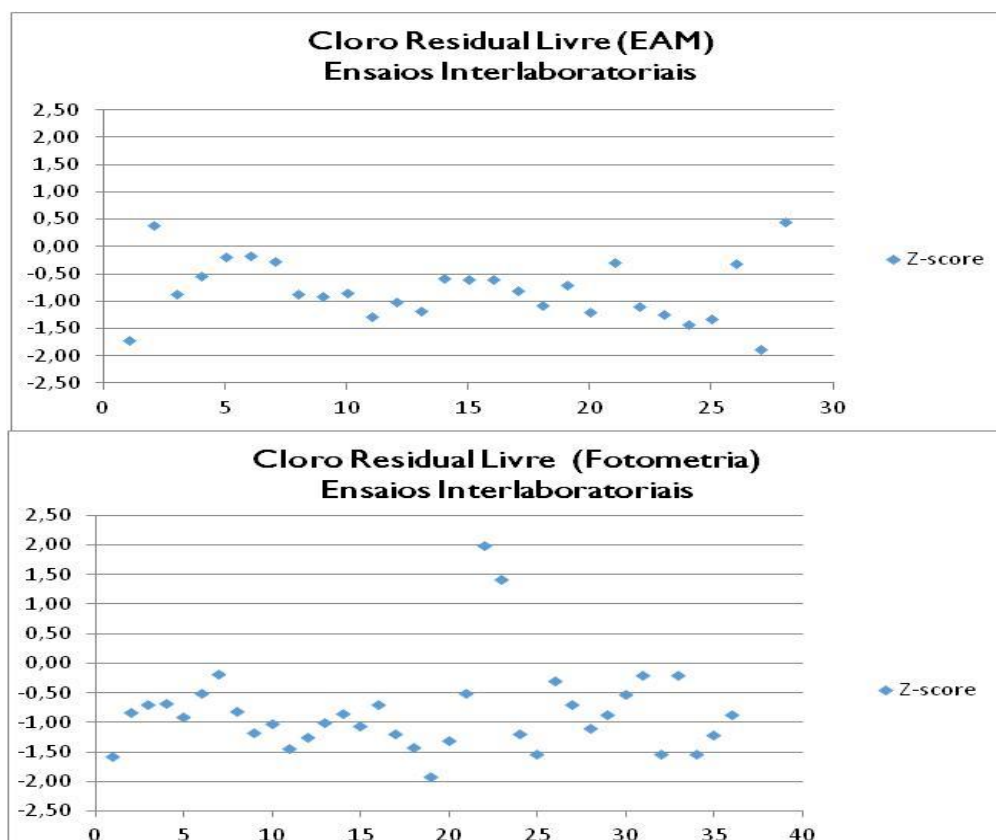
$$2 < |Z| \leq 3 \text{ Questionável}$$

$$|Z| > 3 \text{ Insatisfatório}$$

Quando o Z-score for insatisfatório ou for questionável em dois ensaios interlaboratoriais sucessivos, é evidência que algo de anormal está a acontecer e o serviço deve desencadear ações tendentes ao apuramento das causas e correção das mesmas, reavaliando logo que possível o seu desempenho.

No Anexo 6, apresentam-se os dados que originaram a Ilustração 18, apresentada em seguida, onde se evidencia o historial de participação dos últimos 10 anos (2005-2015) em ensaios interlaboratoriais de cloro livre pelos métodos de EAM e Fotometria e onde se pode verificar a evolução satisfatória do Z-score.

Para além de contribuírem para avaliar a justeza dos resultados os ensaios interlaboratoriais podem ser um meio prático de avaliar a incerteza, sendo esta, *um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão de valores que podem com razoabilidade ser atribuídos ao mesurando* (EURACHEM/CITAC - GUIDE CG4; 2012).



**Ilustração 18** – Representação gráfica do Z-score obtido pelos métodos EAM e Fotometria. (Fonte EPAL)

Assim sendo, tendo por base o histórico de participação dos ensaios interlaboratoriais e em virtude de estes englobarem todas as fontes relevantes de incerteza dos métodos analíticos de EAM e Fotometria para a determinação de cloro residual livre, podemos segundo o ponto 6 da norma NORDTEST TR537 (2012), considerar o desvio padrão da reprodutibilidade ( $S_r$ ) como a incerteza padrão combinada. Calculando-se a incerteza expandida ( $U$ ) pela fórmula:

$$U = K \times S_r$$

Em que  $K$  é o fator de expansão igual a 2, para um nível de confiança igual a 95%.

No Anexo 6, apresentam-se os valores obtidos para a incerteza padrão combinada e para a incerteza expandida, para os dois métodos, tendo-se obtido para o Método de Bancada por EAM, um  $U = 0,073$  e para o Método dos Analisadores Portáteis por Fotometria um  $U = 0,078$ .



## 4 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS, RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tratamento estatístico de dados apresentados neste ponto, tem como finalidade realizar a comparação dos métodos analíticos referidos no ponto 3, tendo como principal base metodologias referidas no livro *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* (Miller et al., 2010), cujo objetivo principal assenta no estudo da proximidade de valores entre os métodos cuja equivalência se quer validar.

Os dados em estudo perfazem um total de 390 valores que representam 4 pontos ao longo do sistema de tratamento e distribuição de água: P1 - estação de tratamento de água; P2 - sistema de adução; P3 - distribuição em alta e P4 - distribuição em baixa. Estes valores tiveram a proveniência em analisadores em contínuo e fotômetros portáteis, obtidos durante o ano de 2015, (Anexos 6 a 9).

Também sobre a comparação entre o método de bancada por EAM e o método dos fotômetros portáteis, irá ser apresentado um teste estatístico que irá complementar o já referido no ponto 3.2, permitindo consolidar a equivalência entre os dois métodos em toda a gama de trabalho.

Para o tratamento estatístico dos dados foi utilizada a folha de cálculo, *Microsoft Office Excel 2007*.

### 4.1 Verificação de valores atípicos ou aberrantes (*outliers*)

Quando dispomos de um conjunto alargado de dados devemos realizar uma análise prévia dos mesmos, de modo a verificar a existência de valores que evidenciem um grande afastamento em relação à média. Ao existirem, esses valores, são denominados de valores atípicos, aberrantes ou *outliers*.

A identificação desses valores atípicos pode realizar-se com recurso a gráficos ou a testes, a ISO 5725-2 (1994), recomenda o uso do Teste de *Grubbs* para esse fim, teste que se utilizou neste trabalho.

O **Teste de *Grubbs***, consiste no seguinte:

- Ordenar os valores por ordem crescente.
- Calcular o valor de G:



- Um valor suspeito,  $G1 = \frac{|valor\ suspeito - \bar{x}|}{s}$
- Dois valores suspeitos antagônicos,  $G2 = \frac{x_n - x_1}{s}$
- Dois valores suspeitos do mesmo lado,  $G3 = 1 - \frac{(n-3)s^2_{n-2}}{(n-1)s^2}$

Sendo,  $\bar{x}$  a média dos valores,  $s$  o desvio padrão,  $n$  o número de valores usados no estudo e  $s_{n-2}$  o desvio padrão após exclusão do par de valores suspeitos.

- Comparar com a tabela dos valores críticos de *Grubbs*, (Bruke, 2010).
- O critério de avaliação, considera suspeito se o  $G_{calculado} > G_{tabelado}$ .

Os resultados obtidos na aplicação deste teste aos 4 pontos em estudo, encontram-se na tabela seguinte.

**Tabela 5** – Resumo estatístico do Teste de *Grubbs* nos pontos em estudo.

		Teste de Grubbs								
		G1			G2			G3		
		Obtido		Tabelado	Obtido		Tabelado	Obtido		Tabelado
		Analizador	Fotómetro		Analizador	Fotómetro		Analizador	Fotómetro	
<b>Ponto 1</b> (52;95%)	Mínimo	1,737	1,863	2,970	4,473	4,560	5,380	0,113	0,121	0,273
	Máximo	2,736	2,697					0,252	0,259	
<b>Ponto 2</b> (50;95%)	Mínimo	1,583	1,579	2,956	3,816	3,568	5,350	0,089	0,083	0,280
	Máximo	2,233	1,991					0,212	0,160	
<b>Ponto 3</b> (50;95%)	Mínimo	3,478	3,523	2,956	5,011	5,118	5,350	0,514	0,487	0,280
	Máximo	1,533	1,595					0,100	0,091	
<b>Ponto 3</b> (47;95%)	Mínimo	2,035	1,747	2,929	4,119	3,879	5,290	0,168	0,139	0,294
	Máximo	2,084	2,132					0,197	0,169	
<b>Ponto 4</b> (43;95%)	Mínimo	2,217	2,307	2,893	4,017	4,189	5,210	0,229	0,219	0,313
	Máximo	1,800	1,882					0,149	0,1769	

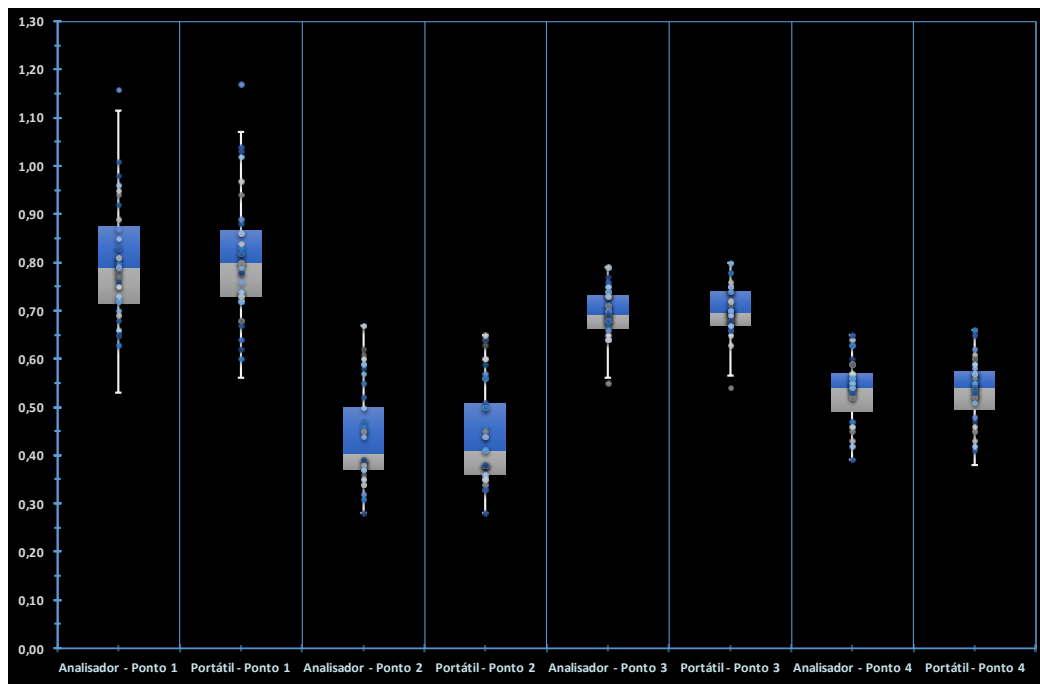
Pelos resultados obtidos, verifica-se que só no Ponto 3 existem valores atípicos nos valores mínimos, tanto para o analisador em contínuo, como para o fotómetro portátil. Depois de eliminados esses valores, realizou-se novo Teste de *Grubbs*, tendo todos os valores cumprido o critério de aceitação.

O recurso ao meio gráfico para detetar valores atípicos é também uma ferramenta útil, destacando-se o **Diagrama de Caixa-e-bigodes**. Este diagrama é um método não paramétrico, mas é considerado uma ferramenta robusta da estatística, pois é pouco influenciado pelos valores extremos (RELACRE, 2012).



Neste diagrama calcula-se a mediana e os quartis inferior (25% dos menores valores) e superior (75% dos valores observados). A caixa representa os 50% dos valores observados. O segmento de reta vertical que liga o topo da caixa ao valor mais alto observado e a base da caixa ao menor valor observado é denominado fio de bigode (RELACRE, 2012).

Realizou-se o diagrama caixa-e-bigodes para os 4 pontos em estudo e os resultados obtidos encontram-se no gráfico da Ilustração 19.



**Ilustração 19** – Diagrama de caixa-e-bigodes para os pontos em estudo.

Neste gráfico, pela altura da caixa e pelo tamanho do fio de bigode podemos retirar informação sobre a dispersão dos dados, verificando-se assim, que o Ponto 1 é o que apresenta maior dispersão de valores e o Ponto 3 o que apresenta menor dispersão de valores.

Constata-se ainda, que para cada ponto, existe entre o analisador e o fotômetro uma semelhança no conjunto de dados em análise e na dispersão obtida, o que evidencia a equivalência dos dois métodos analíticos.

Os valores atípicos evidenciados por esta representação gráfica, aparecem simultaneamente para o analisador e para o fotômetro, no Ponto 1 (valores máximos) e Ponto 3 (valores mínimos), estes últimos coincidentes com o já apresentado no Teste de *Grubbs*.

É no entanto de salientar, que a decisão de excluir pontos atípicos deve ser tomada com cuidado, uma vez, que a mesma influência a precisão e exatidão dos resultados (RELACRE, 2012).

Assim sendo, essa exclusão só deve ser realizada quando atribuída a erros técnicos na realização dos métodos analíticos, o que não corresponde aos pontos em estudo, em que o aparecimento de valores atípicos fica a dever-se a situações operacionais de alterações de exploração do sistema de cloração da água, o que é validado pelo aparecimento em simultâneo dos valores atípicos nos dois métodos em estudo.

Muito embora o referido anteriormente, optou-se por apresentar nos testes estatísticos a seguir expostos, os cálculos para o Ponto 3, com e sem os valores atípicos, de modo a demonstrar a sua possível influência nos resultados alcançados.

## 4.2 Testes de Hipótese

Quando se pretende comparar os dados obtidos por dois métodos ou dois equipamentos, avaliando se as diferenças entre eles têm significado ou se resultam de meros erros aleatórios, utiliza-se um teste de hipótese (RELACRE, 2000).

Os testes de hipótese são testes paramétricos, em que a hipótese nula ( $H_0$ ) é uma afirmação acerca de um parâmetro da população, utilizando informação relativa à amostra, e que é presumida como verdadeira até ser declarada falsa (ISO 3534-1, 2006).

### 4.2.1 Teste da análise de variâncias – ANOVA fator único

O teste ANOVA fator único, vai testar a hipótese nula de que as médias das duas populações são iguais ( $H_0: \mu_1 = \mu_2$ ), utilizando para esse fim as variâncias.

Este teste vai comparar as variâncias entre as médias dos grupos e a variância dentro dos grupos, determinando se os grupos são todos parte de uma população maior ou populações separadas com características diferentes.

O critério de aceitação deste teste considera, **F calculado (F) < F tabelado (F crítico)**, aceita-se a hipótese nula, isto é, não existem diferenças significativas entre as médias para um nível de significância  $\alpha$  (normalmente  $\alpha=0,05$ ) (RELACRE, 2012).

A estatística de **F**, também pode ser avaliada pelo **valor P**, que se considera ser a medida da confiança nos resultados obtidos por testes de significância (ISO 3534-1, 2006).

Se  $\text{valor } P \leq \alpha$ , rejeita-se a hipótese nula, caso contrário, não existe evidência de diferenças significativas e a hipótese nula é aceita (RELACRE, 2012).

Realizou-se o teste da ANOVA fator único, para cada um dos 4 pontos em estudo, de modo a verificar se os métodos utilizados pelo analisador em contínuo e pelo fotômetro não evidenciavam diferenças significativas. Os resultados obtidos encontram-se sumarizados na Tabela 6.

**Tabela 6** – Resultados estatísticos da aplicação da análise de variâncias aos pontos em estudo.

ANOVA - fator único								
Ponto 1	SUMÁRIO							
		<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
		Analisador	52	41,87	0,805192308	0,016813688		
		Fotômetro	52	42,08	0,809230769	0,017893514		
		<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>g</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
		Entre grupos	0,000424038	1	0,000424038	0,024435186	0,876092	3,934253
		Dentro de grupos	1,770067308	102	0,017353601			
	Total	1,770491346	103					
Ponto 2	SUMÁRIO							
		<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
		Analisador	50	22,09	0,4418	0,010443633		
		Fotômetro	50	22,18	0,4436	0,010750041		
		<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>g</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
		Entre grupos	8,1E-05	1	8,1E-05	0,007643791	0,930509	3,938111
		Dentro de grupos	1,03849	98	0,010596837			
	Total	1,038571	99					
Ponto 3	SUMÁRIO							
		<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
		Analisador	50	34,3	0,686	0,004604082		
		Fotômetro	50	34,39	0,6878	0,004948122		
		<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>g</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
		Entre grupos	8,1E-05	1	8,1E-05	0,016959437	0,896653	3,938111
		Dentro de grupos	0,468058	98	0,004776102			
	Total	0,468139	99					
Ponto 3 (após retirar valores atípicos)	SUMÁRIO							
		<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
		Analisador	47	32,85	0,69893617	0,001909713		
		Fotômetro	47	32,95	0,70106383	0,002153191		
		<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>g</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
		Entre grupos	0,000106383	1	0,000106383	0,052367942	0,819501	3,944539
		Dentro de grupos	0,186893617	92	0,002031452			
	Total	0,187	93					
Ponto 4	SUMÁRIO							
		<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
		Analisador	43	22,94	0,533488372	0,004189922		
		Fotômetro	43	22,97	0,534186047	0,004467774		
		<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>g</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
		Entre grupos	1,04651E-05	1	1,04651E-05	0,002417529	0,960902	3,954568
		Dentro de grupos	0,363623256	84	0,004328848			
	Total	0,363633721	85					

Verifica-se que em todos os pontos o  $F < F \text{ crítico}$  e que o  $\text{valor } P$  apresenta valores bastante superiores a 0,05, nível de significância escolhido, dando um grande grau de confiança aos resultados obtidos.

Considera-se assim, que em todos os pontos, não existe diferenças significativas entre os dois métodos analíticos, para um nível de confiança de 95%.

#### 4.2.2 Teste t das diferenças (dados emparelhados)

O **Teste t dos dados emparelhados**, é utilizado quando se pretende comparar dois métodos com amostras diferentes, por exemplo obtidas em dias diferentes, como no caso em estudo. Este método é mais adequado que o teste t das médias, pois permite separar as variações devido ao método das variações devido às amostras. Isso é conseguido, analisando a diferença dos valores obtidos entre cada par de valores dados pelos dois métodos analíticos (RELACRE, 2000).

Parte-se da hipótese de que se não há diferença entre os dois métodos então as diferenças têm origem nas populações com  $\mu_d=0$  ( $H_0: \mu_d=0$ ) (RELACRE, 2012).

Os dados emparelhados devem ser relativos a amostras com concentrações semelhantes, não devendo diferir entre elas mais do que um fator de 10, pois assenta-se no pressuposto, que quaisquer erros aleatórios e/ou sistemáticos são independentes da concentração (Miller et al., 2010).

Para a realização deste teste é necessário que as duas amostras tenham o mesmo número de valores de modo a que se possa calcular a diferença entre eles.

Este teste implica a comparação entre dois valores de **t**, o **t experimental**, designado por  $t_{exp}$  e o **t tabelado** designado por  $t_{tab}$ .

O  $t_{exp}$  calcula-se conforme já apresentado anteriormente no ponto 3.2, pela fórmula:

$$t_{exp} = \frac{(\bar{d} \times \sqrt{n})}{s_d}$$

Sendo,  $\bar{d}$  a média das diferenças,  $n$  o número de ensaios e  $s_d$  o desvio padrão das diferenças.

O critério de aceitação para este teste é  $|t_{exp}| \leq t_{tab}$ .

Para os 4 pontos em estudo foi realizado este teste, apresentando a Tabela 7 os resultados obtidos.

**Tabela 7 – Resultados do Teste t das diferenças (dados emparelhados), para os pontos em estudo.**

Teste t dados emparelhados					
	Analisador		Fotómetro		
<b>Ponto 1</b>	Média	0,805192308	0,809230769		
	Variância	0,016813688	0,017893514		
	Observações	52	52		
	Correlação de Pearson	0,983611324			
	Hipótese de diferença de média	0			
	g	51			
	Stat t	-1,20369527			
	P(T<=t) bi-caudal	0,234264782			
t crítico bi-caudal	2,007583728				
<b>Ponto 2</b>	Média			0,4418	0,4436
	Variância			0,010443633	0,010750041
	Observações			50	50
	Correlação de Pearson			0,987644751	
	Hipótese de diferença de média			0	
	g			49	
	Stat t			-0,783288903	
	P(T<=t) bi-caudal			0,437227165	
t crítico bi-caudal			2,009575199		
<b>Ponto 3</b>	Média	0,686	0,6878		
	Variância	0,004604082	0,004948122		
	Observações	50	50		
	Correlação de Pearson	0,949045227			
	Hipótese de diferença de média	0			
	g	49			
	Stat t	-0,573462344			
	P(T<=t) bi-caudal	0,568954469			
t crítico bi-caudal	2,009575199				
<b>Ponto 3 (após retirar valores atípicos)</b>	Média			0,69893617	0,70106383
	Variância			0,001909713	0,002153191
	Observações			47	47
	Correlação de Pearson			0,874294455	
	Hipótese de diferença de média			0	
	g			46	
	Stat t			-0,641442917	
	P(T<=t) bi-caudal			0,524418375	
t crítico bi-caudal			2,012895567		
<b>Ponto 4</b>	Média	0,533488372	0,534186047		
	Variância	0,004189922	0,004467774		
	Observações	43	43		
	Correlação de Pearson	0,96232689			
	Hipótese de diferença de média	0			
	g	42			
	Stat t	-0,251670025			
	P(T<=t) bi-caudal	0,802523529			
t crítico bi-caudal	2,018081679				

Assumiu-se para a realização deste teste estatístico, que a amostra representa corretamente a população e esta segue a distribuição normal, como aliás se pode verificar nos gráficos apresentados na parte superior direita dos Anexos 6 a 9.

Em todos os pontos em estudo o critério de aceitação deste teste é cumprido, a hipótese nula não é rejeitada, pelo que se considera, que os resultados obtidos por ambos os métodos não divergem significativamente, para um nível de confiança de 95%.

### 4.3 Teste de regressão linear entre dois métodos de ensaio

Quando os métodos analíticos são utilizados em gamas mais alargadas de concentrações ou quando se quer validar um métodos em toda a gama de trabalho deve utilizar-se o **Teste da regressão linear** (RELACRE, 2000).

Nos pontos em estudo, conforme se pode verificar na Ilustração 19, observa-se para alguns pontos uma maior dispersão de valores, pelo que se considerou importante a realização deste teste de modo a avaliar a equivalência entre os métodos em estudo.

Estabelece-se um gráfico de regressão entre os dados obtidos nos dois métodos, colocando o método considerado de referência nas abcissas e o outro método nas ordenadas, por se considerar que os erros relativos ao eixo das abcissas são desprezáveis em relação aos associados ao eixo das ordenadas (Miller et al., 2010).

A concordância dos resultados é avaliada pela equação do tipo  $y = b \cdot x + a$ , considerando  $y$  o Método 1 e  $x$  o Método 2 teremos a seguinte equação que representa a regressão linear entre os dois métodos (RELACRE, 2000):

$$\text{Método 1} = b \cdot \text{Método 2} + a$$

Sendo,  $b$  o declive e  $a$  a ordenada na origem.

Considerando-se que os métodos não apresentam desvios sistemáticos se a equação apresentada tender para a equação:

$$\text{Método 1} = \text{Método 2}$$

Isso só é possível se:

- O intervalo de confiança para a ordenada na origem ( $a \pm S_a \cdot t$ ) contiver o valor **0**. Sendo,  $S_a$  o desvio padrão da ordenada na origem e  $t$  o valor tabelado para um grau de confiança e  $(n-2)$  graus de liberdade, com  $n$  representando o  $n^\circ$  de ensaios.
- O intervalo de confiança para o declive ( $b \pm S_b \cdot t$ ) contiver o valor **1**. Sendo,  $S_b$  o desvio padrão da ordenada na origem e  $t$  o valor tabelado para um grau de confiança e  $(n-2)$  graus de liberdade, com  $n$  representando o  $n^\circ$  de ensaios.

O critério de aceitação deste teste, considera-se, quando as duas condições acima descritas são verificadas simultaneamente para um determinado nível de confiança.

Na Ilustração 20 apresenta-se o resumo do teste da regressão para os 4 pontos em estudo.

Verifica-se em todos os pontos o cumprimento do critério de aceitação do teste, com exceção do Ponto 3 em que se retiraram os valores atípicos, pois nesta situação, os valores concentram-se numa gama restrita de concentrações, não sendo neste caso recomendado aplicar este teste. No entanto, verifica-se que para este mesmo Ponto 3, considerando todos os valores obtidos, o que se afigura mais coerente com a realidade operacional, o critério de aceitação do teste de regressão é cumprido.

Verifica-se igualmente uma boa correlação entre os métodos, o que é evidenciado pelo valor de  $r$  (R múltiplo), que ao tender para 1, assinala uma forte correlação positiva (ISO 3534-1, 2006).

Este teste evidencia que os métodos analíticos em estudo, dos analisadores em contínuo e dos fotómetros portáteis, são estatisticamente concordantes para um nível de confiança de 95%.

### Teste da Regressão Linear

Ponto 1	Estadística de regressão			
	R múltiplo	0,983611324		
Quadrado de R	0,967491237			
Quadrado de R ajustado	0,966841061			
Erro-padrão	0,023611947			
Observações	52			
	<b>Coefficientes</b>	<b>Erro-padrão</b>	<b>95%inferior</b>	<b>95%superior</b>
ordenada	0,033614773	0,020268144	-0,07094992	0,074324538
declive	0,953470337	0,024717178	0,903824425	1,00311625

Ponto 2	Estadística de regressão			
	R múltiplo	0,987644751		
Quadrado de R	0,975442154			
Quadrado de R ajustado	0,974930532			
Erro-padrão	0,016180739			
Observações	50			
	<b>Coefficientes</b>	<b>Erro-padrão</b>	<b>95%inferior</b>	<b>95%superior</b>
ordenada	0,009969777	0,010151066	-0,010440309	0,030379963
declive	0,97346759	0,022294373	0,92864175	1,01829343

Ponto 3	Estadística de regressão			
	R múltiplo	0,949045227		
Quadrado de R	0,900686843			
Quadrado de R ajustado	0,898617819			
Erro-padrão	0,021604903			
Observações	50			
	<b>Coefficientes</b>	<b>Erro-padrão</b>	<b>95%inferior</b>	<b>95%superior</b>
ordenada	0,056348316	0,030332678	-0,00463962	0,117336252
declive	0,915457523	0,043876711	0,827237484	1,003677561

Ponto 3 (após retirar valores atípicos)	Estadística de regressão			
	R múltiplo	0,874294455		
Quadrado de R	0,764300795			
Quadrado de R ajustado	0,759155034			
Erro-padrão	0,021446324			
Observações	47			
	<b>Coefficientes</b>	<b>Erro-padrão</b>	<b>95%inferior</b>	<b>95%superior</b>
ordenada	0,12169402	0,047876155	0,025266496	0,218121543
declive	0,823380306	0,068144784	0,686129667	0,960630945

Ponto 4	Estadística de regressão			
	R múltiplo	0,96232689		
Quadrado de R	0,928073043			
Quadrado de R ajustado	0,924269947			
Erro-padrão	0,017813002			
Observações	43			
	<b>Coefficientes</b>	<b>Erro-padrão</b>	<b>95%inferior</b>	<b>95%superior</b>
ordenada	0,035668129	0,022133754	-0,009031893	0,080368151
declive	0,931922963	0,041121304	0,848876905	1,01496912

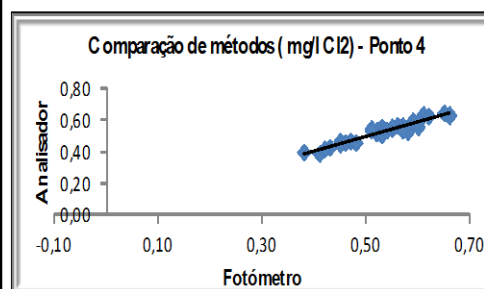
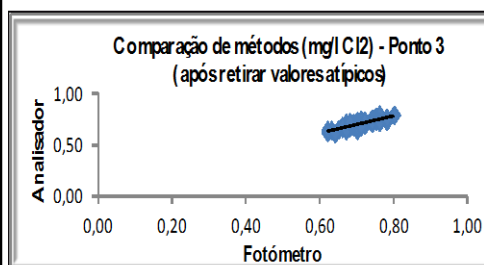
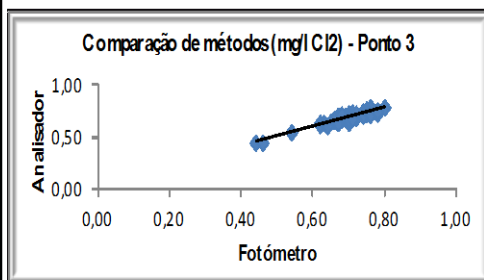
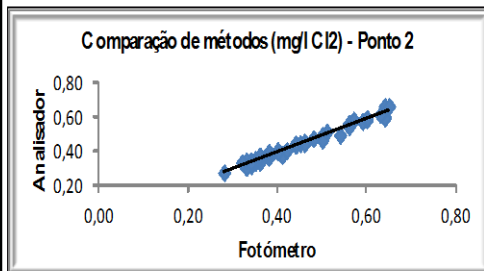
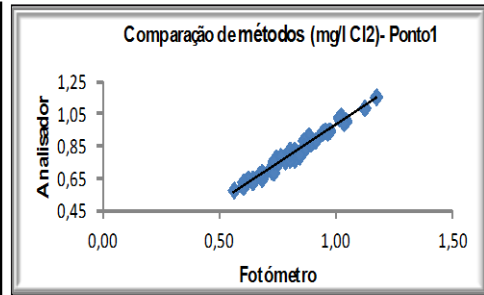


Ilustração 20 – Resumo estatístico do teste da regressão linear aplicado aos pontos em estudo.



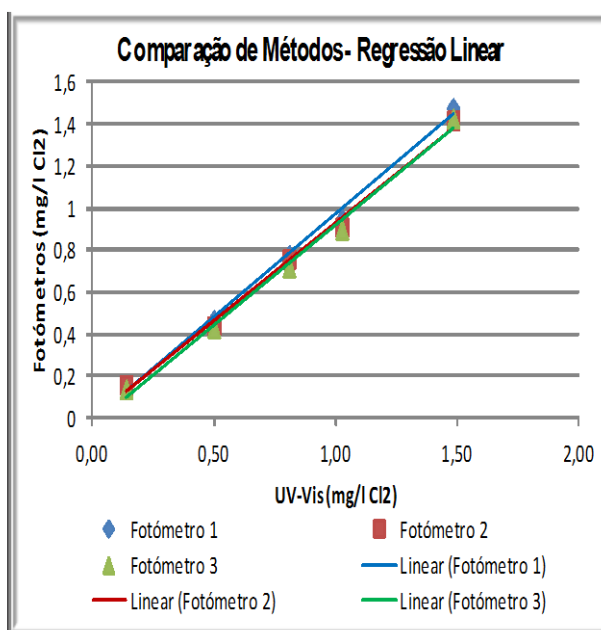
Aplicou-se igualmente o teste da regressão linear à comparação do método de bancada (considerado de referência) realizado no espectrofotómetro UV-Vis e do método dos fotómetros portáteis, tendo por base os dados da Tabela 8.

**Tabela 8** – Dados obtidos dos métodos analíticos, em mg/l de Cl<sub>2</sub>, para os métodos realizados em UV-VIS e Fotómetros.

UV-VIS	Fotómetro 1	Fotómetro 2	Fotómetro 3
0,14	0,15	0,16	0,14
0,50	0,47	0,44	0,43
0,81	0,78	0,76	0,72
1,02	0,95	0,91	0,90
1,48	1,48	1,42	1,43

O resumo estatístico do teste da regressão linear aplicado a estes dois métodos encontra-se na Ilustração 21.

UV-Vis / Fotómetro 1				
R múltiplo	0,997998265			
	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro-padrão</i>	<i>95% inferior</i>	<i>95% superior</i>
Interceptar	-0,01014647	0,032800368	-0,114531881	0,094238938
Variável X 1	0,982463888	0,035944054	0,868073866	1,09685391
UV-Vis / Fotómetro 2				
R múltiplo	0,997193853			
	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro-padrão</i>	<i>95% inferior</i>	<i>95% superior</i>
Interceptar	-0,00105262	0,037001983	-0,118809449	0,116704202
Variável X 1	0,93550965	0,040548365	0,806466655	1,064552645
UV-Vis / Fotómetro 3				
R múltiplo	0,996583777			
	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro-padrão</i>	<i>95% inferior</i>	<i>95% superior</i>
Interceptar	-0,03006214	0,041674858	-0,162690137	0,102565858
Variável X 1	0,954509037	0,045669102	0,809169572	1,099848502



**Ilustração 21** – Resumo estatístico da aplicação do teste da regressão linear aos métodos realizados em UV-Vis e Fotómetros.

É evidenciado por este teste, que para um nível de confiança de 95%, os métodos analíticos para a determinação de cloro residual livre por EAM e por fotometria, são estatisticamente concordantes.



## 5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no tratamento estatístico para a comparação dos três métodos analíticos que têm por base o DPD para a determinação do cloro residual livre na água, método EAM, método fotométrico dos analisadores portáteis (fotómetros) e método dos analisadores em contínuo (*online*), não evidenciaram diferenças significativas no seu desempenho, para um nível de confiança de 95%, podendo concluir-se que são equivalentes.

Em virtude das amostras que compuseram este estudo terem um carácter dinâmico, resultante das variações operacionais do sistema de cloragem da água, foi possível comprovar, na comparação estatística dos métodos, que o teste das amostras emparelhadas é o teste mais robusto para comparar métodos analíticos em que as amostras apresentam baixa variabilidade de concentração, não se tendo verificado influência significativa nos resultados deste teste, pela exclusão, ou não, de valores atípicos na análise preliminar dos dados.

No estudo realizado, foi ainda possível comprovar, que o teste da regressão linear, é adequado para amostras com gama de concentração alargada, verificando-se uma forte correlação entre os métodos.

No acompanhamento operacional dos três métodos analíticos, é notória a semelhança da precisão intermédia dos resultados obtidos, assim como a exatidão dos mesmos, esta última devidamente alicerçada nos resultados satisfatórios alcançados nos ensaios interlaboratoriais.

Este estudo torna-se assim relevante, pois permite:

- Demonstrar a fiabilidade dos valores emanados pelos analisadores *online* de cloro residual livre, que são uma realidade presente no dia-a-dia das entidades gestoras e distribuidoras de água, constituindo um importante instrumento operacional para o controlo dos postos de cloragem e para a monitorização em tempo real do cloro residual livre nas estações de tratamento, adutores e ramais de distribuição, requisito essencial para assegurar a qualidade da água para consumo humano.
- Enquadrar-se com o preconizado pela Diretiva (UE) 2015/1787, contribuindo para demonstrar, que os analisadores *online* são uma certeza de futuro na monitorização no domínio hídrico, podendo vir a utilizar-se os seus resultados, de forma segura, nos programas de monitorização para a verificação da conformidade dos parâmetros legais.



## Bibliografia

ACQUATRON – **Desinfección com cloro**. [Acedido em 28 de dezembro de 2015].

Disponível na Internet: [http://www.aquatron.cl/pdf/desinfeccion\\_con\\_cloro.pdf](http://www.aquatron.cl/pdf/desinfeccion_con_cloro.pdf).

AGARWALL, S.K. (2009) – **Water Pollution**. New Delhi: APH Publishing Corporation, 2009. ISBN 978-8-176-48832-7. p. 1-40. [Acedido em 8 de novembro de 2015]. Disponível na Internet:

[https://books.google.com.br/books?id=VRI-24p3ju8C&dq=water+pollution&hl=pt-BR&source=gbs\\_navlinks\\_s](https://books.google.com.br/books?id=VRI-24p3ju8C&dq=water+pollution&hl=pt-BR&source=gbs_navlinks_s).

APHA / AWWA / WEF – **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22ª Edição. Washington, D. C.: Eugene W. Rice, Rodger B. Braid, Andrew D. Eaton, Lenore S. Clesceri, 2012. ISBN 978-087553-013-0. p. 4-56 – 4-68.

BRANCO, Samuel Murgel (1978) – **Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária**. 2ª Edição. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1978. ISBN 7.35.001.13. p. 284-289.

**BS EN 900:2014** – *Chemicals used for treatment water intend for human consumption – Calcium hypochlorite*. London, England: British Standards Institution, 2014. ISBN 978 0 580 801396 6. p. 1-34.

**BS EN 901:2013** – *Chemicals used for treatment water intend for human consumption – Sodium hypochlorite*. London, England: British Standards Institution, 2013. ISBN 978 0 580 800122 2. p. 1-42.

**BS EN 937:2009** – *Chemicals used for treatment water intend for human consumption – Chlorine*. London, England: British Standards Institution, 2009. ISBN 978 0 580 58598 2. p. 1-26.

BURKE, Shaun – **Missing Values, Outliers, Robust Statistics & Non-parametric Methods**. LC.GC Europe Online Supplement, 2001. p. 19-24. [Acedido em 19 de março de 2016]. Disponível na Internet:

[http://www.chromatographyonline.com/search/apachesolr\\_search/outlier](http://www.chromatographyonline.com/search/apachesolr_search/outlier).

CITAC/EURACHEM – **Guide to Quality in Analytical Chemistry**. CITAC e EURACHEM, 2002. sem ISBN. p. 1-57.

De ZUANE, Jonh (1997) – **Handbook of Drinking Water Quality**. 2ª Edição. New York: Jonh Wiley & Sons, 1997. ISBN 0-471-287-89-X. p. 1-18. [Acedido em 14 de novembro de 2015]. Disponível na Internet:

[https://books.google.com.br/books?id=MuoGLYYjdIQC&dq=water+quality&hl=pt-BR&source=gbs\\_navlinks\\_s](https://books.google.com.br/books?id=MuoGLYYjdIQC&dq=water+quality&hl=pt-BR&source=gbs_navlinks_s)

**Decreto - Lei nº 236/1998**, estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos (consumo humano, vida aquícola, balneares, rega), assim como as normas de descarga das águas residuais na água e no solo. Diário da República N° 176, 1ª série, 1998-08-01. p. 3676-3722.

**Decreto - Lei nº 243/2001**, transpôs para a ordem jurídica interna a Diretiva 98/83/CE. Diário da República N° 206, 1ª série, 2001-09-05. p. 5754-5765.

**Decreto - Lei nº 306/2007**, estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano, procedendo à revisão do Dec.-Lei nº 243/2001. Diário da República N° 164, 1ª série, 2007-08-27. p. 5747-5765.

**Diretiva n.º 98/83/EC**, de 3 de Novembro 1998, relativa à qualidade da água para consumo humano. Jornal Oficial da Comunidade Europeia L 330, 1998-12-05. p. 32-54.

**Diretiva (UE) 2015/1787**, de 6 de outubro de 2015, que altera os anexos II e III da Diretiva 98/83/CE do Conselho relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. Jornal Oficial da União Europeia L 260, 2015-10-07. p. 6-17.

FNS (2014) – **Manual da Cloração da Água em Pequenas Comunidades**. 1ª Edição. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2014. p. 1-14. [Acedido em 21 de novembro de 2015]. Disponível na Internet: <http://www.funasa.gov.br>

CRUICKSHANK, R. et al. – **Microbiologia Médica**. I Volume. 5ª Edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1973. sem ISBN. p. 115-147.

GLEESON, Cara; GREY, Nick (1997) – **The Coliform Index and Waterborne Disease**. 1ª Edição. London: E&FN SPON, 1997. ISBN 0419 21870 X. p 1-60.

HANSLMEIER, Arnold (2011) – **Water in the Universe**. Springer Science & Business Media, 2011. ISBN 978-90-481-9983-9. p. 1-36. [Acedido em 7 de novembro de 2015]. Disponível na Internet:

[http://books.google.com.br/books?id=Mj5tSld5tjMC&dq=water+in+the+universe&hl=pt-BR&source=gbs\\_navlinks\\_s](http://books.google.com.br/books?id=Mj5tSld5tjMC&dq=water+in+the+universe&hl=pt-BR&source=gbs_navlinks_s).

**ISO 3534-1:2006** – *Statistics – Vocabulary and symbols – Part 1: General statistical terms and terms used in probability*. 2ª Edição. Geneva, Switzerland: ISO, 2006-10-15. sem ISBN. p. 1-36, 48-51, 70-72.

**ISO 3534-2:2006** – *Statistics – Vocabulary and symbols – Part 2: Applied statistics*. 2ª Edição. Geneva, Switzerland: ISO, 2006-09-15. sem ISBN. p. 5-7, 23-32.

**ISO 5725-2:1994** – *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*. 1ª Edição. Geneva, Switzerland: ISO, 1994-12-22. sem ISBN. p. 41-45.

**ISO 8466-1:1990** – *Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function*. Geneva, Switzerland: ISO, 1990-03-01. sem ISBN. p. 1-8.

**ISO/TS 13530:2009** – *Water quality - Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis*. Geneva, Switzerland: ISO, 2009-03-15. sem ISBN. p. 1-39.

LE MINOR, Léon; VÉRON, Michel (1989) – **Bacteriologie Médicale**. 2ª Edição. Paris: Médecine-Sciences- Flammarion, 1989. ISBN 2-257-12418-9. p. 4-5, 273-274.

**Manual do Utilizador do Analisador de Cloro CL17**. 9ª Edição. EUA/Alemanha: HACH, 2014.

**Manual do Utilizador do Photometer-System MD100**. 3b Edição. Dortmund: Lovibond, 2011.

**Mémento Technique de L'Eau** – 8ª Edição. Paris: Dégremon, 1978. ISBN 2-85014-001-5. p. 401-403, 650-673.

MILLER, James N; MILLER, Jane C (2010) – **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 6ª Edição. England: Pearson, 2010. ISBN 978-0-273-73042-2. p. 17-59, 110-140.

**NORDTEST TR 537:2012** – *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories*. Edição 3.1. Oslo: NORDTEST, 2012. sem ISBN p. 17-20.

OMS (1995) – **Desinfecção da Água**. Traduzido para Português por Maria Luísa Gouveia. Copenhagen: Gabinete Regional para a Europa da OMS, 1995. sem ISBN. p. 1-22.

PELCZAR, Michael J.; CHAN, E.C.S.; KRIEG, Noel R. (1993) – **Microbiology Concepts and Applications**. 1ª Edição. McGraw-Hill, INC, 1993. ISBN 0-07-049258-1. p. 200-235.

PORTUGAL. Direção Geral dos Recursos Naturais – **Cartaz Proteger a Água para Proteger a Vida: Carta Europeia da Água**. Lisboa: DGRN, 1988. sem ISBN.

PORTUGAL. IPQ – **Vocabulário Internacional Termos de Metrologia Legal**. 1ª Edição. Caparica: IPQ, 2009. ISBN 978-972-763-107-0. p. 9-20.

PORTUGAL. IRAR – **Recomendação IRAR nº 05/2007**. Lisboa: IRAR, 2007. sem ISBN. p. 1-11.

PORTUGAL. RELACRE – **Validação de Métodos e Incertezas em Laboratórios Químicos** (Curso de Formação). Lisboa: RELACRE, outubro 2012. sem ISBN. p. 1-60.

PORTUGAL. RELACRE – **Guia RELACRE 13** - Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química. Lisboa: RELACRE, fevereiro 2000. ISBN 972-8574-02-9. p. 1-50.

PORTUGAL. RELACRE - **Guia RELACRE 3** - Validação de Resultados em Laboratórios Químicos. Lisboa: RELACRE, janeiro 1996. ISBN 972-96727-2-5. p. 1-47.

PORTUGAL. RELACRE – **Guia RELACRE 9** - Alguns Exemplos de Cartas de Controlo em Laboratórios de Análise Química. Lisboa: RELACRE, novembro 1998. ISBN 972-8574-02-9. p. 1-45.

RICHTER, Carlos A.; NETTO, José M. de Azevedo (1991) – **Tratamento de Água**. 1ª Edição. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1991. ISBN 85-212-0053-6. p. 1-5, 280-288.

RODIER, Jean; LEGUBE, Bernard; MERLET, Nicole (2009) – **L'Analyse de l'eau**. 8ª Edição. Paris: DUNDOD, 2009. ISBN 978-2-10-054179-9. p. 611-630, 1232-1234.

UNESCO (2012) – **Water, Cultural Diversity and Global Environmental Change**. Barbara Rose Jonston. Springer – UNESCO-IHP. ISBN 978-602-98372-4-7. p. v - xx. [Acedido em 15 de novembro de 2015]. Disponível na Internet: <http://unesdoc.unesco.org/images/0021/002151/215119e.pdf>

WHO (2003) – **Chlorine in Drinking-water**. Geneva, Switzerland: WHO, 2003. p. 1-11. [Acedido em 12 de dezembro de 2015]. Disponível na Internet: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chlorine.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chlorine.pdf).

WHO (2004) – **Safe Piped Water**. 1ª Edição. Richard Ainsworth. London, England: IWA Publishing, 2004. ISBN 92 4156251 X. p. 1-23.

WHO (2011) – **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4ª Edição. Geneva, Switzerland: WHO, 2011. ISBN 978 92 4 154815 1. p. 1-23, 45-75, 96-127, 140-151, 172-188, 223-229, 334-335.

WHO (2014) – **Progress on Drinking Water and Satitation**. Geneva: WHO / UNICEF, 2014. ISBN 978-92-4-150724-0. p. 14-17. [Acedido em 28 de novembro de 2015].

Disponível na Internet:

[http://www.unicef.org/publications/files/JMP\\_report\\_2014\\_webEng.pdf](http://www.unicef.org/publications/files/JMP_report_2014_webEng.pdf).

## **Anexos**

Anexo 1 – Parâmetros das curvas de calibração – Método EAM.

Anexo 2 – Dados de controlo de qualidade do cloro residual livre – Método EAM.

Anexo 3 – Verificação periódica de fotómetros.

Anexo 4 – Assistência operacional aos equipamentos *online*.

Anexo 5 – Ensaio interlaboratoriais

Anexo 6 – Comparação de métodos (dados base e complemento da estatística) – Ponto 1

Anexo 7 – Comparação de métodos (dados base e complemento da estatística) – Ponto 2

Anexo 8 – Comparação de métodos (dados base e complemento da estatística) – Ponto 3

Anexo 9 – Comparação de métodos (dados base e complemento da estatística) – Ponto 4



**ANEXO 1**

**PARÂMETROS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO**

**MÉTODO ANALÍTICO : CLORO (Espectrofotometria de Absorção Molecular)**

<b>Curva</b>	<b>Declive</b>	<b>Ordenada</b>	<b>Coefficiente de correlação</b>	<b>Coefficiente de Variação</b>	<b>Limite de Detecção</b>	<b>Limite de Quantificação</b>
curva 1	0,22851	0,00792	0,99991	1,17	0,0240	0,079
curva 2	0,23124	0,00432	0,99977	1,59	0,0380	0,125
curva 3	0,22726	0,00747	0,9998	1,51	0,0360	0,119
curva 4	0,21835	0,00290	0,99975	1,65	0,0390	0,131
curva 5	0,21926	0,00218	0,99975	1,65	0,0390	0,131
curva 6	0,21947	0,00042	0,9999	1,04	0,0250	0,082
curva 7	0,22402	0,00262	0,99975	1,66	0,0390	0,131
curva 8	0,22711	0,00758	0,99968	1,88	0,0450	0,148
curva 9	0,22314	0,00468	0,99986	1,27	0,0300	0,100
curva 10	0,22419	0,00409	0,99974	1,7	0,0400	0,133
curva 11	0,22096	0,00124	0,9997	1,84	0,0440	0,146
curva 12	0,21431	0,00952	0,99975	1,65	0,0500	0,165

ANEXO 2

COLOR RESIDUAL LIVRE por Espectrofotometria Absorção Molecular (EAM)

Branco ?0,005	Padrão de Controle (0,15mg/l)		Padrão da Curva (1,50 mg/l)		Duplicado de amostra					#
	±10%		±5%		±5%					
Abs.	Conc.	Abs.	Conc.	Abs.	Conc. 1	Abs.	Conc. 2	Abs.	Δ (%)	
0,000	0,141	0,037			0,635	0,151	0,618	0,147	3,6	1
0,000	0,150	0,039			0,674	0,160	0,682	0,162	1,6	2
0,000	0,141	0,037	1,440	0,337	0,708	0,168	0,721	0,171	2,4	3
0,000	0,150	0,039			0,644	0,153	0,648	0,154	0,8	4
0,000	0,146	0,038			0,708	0,168	0,713	0,169	0,9	5
0,000	0,137	0,036	1,475	0,345	0,734	0,174	0,756	0,179	4,0	6
0,000	0,146	0,038			0,652	0,155	0,631	0,150	4,4	7
0,000	0,137	0,036			0,271	0,067	0,280	0,069	4,4	8
0,000	0,150	0,039	1,444	0,338	0,661	0,157	0,652	0,155	1,8	9
0,000	0,154	0,040			0,665	0,158	0,682	0,162	3,4	10
0,001	0,150	0,039	1,453	0,340	0,600	0,143	0,596	0,142	0,9	11
0,001	0,141	0,037			0,713	0,169	0,730	0,173	3,2	12
0,000	0,150	0,039			0,315	0,077	0,306	0,075	3,9	13
0,000	0,146	0,038	1,449	0,339	0,626	0,149	0,618	0,147	1,7	14
0,000	0,150	0,039			0,869	0,205	0,860	0,203	1,4	15
0,000	0,146	0,038			0,172	0,044	0,167	0,043	3,9	16
0,000	0,137	0,036	1,436	0,336	0,882	0,208	0,873	0,206	1,4	17
0,000	0,150	0,039			0,747	0,177	0,756	0,179	1,6	18
0,000	0,154	0,040	1,462	0,342	0,657	0,156	0,652	0,155	1,0	19
0,000	0,141	0,037			0,284	0,070	0,289	0,071	2,3	20
0,000	0,154	0,040	1,505	0,352	0,708	0,168	0,708	0,168	0,0	21
0,000	0,146	0,038			0,691	0,164	0,704	0,167	2,5	22
0,000	0,137	0,036			0,739	0,175	0,734	0,174	0,9	23
0,000	0,146	0,038	1,552	0,363	0,600	0,143	0,583	0,139	3,8	24
0,000	0,141	0,037			0,557	0,133	0,548	0,131	2,2	25
0,002	0,137	0,036			0,561	0,134	0,579	0,138	4,2	26
0,003	0,159	0,041	1,496	0,350	0,085	0,024	0,085	0,024	0,0	27
0,003	0,150	0,039			0,219	0,055	0,224	0,056	3,0	28
0,000	0,141	0,037	1,449	0,339	0,509	0,122	0,514	0,123	1,3	29
0,000	0,137	0,036			0,579	0,138	0,587	0,140	1,8	30
0,001	0,137	0,036			0,566	0,135	0,561	0,134	1,2	31
0,000	0,139	0,039			0,706	0,168	0,715	0,170	1,7	32
0,000	0,139	0,039			0,746	0,177	0,746	0,177	0,0	33
0,000	0,139	0,039	1,468	0,341	0,139	0,039	0,139	0,039	0,0	34
0,000	0,143	0,040			0,777	0,184	0,768	0,182	1,6	35
0,000	0,152	0,042	1,481	0,344	0,667	0,159	0,658	0,157	1,8	36
0,000	0,143	0,040			0,720	0,171	0,706	0,168	2,6	37
0,000	0,139	0,039	1,428	0,332	0,645	0,154	0,645	0,154	0,0	38
0,000	0,143	0,040			0,610	0,146	0,605	0,145	1,1	39
0,000	0,139	0,039			0,693	0,165	0,702	0,167	1,7	40
0,000	0,138	0,033			0,559	0,125	0,568	0,127	2,2	41
0,000	0,147	0,035			0,632	0,141	0,610	0,136	4,8	42
0,000	0,147	0,035	1,461	0,322	0,495	0,111	0,504	0,113	2,4	43
0,000	0,147	0,035			0,729	0,162	0,729	0,162	0,0	44
0,000	0,142	0,034	1,484	0,327	0,793	0,176	0,802	0,178	1,5	45
0,000	0,142	0,034	1,512	0,333	0,802	0,178	0,784	0,174	3,1	46
0,002	0,138	0,033			0,756	0,168	0,738	0,164	3,2	47
0,002	0,142	0,034			0,669	0,149	0,655	0,146	2,9	48
0,000	0,138	0,033			0,550	0,123	0,550	0,123	0,0	49
0,000	0,161	0,038			0,371	0,084	0,385	0,087	5,0	50
0,003	0,142	0,034	1,484	0,327	0,674	0,150	0,665	0,148	1,8	51
0,000	0,138	0,033			0,724	0,161	0,710	0,158	2,6	52
0,000	0,142	0,034			0,820	0,182	0,811	0,180	1,5	53
0,002	0,152	0,036	1,452	0,320	0,898	0,199	0,889	0,197	1,4	54
0,004	0,161	0,038			0,797	0,177	0,788	0,175	1,5	55
0,000	0,141	0,033	1,440	0,318	0,893	0,198	0,898	0,199	0,8	56
0,000	0,136	0,032			0,711	0,158	0,711	0,158	0,0	57

## ANEXO 3

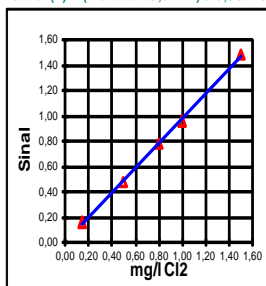
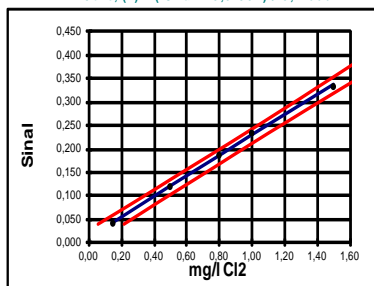
### Verificação Periódica de Fotómetros

#### Fotómetro Ref.<sup>a</sup>: Lovibond\_1 - PC Checkit - N<sup>o</sup> Série 76448

Método Instrumental: <b>Absorção Molecular</b>	Método Instrumental: <b>Fotómetro para Cl<sub>2</sub></b>	<b>Comparação</b>
---	--	-------------------

Data da verificação : **1<sup>o</sup> Semestre 2015**

Conc. <sup>o</sup>	Sinal	D T (min.) C.Onda (l) C.Luz(cm) Unidades	imediat. 515 nm 10 mg/l Cl <sub>2</sub>	Conc. <sup>o</sup>	Leitura	D T (min.) C.Onda (l) C.Luz(cm) Unidades	mg/l Cl <sub>2</sub>	EAM	Fotómetro	Diferenças
Branco	0,00							Branco	0,000	
0,15	0,040			0,15	0,15			0,50	0,48	0,018
0,50	0,118			0,50	0,47			0,81	0,78	0,028
0,80	0,185	a	0,21666	0,80	0,78	a	0,98445	1,02	0,95	0,074
1,00	0,232	b	0,01004	1,00	0,95	b	-0,01172	1,48	1,48	0,001
1,50	0,331	r	0,99945	1,50	1,48	r	0,99947			
		s(y/x)	0,0042			s(y/x)	0,0189			
		s(met.)	0,0195			s(met.)	0,0192	média		0,022
		t (0,95;n-2)	3,1824			t (0,95;n-2)	3,1824	desvio padrão		0,033
LD.	0,059	t calc	52,33	LD.	0,058	t calc	53,26			
LQ.	0,1951			LQ.	0,1917					
		Coef. Var. < 5,0%; 2,47% ACEITAR				Coef. Var. < 5,0%; 2,43% ACEITAR				
		Conc. (x) = ( Sinal - 0,01004 ) / 0,21666				Conc. (x) = ( Leitura + 0,01172 ) / 0,98445				
										t = 1,4904
										t calculado = 2,7764



Como o módulo de t é inferior ao t calculado, pode concluir-se que os resultados de ambos os métodos não divergem significativamente.

Verificação do Limite de Quantificação (LQ):	R1   R2   R3 <b>0,16   0,15   0,15</b>
Cumprimento do requisito de aceitação:	<b>Cumpre Cumpre Cumpre</b>

#### Conclusão:

Curva realizada no espectrofotómetro cumpre com os critérios de aceitação.

Leituras dos padrões de referência (0,21±0,02; 0,96±0,08): 0,20 mg/l Cl<sub>2</sub> e 0,95 mg/l Cl<sub>2</sub> . Conformes.

Verifica-se que o fotómetro cumpre com os critérios da Linearidade, LQ e é comparável ao método de bancada.

O fotómetro pode ser usado sem restrições.

Nota:

t= (média das diferenças x raiz quadrada de n)/desvio padrão das diferenças.

ANEXO 4

Assistência Operacional dos Equipamentos Online									
Analisador de Cloro (mg/L Cl <sub>2</sub> ) - Água Tratada - Distribuição em Alta									
Ano: 2015		Marca do analisador : Hach Lange			Modelo: CL 17		Nº série: 96070001139		Nº ativo: 24958
Mapa de Registos									
Assistência Operacional <sup>(1)</sup>		Início da Manutenção <sup>(2)</sup>			Após Calibração <sup>(3)</sup>				Observações
Ensaio	Tipo de Assistência	Analisador	Portátil	Diferença (≤ 0,05)	Gain	Analisador	Portátil	Diferença (≤ 0,05)	
2	Manutenção segundo a OT nº N0230164	0,59	0,60	0,01					
3	Manutenção segundo a OT nº N0230165	0,60	0,62	0,02					
4	Manutenção segundo a OT nº N0231569 - ANUAL	0,60	0,60	0,00					substituição de reagentes
5	Manutenção segundo a OT nº N0232333	0,66	0,65	0,01					
6	Manutenção segundo a OT nº N0233798	0,56	0,58	0,02					
7	Manutenção segundo a OT nº N0234681	0,65	0,66	0,01					
8	Manutenção segundo a OT nº N0235438	0,66	0,66	0,00					
9	Manutenção segundo a OT nº N0236684	0,64	0,66	0,02					substituição de reagentes
10	Manutenção segundo a OT nº N0237726	0,63	0,64	0,01					
11	Manutenção segundo a OT nº N0238901	0,69	0,66	0,03					
12	Manutenção segundo a OT nº N0240130	0,69	0,70	0,01					
13	Manutenção segundo a OT nº N0241289	0,66	0,68	0,02					
14	Manutenção segundo a OT nº N0243721	0,61	0,63	0,02					substituição de reagentes
15	Manutenção segundo a OT nº N0244901	0,56	0,57	0,01					
16	Manutenção segundo a OT nº N0245462	0,62	0,70	0,08	1,113	0,70	0,70	0,00	
17	Manutenção segundo a OT nº N0246681	0,60	0,62	0,02					
18	Manutenção segundo a OT nº N0252197	0,56	0,56	0,00					
19	Manutenção segundo a OT nº N0253891	0,52	0,56	0,04					substituição de reagentes
20	Manutenção segundo a OT nº N0255148	0,62	0,62	0,00					
21	Manutenção segundo a OT nº N0256993	0,49	0,48	0,01					
22	Manutenção segundo a OT nº N0257936	0,55	0,54	0,01					
23	Manutenção segundo a OT nº N0258705	0,61	0,60	0,01					substituição de reagentes
24	Manutenção segundo a OT nº N0259322	0,62	0,60	0,02					
25	Manutenção segundo a OT nº N0260297	0,59	0,57	0,02					
26	Manutenção segundo a OT nº N0261020	0,57	0,56	0,01					
27	Manutenção segundo a OT nº N0264504	0,55	0,53	0,02					substituição de reagentes
28	Manutenção segundo a OT nº N0265371	0,58	0,54	0,04					
29	Manutenção segundo a OT nº N0266742	0,53	0,48	0,05					
30	Manutenção segundo a OT nº N0267453	0,53	0,56	0,03					
31	Manutenção segundo a OT nº N0271366	0,59	0,62	0,03					
32	Manutenção segundo a OT nº N0274229	0,62	0,65	0,03					substituição de reagentes
33	Manutenção segundo a OT nº N0272202	0,63	0,67	0,04					
34	Manutenção segundo a OT nº N0276167	0,48	0,46	0,02					
35	Manutenção segundo a OT nº N0278807	0,5	0,48	0,02					
36	Manutenção segundo a OT nº N0279614	0,6	0,67	0,07	1,109	0,67	0,67	0,00	
37	Manutenção segundo a OT nº N0282276	0,62	0,60	0,02					substituição de reagentes
38	Manutenção segundo a OT nº N0283722	0,67	0,64	0,03					
39	Manutenção segundo a OT nº N0284313	0,71	0,70	0,01					
40	Manutenção segundo a OT nº N0284816	0,67	0,66	0,01					
41	Manutenção segundo a OT nº N0285488	0,66	0,66	0,00					
42	Manutenção segundo a OT nº N0287071	0,76	0,72	0,04	1,060	0,72	0,72	0,00	substituição de reagentes
43	Manutenção segundo a OT nº N0288562	0,68	0,68	0,00					
44	Manutenção segundo a OT nº N0289138	0,69	0,71	0,02					
45	Manutenção segundo a OT nº N0289496	0,73	0,77	0,04	1,1	0,77	0,77	0,00	
46	Manutenção segundo a OT nº N0290421	0,59	0,61	0,02					
47	Manutenção segundo a OT nº N0291417	0,64	0,66	0,02					substituição de reagentes
48	Manutenção segundo a OT nº N0291417	0,55	0,60	0,05	1,209	0,60	0,60	0,00	

Notas:

<sup>(1)</sup> As assistências operacionais: anual, semestral, mensal e semanal são efectuadas conforme o PAOPEO.

<sup>(2)</sup> Verificação inicial do analisador. Se não cumprir o critério de aceitação (≤ 0,05 mg/L Cl<sub>2</sub>), deve realizar-se calibração. Segundo PO-OP-047.

<sup>(3)</sup> O valor do analisador após a calibração deve cumprir com o critério de aceitação de ≤ 0,05 mg/L Cl<sub>2</sub>. Segundo PO-OP-047.

**ANEXO 5**  
**ENSAIOS INTERLABORATORIAIS**

**Parâmetro : Cloro Residual Livre (EAM)**

Ensaio	Valor Laboratório	Valor Referência	Zscore	Sr
1	0,250	0,300	-1,70	0,029
2	0,240	0,220	0,40	0,050
3	0,540	0,590	-0,85	0,059
4	0,185	0,201	-0,53	0,030
5	0,356	0,362	-0,18	0,033
6	0,402	0,408	-0,16	0,037
7	0,275	0,283	-0,27	0,030
8	0,256	0,283	-0,87	0,031
9	0,210	0,237	-0,90	0,030
10	0,180	0,205	-0,83	0,030
11	0,290	0,328	-1,27	0,030
12	0,198	0,228	-1,00	0,030
13	0,193	0,228	-1,17	0,030
14	0,440	0,467	-0,58	0,047
15	0,240	0,258	-0,60	0,030
16	0,376	0,400	-0,60	0,040
17	0,368	0,400	-0,80	0,040
18	0,430	0,481	-1,06	0,048
19	0,235	0,256	-0,70	0,030
20	0,275	0,312	-1,19	0,031
21	0,420	0,432	-0,28	0,043
22	0,280	0,315	-1,09	0,032
23	0,200	0,237	-1,23	0,030
24	0,390	0,454	-1,41	0,045
25	0,420	0,484	-1,32	0,048
26	0,490	0,505	-0,30	0,050
27	0,070	0,126	-1,87	0,030
28	0,160	0,146	0,47	0,030
Média do Sr				0,037
U				0,073

Legenda:

EAM - Espectrofotometria de Absorção Molecular

Sr - Desvio padrão da repetibilidade

U - Incerteza expandida

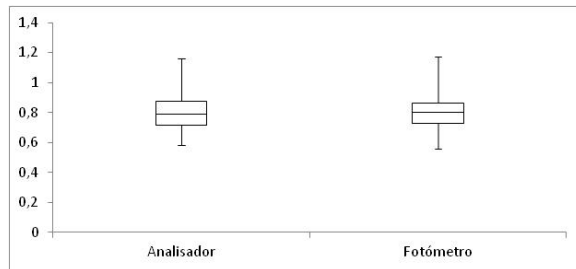
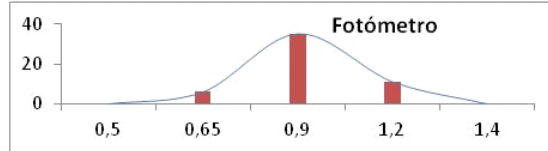
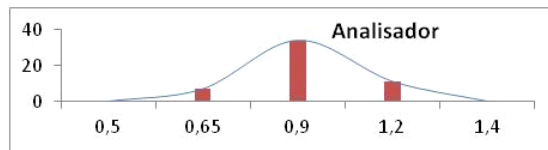
**Parâmetro : Cloro Residual Livre (Fotometria)**

Ensaio	Valor Laboratório	Valor Referência	Zscore	Sr
1	0,550	0,660	-1,57	0,070
2	0,345	0,376	-0,82	0,038
3	0,380	0,410	-0,69	0,043
4	0,260	0,283	-0,67	0,034
5	0,210	0,237	-0,90	0,030
6	0,190	0,205	-0,50	0,030
7	0,200	0,205	-0,17	0,029
8	0,300	0,330	-0,80	0,038
9	0,290	0,330	-1,17	0,034
10	0,420	0,467	-1,01	0,047
11	0,400	0,467	-1,43	0,047
12	0,350	0,400	-1,25	0,040
13	0,360	0,400	-1,00	0,040
14	0,440	0,481	-0,85	0,048
15	0,430	0,481	-1,06	0,048
16	0,470	0,490	-0,70	0,029
17	0,275	0,312	-1,19	0,031
18	0,268	0,312	-1,42	0,031
19	0,350	0,432	-1,91	0,043
20	0,600	0,650	-1,30	0,038
21	0,630	0,650	-0,50	0,040
22	1,150	1,030	2,00	0,060
23	0,280	0,237	1,43	0,030
24	0,400	0,454	-1,19	0,045
25	0,410	0,484	-1,53	0,048
26	0,490	0,505	-0,30	0,050
27	0,470	0,505	-0,69	0,051
28	0,450	0,505	-1,09	0,050
29	0,100	0,126	-0,87	0,030
30	0,110	0,126	-0,53	0,030
31	0,120	0,126	-0,20	0,030
32	0,080	0,126	-1,53	0,030
33	0,140	0,146	-0,20	0,030
34	0,100	0,146	-1,53	0,030
35	0,110	0,146	-1,20	0,030
36	0,120	0,146	-0,87	0,030
Média do Sr				0,039
U				0,078

**ANEXO 6**  
**Comparação de Métodos (mg/l C12) - Ponto 1**

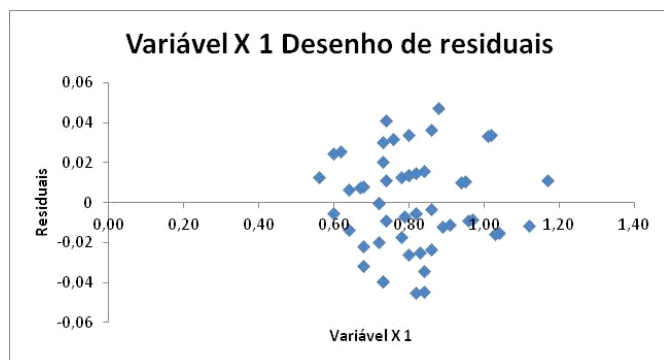
Analís.	Fotóm.	Diferenças
0,92	0,88	0,0400
0,79	0,78	0,0100
0,76	0,78	-0,0200
0,78	0,79	-0,0100
0,89	0,86	0,0300
0,87	0,89	-0,0200
0,80	0,83	-0,0300
0,94	0,94	0,0000
1,01	1,04	-0,0300
1,04	1,02	0,0200
0,81	0,82	-0,0100
0,81	0,80	0,0100
0,65	0,68	-0,0300
0,78	0,74	0,0400
0,75	0,74	0,0100
0,72	0,72	0,0000
0,79	0,84	-0,0500
0,79	0,76	0,0300
0,77	0,82	-0,0500
0,77	0,80	-0,0300
1,00	1,03	-0,0300
0,66	0,68	-0,0200
0,75	0,73	0,0200
0,85	0,86	-0,0100
0,72	0,72	0,0000
0,81	0,80	0,0100
0,65	0,64	0,0100
0,68	0,67	0,0100
0,69	0,68	0,0100
0,65	0,62	0,0300
0,70	0,72	-0,0200
0,69	0,73	-0,0400
1,16	1,17	-0,0100
0,63	0,60	0,0300
0,83	0,80	0,030
0,83	0,82	0,010
0,73	0,74	-0,010
0,95	0,97	-0,020
0,69	0,73	-0,040
0,60	0,60	0,000
0,83	0,86	-0,030
0,94	0,96	-0,020
1,03	1,01	0,020
0,63	0,64	-0,010
0,81	0,82	-0,010
1,09	1,12	-0,030
0,76	0,73	0,030
0,58	0,56	0,020
0,89	0,91	-0,020
0,80	0,84	-0,040
0,95	0,95	0,000
0,85	0,84	0,010

Somatório	41,870	42,080	-0,210
Média	0,805	0,809	-0,004
Desvio Padrão	0,130	0,134	0,024



**Estatística Diagrama Caixa e Bigodes**

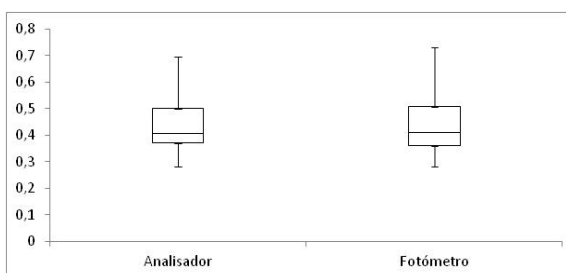
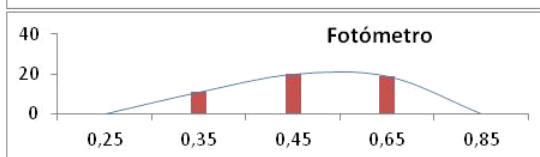
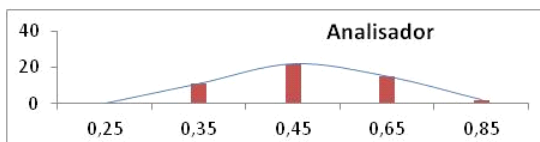
	Analísado	Fotómetro
Nomes	Analísado	Fotómetro
Mínimo	0,58	0,56
Quartil 1(Q1)	0,715	0,7275
Quartil 2 (Mediana,Q2)	0,79	0,80
Quartil 3 (Q3)	0,875	0,865
Máximo	1,16	1,17
Diferença inter-quartil (DIQ)	0,16	0,1375
Nº aberrantes Superiores	1	2
Nº aberrantes Inferiores	0	0
<i>Para a caixa (DIQ e Mediana)</i>		
Q2-Q1	0,08	0,07
Q3-Q2	0,09	0,06
<i>Para os bigodes</i>		
Q <sub>3</sub> +1.5*DIQ	1,115	1,07125
Q <sub>1</sub> -1.5*DIQ	0,475	0,52125
Bigode Superior	1,16	1,17
Bigode Inferior	0,58	0,56
Bigode <sub>Superior</sub> -Q <sub>3</sub>	0,29	0,31
Q <sub>1</sub> -Bigode <sub>Inferior</sub>	0,14	0,17
<i>Para os Aberrantes</i>		
Máximo	1,16	1,17
Mínimo	-	-



**ANEXO 7**  
**Comparação de Métodos (mg/l C12) - Ponto 2**

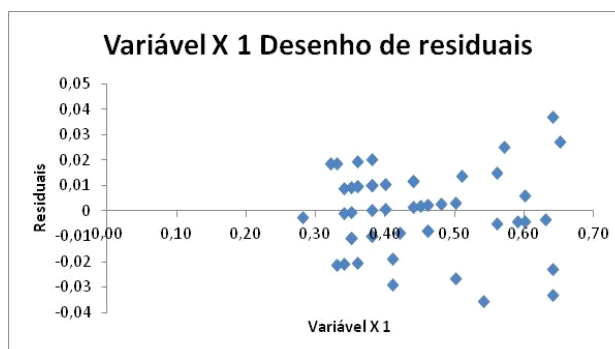
Analís.	Fotóm.	Diferenças
0,67	0,64	0,0300
0,61	0,64	-0,0300
0,60	0,64	-0,0400
0,57	0,56	0,0100
0,45	0,44	0,0100
0,59	0,57	0,0200
0,46	0,46	0,0000
0,45	0,45	0,0000
0,52	0,51	0,0100
0,50	0,50	0,0000
0,67	0,65	0,0200
0,44	0,44	0,0000
0,58	0,59	-0,0100
0,62	0,63	-0,0100
0,55	0,56	-0,0100
0,59	0,60	-0,0100
0,34	0,36	-0,0200
0,39	0,41	-0,0200
0,47	0,50	-0,0300
0,37	0,38	-0,0100
0,28	0,28	0,0000
0,37	0,38	-0,0100
0,60	0,60	0,0000
0,39	0,38	0,0100
0,38	0,41	-0,0300
0,38	0,38	0,0000
0,37	0,36	0,0100
0,39	0,38	0,0100
0,36	0,35	0,0100
0,39	0,38	0,0100
0,34	0,35	-0,0100
0,34	0,35	-0,0100
0,32	0,34	-0,0200
0,31	0,33	-0,0200
0,35	0,34	0,010
0,35	0,33	0,020
0,37	0,36	0,010
0,35	0,35	0,000
0,34	0,32	0,020
0,41	0,40	0,010
0,38	0,36	0,020
0,40	0,38	0,020
0,41	0,42	-0,010
0,40	0,40	0,000
0,34	0,34	0,000
0,50	0,54	-0,040
0,45	0,46	-0,010
0,48	0,48	0,000
0,45	0,44	0,010
0,45	0,46	-0,010

Somatório	22,090	22,180	-0,090
Média	0,442	0,444	-0,002
Desvio Padrão	0,102	0,104	0,016



**Estatística Diagrama Caixa e Bigodes**

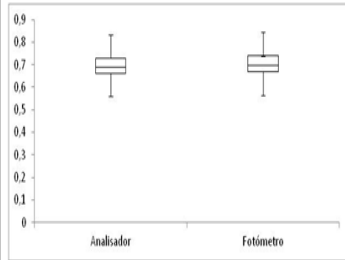
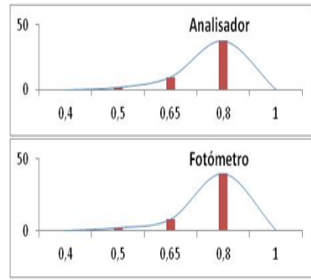
	Analísado	Fotómetro
Minimo	0,28	0,28
Quartil 1(Q1)	0,37	0,36
Quartil 2 (Mediana,Q2)	0,41	0,41
Quartil 3 (Q3)	0,5	0,5075
Máximo	0,67	0,65
Diferença inter-quartil (DIQ)	0,13	0,1475
Nº aberrantes Superiores	0	0
Nº aberrantes Inferiores	0	0
<i>Para a caixa (DIQ e Mediana)</i>		
Q2-Q1	0,04	0,05
Q3-Q2	0,10	0,10
<i>Para os bigodes</i>		
Q <sub>3</sub> +1.5*DIQ	0,695	0,72875
Q <sub>1</sub> -1.5*DIQ	0,175	0,13875
Bigode Superior	0,70	0,73
Bigode Inferior	0,28	0,28
Bigode <sub>Superior</sub> -Q <sub>3</sub>	0,20	0,22
Q <sub>1</sub> -Bigode <sub>Inferior</sub>	0,09	0,08
<i>Para os Aberrantes</i>		
Máximo	-	-
Minimo	-	-



ANEXO 8  
 Comparação de Métodos (mg/l Cl2) - Ponto 3

Analís.	Fotóm.	Diferenças
0,69	0,69	0,0000
0,74	0,71	0,0300
0,77	0,75	0,0200
0,79	0,80	-0,0100
0,79	0,76	0,0300
0,75	0,74	0,0100
0,73	0,70	0,0300
0,71	0,69	0,0200
0,76	0,78	-0,0200
0,75	0,75	0,0000
0,74	0,75	-0,0100
0,73	0,75	-0,0200
0,71	0,70	0,0100
0,68	0,68	0,0000
0,70	0,69	0,0100
0,71	0,67	0,0400
0,69	0,72	-0,0300
0,64	0,70	-0,0600
0,73	0,78	-0,0500
0,71	0,74	-0,0300
0,68	0,68	0,0000
0,70	0,70	0,0000
0,65	0,65	0,0000
0,68	0,69	-0,0100
0,74	0,74	0,0000
0,69	0,70	-0,0100
0,70	0,70	0,0000
0,67	0,68	-0,0100
0,69	0,68	0,0100
0,69	0,68	0,0100
0,68	0,70	-0,0200
0,73	0,72	0,0100
0,66	0,66	0,0000
0,68	0,67	0,0100
0,55	0,54	0,0100
0,68	0,66	0,0200
0,64	0,67	-0,0300
0,64	0,63	0,0100
0,64	0,62	0,0200
0,62	0,62	0,0000
0,64	0,62	0,0200
0,63	0,62	0,0100
0,61	0,64	-0,0300
0,72	0,68	0,0400
0,72	0,74	-0,0200
0,72	0,76	-0,0400
0,75	0,78	-0,0300
0,68	0,71	-0,0300
0,45	0,44	0,0100
0,45	0,46	-0,0100

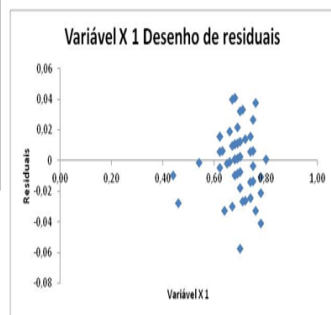
Somatório	34,300	34,390	-0,090
Média	0,686	0,688	-0,002
Desvio Padrão	0,068	0,070	0,022



Estadística Diagrama Caixa e Bigodes

Nomes Analísador Fotómetro

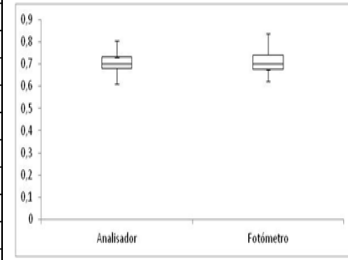
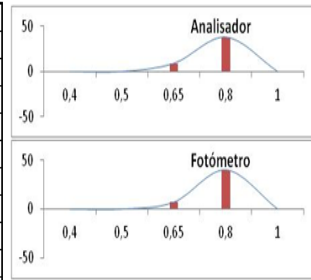
Mínimo	0,45	0,44
Quartil 1 (Q1)	0,6625	0,67
Quartil 2 (Mediana Q2)	0,69	0,70
Quartil 3 (Q3)	0,73	0,74
Máximo	0,79	0,80
Diferença inter-quartil (DIQ)	0,0675	0,07
Nº aberrantes Superiores	0	0
Nº aberrantes Inferiores	3	3
Para a caixa (DIQ e Mediana)		
Q2-Q1	0,03	0,02
Q3-Q2	0,04	0,05
Para os bigodes		
Q <sub>3</sub> +1.5*DIQ	0,83125	0,845
Q <sub>1</sub> -1.5*DIQ	0,56125	0,565
Bigode Superior	0,83	0,85
Bigode Inferior	0,56	0,57
Bigode <sub>Superior</sub> -Q <sub>3</sub>	0,10	0,11
Q <sub>1</sub> -Bigode <sub>Inferior</sub>	0,10	0,11
Para os Aberrantes		
Máximo	-	-
Mínimo	0,45	0,44



Após retirar valores atípicos

Analís.	Fotóm.	Diferenças
0,69	0,69	0,0000
0,74	0,71	0,0300
0,77	0,75	0,0200
0,79	0,80	-0,0100
0,79	0,76	0,0300
0,75	0,74	0,0100
0,73	0,70	0,0300
0,71	0,69	0,0200
0,76	0,78	-0,0200
0,75	0,75	0,0000
0,74	0,75	-0,0100
0,73	0,75	-0,0200
0,71	0,70	0,0100
0,68	0,68	0,0000
0,70	0,69	0,0100
0,71	0,67	0,0400
0,69	0,72	-0,0300
0,64	0,70	-0,0600
0,73	0,78	-0,0500
0,71	0,74	-0,0300
0,68	0,68	0,0000
0,70	0,70	0,0000
0,65	0,65	0,0000
0,68	0,69	-0,0100
0,74	0,74	0,0000
0,69	0,70	-0,0100
0,70	0,70	0,0000
0,67	0,68	-0,0100
0,69	0,68	0,0100
0,69	0,68	0,0100
0,68	0,70	-0,0200
0,73	0,72	0,0100
0,66	0,66	0,0000
0,68	0,67	0,0100
0,68	0,66	0,0200
0,64	0,67	-0,0300
0,64	0,63	0,0100
0,64	0,62	0,0200
0,62	0,62	0,0000
0,64	0,62	0,0200
0,63	0,62	0,0100
0,61	0,64	-0,0300
0,72	0,68	0,0400
0,72	0,74	-0,0200
0,72	0,76	-0,0400
0,75	0,78	-0,0300
0,68	0,71	-0,0300

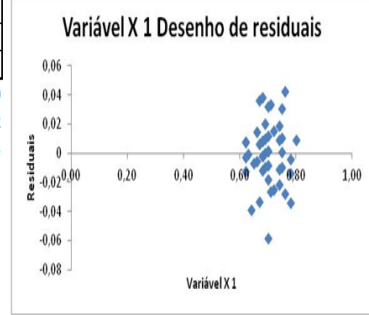
Somatório	32,850	32,950	-0,100
Média	0,699	0,701	-0,002
Desvio Padrão	0,044	0,046	0,023



Estadística Diagrama Caixa e Bigodes

Nomes Analísador Fotómetro

Mínimo	0,61	0,62
Quartil 1 (Q1)	0,68	0,675
Quartil 2 (Mediana Q2)	0,70	0,70
Quartil 3 (Q3)	0,73	0,74
Máximo	0,79	0,80
Diferença inter-quartil (DIQ)	0,05	0,065
Nº aberrantes Superiores	0	0
Nº aberrantes Inferiores	0	0
Para a caixa (DIQ e Mediana)		
Q2-Q1	0,02	0,02
Q3-Q2	0,03	0,04
Para os bigodes		
Q <sub>3</sub> +1.5*DIQ	0,805	0,8375
Q <sub>1</sub> -1.5*DIQ	0,605	0,5775
Bigode Superior	0,81	0,84
Bigode Inferior	0,61	0,62
Bigode <sub>Superior</sub> -Q <sub>3</sub>	0,08	0,10
Q <sub>1</sub> -Bigode <sub>Inferior</sub>	0,07	0,06
Para os Aberrantes		
Máximo	-	-
Mínimo	-	-

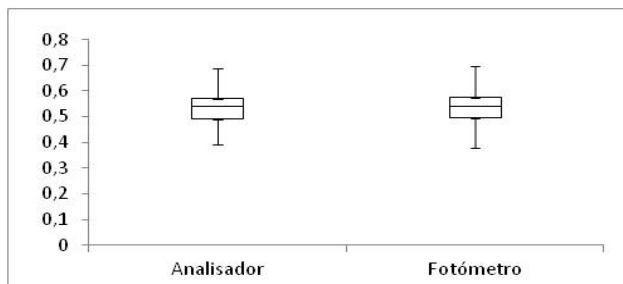
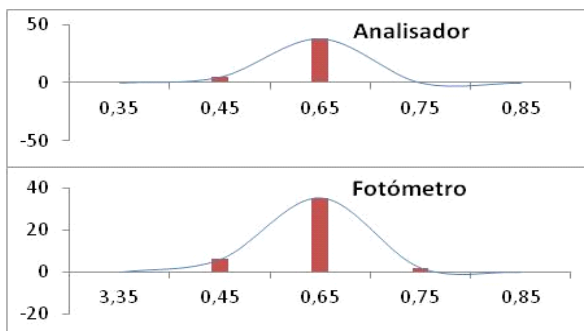




**ANEXO 9**  
**Comparação de Métodos (mg/l Cl2) - Ponto 4**

Analís.	Fotóm.	Diferenças
0,64	0,66	-0,0200
0,59	0,59	0,0000
0,60	0,59	0,0100
0,55	0,51	0,0400
0,64	0,61	0,0300
0,63	0,62	0,0100
0,63	0,66	-0,0300
0,57	0,56	0,0100
0,65	0,65	0,0000
0,57	0,57	0,0000
0,56	0,60	-0,0400
0,53	0,58	-0,0500
0,54	0,52	0,0200
0,55	0,55	0,0000
0,55	0,55	0,0000
0,55	0,57	-0,0200
0,52	0,52	0,0000
0,56	0,53	0,0300
0,53	0,53	0,0000
0,52	0,52	0,0000
0,53	0,53	0,0000
0,59	0,59	0,0000
0,57	0,57	0,0000
0,54	0,54	0,0000
0,56	0,55	0,0100
0,54	0,54	0,0000
0,54	0,54	0,0000
0,54	0,54	0,0000
0,59	0,60	-0,0100
0,47	0,47	0,0000
0,54	0,57	-0,0300
0,43	0,43	0,0000
0,46	0,48	-0,0200
0,47	0,45	0,0200
0,45	0,45	0,0000
0,39	0,41	-0,0200
0,42	0,42	0,0000
0,46	0,46	0,0000
0,40	0,38	0,0200
0,51	0,53	-0,0200
0,46	0,46	0,0000
0,54	0,51	0,0300
0,46	0,46	0,0000

Somatório	22,940	22,970	-0,030
Média	0,533	0,534	-0,001
Desvio Padrão	0,065	0,067	0,018



**Estadística Diagrama Caixa e Bigodes**

Nomes			Analísador	Fotómetro
Minimo	0,39	0,38		
Quartil 1(Q1)	0,49	0,495		
Quartil 2 (Mediana,Q2)	0,54	0,54		
Quartil 3 (Q3)	0,57	0,575		
Máximo	0,65	0,66		
Diferença inter-quartil (DIQ)	0,08	0,08		
Nº aberrantes Superiores	0	0		
Nº aberrantes Inferiores	0	0		
<i>Para a caixa (DIQ e Mediana)</i>				
Q2-Q1	0,05	0,05		
Q3-Q2	0,03	0,03		
<i>Para os bigodes</i>				
Q <sub>3</sub> +1.5*DIQ	0,69	0,695		
Q <sub>1</sub> -1.5*DIQ	0,37	0,375		
Bigode Superior	0,69	0,70		
Bigode Inferior	0,39	0,38		
Bigode <sub>Superior</sub> -Q <sub>3</sub>	0,12	0,12		
Q <sub>1</sub> -Bigode <sub>Inferior</sub>	0,10	0,12		
<i>Para os Aberrantes</i>				
Máximo	-	-		
Minimo	-	-		

