

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
ANGELICA NOGUEIRA

**CONFIRMAÇÃO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM
LODO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA
UTILIZANDO MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO**

CURITIBA
2013

ANGELICA NOGUEIRA

**CONFIRMAÇÃO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM
LODO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA
UTILIZANDO MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO**

Artigo técnico apresentado como requisito
parcial à obtenção de Grau de Especialista.
Curso de MBA Gestão da Qualidade da
Universidade Federal do Paraná.
Orientação: Prof. Eduardo Pécora Junior

CURITIBA

2013

CONFIRMAÇÃO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM LODO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA UTILIZANDO MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO

Angélica Nogueira¹

José Eduardo Pécora Junior²

RESUMO

Laboratórios de ensaios devem demonstrar que utilizam métodos que são adequados ao uso pretendido, conforme define a norma ABNT NBR ISO IEC 17.025:2005, aplicada para implementação de sistemas de gestão de qualidade a laboratórios de ensaios. Assim, precisam ser validados métodos não normalizados, métodos usados fora do escopo para o qual foi concebido ou métodos criados pelo próprio laboratório. Se o laboratório emprega métodos normalizados emitidos por instituições reconhecidas, não há necessidade de validação, mas precisa confirmar que tem condições de operá-los de maneira adequada dentro das condições específicas existentes nas suas instalações. Desta forma, este trabalho apresenta a sistemática adotada para confirmação da capacidade de um laboratório em operar o método EPA 3050b, que trata da digestão de amostras sólidas para posterior determinação de metais, por meio da avaliação da precisão e exatidão, utilizando para isto um material de referencia certificado de lodo doméstico.

Palavra chave: digestão amostras sólidas, MRC, validação, confirmação de método.

1. INTRODUÇÃO

A Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 “Requisitos Gerais para a competência de Laboratórios de *Ensaio e Calibração*”, apresenta os requisitos de gestão e técnicos a serem atendidos por um laboratório interessado em garantir a qualidade dos serviços prestados e demonstrar a sua competência técnica.

Um dos requisitos técnicos definidos pela norma diz respeito a seleção de métodos de ensaios apropriados, que possam fornecer evidências da capacidade do laboratório em gerar resultados tecnicamente válidos para o uso pretendido. Neste contexto, o laboratório pode utilizar métodos normalizados (emitidos por instituições reconhecidas), e não normalizados (criados pelo próprio laboratório ou adaptados a partir de métodos normalizados). Quando o laboratório faz uso de métodos não normalizados é necessário que seja feito um estudo de validação de forma apropriada.

¹ Formada em Química Industrial pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná

² Professor Orientador PhD em Administração pela Universidade Laval -Canadá

Quando o laboratório emprega métodos de ensaios químicos normalizados necessita minimamente demonstrar que tem condições de operá-los de maneira adequada dentro das condições específicas existentes nas suas instalações antes de implantá-los. Esta confirmação pode ser feita por meio de testes de precisão e exatidão do método.

A Agência Norte Americana de Proteção Ambiental (*USEPA-United States Environmental Protection Agency*) estabelece a metodologia 3050b (1996), para digestão de amostras de solo, lodo ou sedimento para determinação de metais por Espectrometria de Absorção Atômica (*AAS-Atomic Absorption Spectrometry*), Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (*ICP-AES-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*) ou Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (*ICP-MS-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Neste trabalho pretende-se discorrer sobre o estudo realizado para confirmação da aplicabilidade deste método à amostra de lodo doméstico e posterior determinação de metais por Espectrometria de Absorção atômica utilizando para isto um material de referência certificado.

Através de tratamento estatístico apropriado dos dados obtidos, tendo como base os valores certificados do material de referencia, confirma-se a capacidade do laboratório em operar de maneira apropriada o referido método.

2. PROBLEMA

O Laboratório de Espectrometria é capaz de determinar metais por espectrometria de absorção atômica em amostras sólidas ambientais a partir de metodologia de digestão 3050b proposta pela USEPA?

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Confirmar que o laboratório pode operar o método EPA 3050b, para digestão de amostras sólidas (solo, lodo, sedimentos), via úmida, em chapa aberta, para posterior determinação de metais por absorção atômica, utilizando para isto um material de referencia certificado (MRC) de lodo.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar o método de digestão de amostra de lodo a um material de referência certificado;
- Realizar ensaios de metais por espectrometria de absorção atômica;
- Confirmar a aplicabilidade do método de digestão de amostra para as condições específicas do Laboratório de Espectrometria a partir da avaliação dos parâmetros precisão e exatidão.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Um laboratório de ensaios que atua na área ambiental normalmente recebe grande variedade de amostras para qualificação e/ou quantificação de diversos parâmetros químicos, físico químicos, biológicos, que dependendo de sua presença e concentração podem ser potencialmente prejudiciais ao meio ambiente. Dentre estas amostras encontram-se amostras sólidas como lodos resultantes de processos de tratamento, solos, compostos orgânicos, sedimentos, entre outros.

Segundo Moura e Costa (2009, p.311-312), os efeitos dos metais ao ser humano em função de sua disponibilidade no ambiente podem ser variados, desde benéficos a prejudiciais ou extremamente tóxicos. Alguns metais são essenciais ao crescimento de animais e vegetais, enquanto outros podem afetar adversamente o ambiente e conseqüentemente o ser humano. Os benefícios e toxidez dependem das suas concentrações. Em função desta questão há a necessidade da medição contínua destas substâncias no ambiente, questão definida por legislações ambientais nacionais, estaduais e/ou municipais.

A USEPA é uma agência do governo federal dos EUA, que foi criada com a finalidade de proteger a saúde humana e o meio ambiente, que entre outras atividades, publica métodos de ensaios na area ambiental disponiveis em endereço eletrônico SW-846 (2013).

Segundo Melo e Silva (2008, p.556), a obtenção de resultados confiáveis no laboratório inicia-se com a adequada “abertura” das amostras para as posteriores determinações analíticas. O método EPA 3050b (1996) é utilizado para abertura de amostras sólidas (lodo, solo, sedimentos), via úmida, sendo

que a técnica para determinação de metais empregada neste trabalho é a espectrometria de absorção atômica.

4.1 MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO - MRC

Conforme ISO Guia 30 (2011), Material de Referência (MR), é aquele suficientemente estável e homogêneo com respeito a uma ou mais propriedades especificadas, que foi estabelecido como sendo adequado para o seu uso pretendido em um processo de medição. Um Material de Referência Certificado (MRC), sempre é acompanhado de certificado mencionando os valores das grandezas de interesse com as respectivas incertezas e a sua certificação é realizada utilizando metodologias primárias ou intercâmbios laboratoriais.

Conforme ISO Guia 33 (2002), é muito importante que o usuário certifique-se de que o MRC que está sendo adquirido apresente matriz e características físicas e mecânicas semelhantes ao das amostras a serem analisadas para que as operações unitárias como dissolução e diluição, envolvidas nas análises sejam sujeitas as mesmas condições analíticas.

No documento normativo do INMETRO NIT-DICLA-30 (2012), a CGCRE do INMETRO (Coordenação Geral de Acreditação), exige que laboratórios acreditados utilizem materiais de referência produzidos por organizações como as citadas abaixo, como forma de assegurar que as medições feitas tenham a rastreabilidade metrológica estabelecida:

- Laboratórios integrantes do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro);
- Laboratórios brasileiros designados pelo Inmetro a serem signatários do acordo de reconhecimento mútuo do CIPM;
- Institutos Nacionais de Metrologia de outros países que sejam signatários do Acordo de Reconhecimento Mútuo do CIPM;
- Produtores de materiais de referência que sejam acreditados para essa modalidade específica, por Organismos de Acreditação de Laboratórios signatários dos Acordos de Reconhecimento Mútuo da ILAC e/ou da EA e/ou da APLAC. O escopo de acreditação deve mencionar que o produtor de materiais de referência atende aos requisitos do ISO Guide 34.

- Produtores de materiais de referência cujos materiais produzidos sejam abrangidos pela adesão à base de dados JCTLM (*Joint Committee for Traceability in Laboratory Medicine*), voltada a laboratórios de análises clínicas e a diagnósticos in vitro.

Há inúmeras organizações produzindo dezenas de milhares de materiais de referência em âmbito mundial. Entre os produtores estão instituições de renome internacional como o NIST, BCR, RTC, LGC. Informações sobre materiais de referência são encontradas em uma grande variedade de fontes. O banco de dados COMAR (2013), contém informações sobre mais de 10.000 MRs/MRCs, as quais podem ser acessadas diretamente.

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado um MRC adquirido da Instituição RT-Corp (2013), produtor de MR acreditado conforme a norma ISO Guia 34 e ISO/IEC 17.025.

De acordo com Silva e Alves (2006, p.8), como os métodos normalizados são métodos validados, não é necessário realizar o processo completo de validação, desde que não ocorram alterações significativas dos mesmos. Entretanto, a conformidade dos métodos normalizados utilizados deve ser verificada sob condições reais de uso.

Segundo Brito (2003, p.132), o processo de avaliação por meio de MRC consiste em analisar um número suficiente de replicatas deste material e comparar os resultados obtidos com o valor certificado, entretanto, o alto custo do MRC e a abrangência limitada de matrizes e analitos restringem seu uso.

Neste estudo propomos a verificação do método pela avaliação da exatidão e precisão utilizando para isto um material de referencia certificado de lodo doméstico (CRM 031-040), produzido por RT-Corp (RTC), conforme citado anteriormente.

4.2 PARÂMETROS DE CONFIRMAÇÃO DO MÉTODO

Os parâmetros a serem avaliados para confirmar que o método opera adequadamente são precisão e exatidão. Segundo Leite (1996, p.26), denomina-se precisão à concordância entre os vários valores experimentais obtidos, sendo que, quanto mais próximos entre si estiverem, maior será a precisão. A exatidão traduz a concordância dos valores experimentais com o valor verdadeiro convencionado. Este conceito está representado na Figura 1.

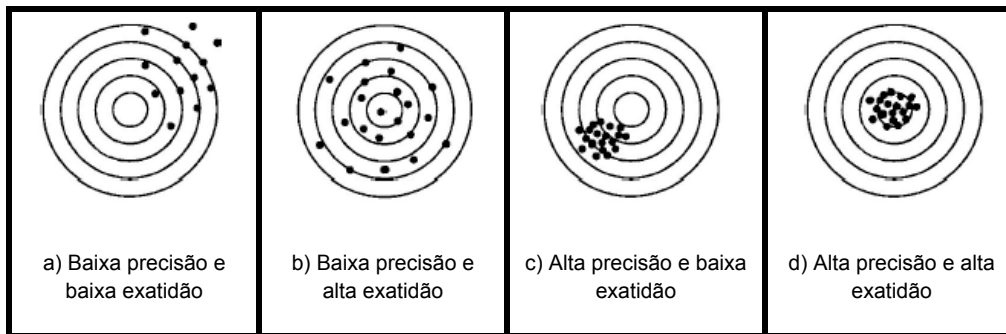


Figura 1: Representação da precisão e exatidão em medidas experimentais
 Fonte: Caramori (2008, p.3)

Quando o conjunto de medidas realizadas se afasta muito da média, a medida é pouco precisa e o conjunto de valores medidos tem alta dispersão (Figura 1 - a, b). Quando as mesmas estão mais concentradas em torno da média diz-se que a precisão da medida é alta (Figura 1 - c, d), e os valores medidos tem uma distribuição de baixa dispersão.

4.2.1 PRECISÃO

A precisão representa o grau de dispersão entre resultados de ensaios individuais quando o procedimento é aplicado diversas vezes em uma mesma amostra homogênea. As formas mais comuns de avaliá-la são através da repetitividade, precisão intermediária e da reprodutibilidade, sendo usualmente expressas pelo desvio padrão e coeficiente de variação.

O coeficiente de variação (CV), usualmente expresso em %, também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), é calculado da seguinte forma:

$$CV = \frac{s_r \cdot 100\%}{\bar{x}}$$

Onde:

CV = coeficiente de variação

s_r = desvio padrão associado aos resultados

\bar{x} = resultado médio das medições

Segundo o SMWW (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*), 21.ed (2011, p.1-5), caso não se tenha conhecimento sobre os critérios de aceitação para o método em estudo, considera-se como aceitável coeficiente de variação $\leq 20\%$.

4.2.2 EXATIDÃO – AVALIAÇÃO PELO INTERVALO DE CONFIANÇA - (IC)

De acordo com Silva e Alves (2009, p.11), a exatidão de um método analítico é verificada quando são obtidos resultados muito próximos ao valor verdadeiro convencionado. Os processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de um método são, dentre outros, o uso de materiais de referência, participação em comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação.

Segundo Hirata (2008), em material de curso, o intervalo de confiança é o intervalo de valores que tem certa probabilidade de conter o valor verdadeiro de uma medição, construído a partir dos dados obtidos nas repetições, que pode ser obtido a partir da seguinte equação:

$$IC = \bar{x} \pm e$$

Onde:

IC = intervalo de confiança

e = erro

\bar{x} = resultado médio das medições

Sendo o erro dado por:

$$e = t \cdot s / \sqrt{n}$$

Onde:

e = erro

n = número de replicatas

s = desvio-padrão das replicatas

t = valor de t de student *para n-1* de graus de liberdade e para um determinado nível de confiança, usualmente, adota-se 95% - retirado da tabela Função de Distribuição t de Student

O IC pode ser adotado para avaliação da exatidão do método. Neste caso, o IC calculado pelo laboratório deve estar contido no IC declarado no certificado do MRC.

5 METODOLOGIA

Pertinente aos objetivos desse artigo, optou-se pela abordagem quantitativa, através de procedimento de pesquisa bibliográfico e experimental.

A escolha foi principalmente pela característica descritiva e analítica, que permite abordar o tema de forma precisa.

De acordo com Ruiz (2009, p.52), experimentar, ou realizar experimentos, significa exercer controle sobre as condições relevantes de um determinado evento, bem como reproduzi-lo, repetir fenômenos dentro de um plano de modificações sistemáticas de suas variáveis independentes, com o objetivo de descobrir as condições antecedentes responsáveis pelo evento subsequente, ou efeito deste experimento.

Segundo Ribas (2008, p.6), um experimento poderá ocorrer em ambiente natural (pesquisa de campo) ou em laboratório (pesquisa de laboratório), sendo a segunda alternativa a forma a ser abordada por este artigo.

Segundo ainda esta mesma autora, a pesquisa de laboratório é um procedimento de investigação mais difícil, porém mais exato, exige instrumental específico, preciso, e ambientes adequados. Utilizamos este tipo de pesquisa quando realizamos uma investigação minuciosa, através dela podemos descrever e analisar o que será ou ocorrerá em situações controladas.

As pesquisas de laboratórios são realizadas em locais fechados ou ao ar livre, em ambientes artificiais ou reais, em todos os casos, requerem um ambiente adequado, previamente estabelecido e de acordo com o estudo a ser realizado.

De acordo com Ribas (2008, p.6), a pesquisa bibliográfica abrange toda teoria já tornada pública em relação ao tema de estudo, desde publicações avulsas, jornais, revistas, livros, pesquisas, monografias, teses, etc., isto é, envolve teorias que já receberam um tratamento científico.

Segundo Ruiz (2009, p.57-58), qualquer espécie de pesquisa, em qualquer área, supõe e exige pesquisa bibliográfica. Ainda para Ruiz (2009 p.52), o primeiro passo da pesquisa de laboratório é a pesquisa bibliográfica.

Segundo Marconi (2009, p.285), o enfoque quantitativo vale-se do levantamento de dados para provar hipóteses baseadas na medida numérica e da análise estatística para estabelecer padrões de comportamento.

A abordagem quantitativa considera que tudo pode ser quantificável, o que significa traduzir em números informações para classificá-las e analisá-las. Requer o uso de recursos e de técnicas estatísticas (percentagem, média,

moda, mediana, desvio-padrão, coeficiente de correlação, análise de regressão, entre outros).

6 EXPERIMENTO - METODOLOGIA DE DIGESTÃO DE AMOSTRAS – EPA 3050b

Conforme a Guia 33 (2002), em medições para avaliação de um ensaio, convém que sejam realizadas replicatas independentes. No sentido prático, significa que uma replicata não deve ser influenciada pelos resultados de replicatas anteriores, ou seja, para cada uma delas o procedimento deve ser repetido. Por exemplo, em ensaios de um material sólido, o procedimento deve ser repetido desde a pesagem da porção de ensaio até a leitura final ou cálculo do resultado. Tomar alíquotas a partir da mesma solução não constitui uma replicata independente.

Digeriram-se amostras em replicatas que variaram entre 08 e 15 (n) de um MRC de lodo doméstico, conforme metodologia USEPA 3050b (1996), via úmida, em chapa aberta, resumidamente da seguinte forma:

- Em copo de Becker pesou-se em torno de 1,00g de amostra;
- Adicionou-se ácido nítrico 1:1 e transferiu-se para chapa de aquecimento com temperatura controlada em $95 \pm 5^\circ \text{C}$ por 15 min;
- Adicionou-se ácido nítrico concentrado e transferiu-se para chapa de aquecimento por duas horas;
- Adicionou-se peróxido de hidrogênio e transferiu-se para chapa de aquecimento por 2 horas;
- Adicionou-se ácido clorídrico concentrado e transferiu-se para chapa de aquecimento por 15 min;
- Realizou-se filtração da amostra em papel filtro faixa branca, avolumou-se para 100mL e levou-se para realização dos ensaios por absorção atômica.

7 RESULTADOS OBTIDOS

Para realização dos ensaios descritos na primeira coluna do Quadro 1 utilizou-se a técnica de espectrometria de absorção atômica. A partir dos resultados obtidos avaliou-se a precisão do método pelo cálculo do coeficiente

de variação e a exatidão através da comparação entre intervalo de confiança calculado para o laboratório (considerando-se a média das medições e erro calculado) e o intervalo de confiança apresentado no certificado do MRC.

Em relação à precisão, para cada ensaio realizou-se um número n de medições (segunda coluna do Quadro 1) com obtenção de resultado médio e desvio padrão (apresentados nas terceira e quarta colunas do Quadro 1 respectivamente). Com estes dados calculou-se o coeficiente de variação do método (apresentado na quinta coluna do Quadro 1), que para ser considerado preciso deve atender ao critério de aceitabilidade estabelecido ($CV \leq 20\%$). Conforme apresentado na sexta coluna do Quadro 1, todos os ensaios avaliados são considerados precisos.

O intervalo de confiança estabelecido para o MRC em seu certificado e o intervalo de confiança calculado para cada ensaio pelo laboratório estão apresentados nas sétima e oitava colunas do Quadro 1 respectivamente. Para ser considerado exato, o intervalo de confiança calculado pelo laboratório deve estar contido dentro do intervalo de confiança estabelecido para o MRC, pois desta forma, entende-se que o laboratório produz resultados dentro de uma faixa aceitável de erro.

Avaliaremos aqui dois exemplos, o do alumínio, considerado exato e o do cádmio considerado inexato. Observa-se que para o ensaio alumínio, o intervalo de confiança calculado pelo laboratório entre 12.416,03mg/kg e 12.592,53mg/kg, está contido dentro do intervalo de confiança estabelecido no certificado que é entre 12.200mg/kg e 13.900mg/kg. Portanto, para este ensaio, o laboratório alcançou a exatidão requerida. Para o ensaio de cádmio, o intervalo de confiança calculado pelo laboratório entre 220,98mg/kg e 225,38mg/kg não está totalmente contido dentro do intervalo de confiança estabelecido no certificado, que é entre 202,0mg/kg e 222,0mg/kg. Assim, o laboratório não alcançou a exatidão requerida, pois percebe-se que neste caso podem ser produzidos resultados acima do limite máximo estabelecido. Observando-se este critério é possível estabelecer quais ensaios são considerados exatos e quais não são, conforme apresentado na nona coluna do Quadro 1.

Quadro 1: Resultados do Experimento

Coluna 1 - Ensaio	Coluna 2 - Numero de Medições Realizadas pelo laboratoro (n)	Coluna 3 - Média da medições do laboratoro (mg/kg)	Coluna 4 - Desvio padrão para medições do laboratoro (mg/kg)	Coluna 5 - CV %	Coluna 6 - Critério Aceitabilidade para Precisão CV \leq 20%	Coluna 7 - Intervalo de Confiança apresentado no certificado do MRC - (mg/kg)	Coluna 8 - Intervalo de Confiança Calculado pelo Laboratorio (mg/kg)	Coluna 9 - Cítério Aceitabilidade para Exatidão - IC do Método e IC MRC
Alumínio	11	12504,28	131,3718	1,05	Preciso	12200-13900	12416,03 - 12592,53	Exato
Arsenio	13	223,59	3,1	1,39	Preciso	205 - 229	221,72 - 225,46	Exato
Bário	15	784,25	19,017	2,43	Preciso	748 - 953	773,27 - 795,23	Exato
Berílio	14	150,92	1,391	2,16	Preciso	141 - 169	149,53 - 152,31	Exato
Cadmio	15	223,18	3,97	1,78	Preciso	202 - 222	220,98 - 225,38	Não exato
Calcio	12	48779,76	1145,11	2,35	Preciso	47200 - 51500	48052,19 - 49507,33	Exato
Chumbo	12	123,64	0,967	0,78	Preciso	114 - 127	123,03 - 124,25	Exato
Cobalto	15	69,71	0,835	1,2	Preciso	67,7 - 79,2	69,25 - 70,17	Exato
Cobre	15	571,16	9,7	1,52	Preciso	616 - 662	633,86 - 644,60	Exato
Cromo	12	266,32	4,04	1,52	Preciso	230 - 256	263,75 - 268,89	Não exato
Ferro	11	157974,24	188,27	0,86	Preciso	21400 - 23400	21685,35 - 21938,29	Exato
Magnésio	12	8889,49	107,67	1,21	Preciso	8600 - 9250	8821,08 - 8957,90	Exato
Manganês	11	1193,15	46,78	3,92	Preciso	1100 - 1370	1161,73 - 1224,57	Exato
Mercúrio	12	11,13	0,272	2,44	Preciso	8,99 - 13,1	10,96 - 11,30	Exato
Molibdênio	9	70,12	1,4	1,99	Preciso	68,70 - 74,10	69,05 - 71,19	Exato
Niquel	12	149,02	1,82	1,22	Preciso	128 - 145	147,80 - 150,24	Não exato
Prata	8	107,95	1,02	0,95	Preciso	90,9 - 109,0	107,10 - 108,80	Exato
Sódio	15	835,88	56,8	6,79	Preciso	710 - 980	804,46 - 867,30	Exato
Tálio	12	117,47	1,08	0,92	Preciso	103 - 122	116,79 - 118,15	Exato
Zinco	11	918,08	14,133	1,54	Preciso	848 - 969	908,59 - 927,57	Exato

Fonte: a autora.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise dos dados indica que para todos os ensaios avaliados a precisão do método atende ao critério estabelecido, ou seja, a dispersão ou variação entre os valores obtidos para as replicatas está abaixo do valor fixado como aceitável ($\leq 20\%$). Desta forma, entende-se que o laboratório consegue reproduzir satisfatoriamente o resultado para um dado ensaio.

Em relação a exatidão do método, ou seja, o quanto o resultado obtido pelo laboratório aproxima-se do valor real, observa-se que para os vinte ensaios avaliados, três não apresentaram exatidão. Sendo assim, o experimento foi satisfatório neste quesito para 85% dos ensaios avaliados, para os demais 15%, entende-se que o erro foi maior que o aceitável.

Mesmo que um experimento seja conduzido com o máximo cuidado, há sempre fontes de erro que podem afetá-lo. Os erros podem ser de dois tipos: sistemáticos e aleatórios. Os erros sistemáticos são causados por fontes identificáveis, como por exemplo, imperfeições nos equipamentos ou no procedimento de medição, que em princípio, podem ser eliminados ou compensados. A sua presença ocasiona medidas consistentemente acima ou

abaixo do valor real, prejudicando a exatidão da medida, pois o erro é a diferença entre o valor dito real de uma grandeza e o respectivo valor obtido através de medições experimentais.

No caso desta avaliação, os equipamentos de medição encontram-se em perfeitas condições de reproduzir uma resposta adequada, pois o laboratório segue um rigoroso plano de calibração e manutenção dos mesmos que garante esta adequabilidade. Supõe-se que ocorreu alguma falha no processo de medição, que pode ter sido, por exemplo, operacional. Com a repetição do teste para os ensaios considerados inexatos, através da aplicação do mesmo e/ou outros MRC's, o laboratório poderá confirmar inadequabilidade do método ou demonstrar uma possível correção do processo.

Dentre os ensaios avaliados, o laboratório pode aplicar o método para aqueles considerados precisos e exatos, pois demonstra que pode operá-los de maneira adequada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater- SMWW**. 21.ed, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **ABNT ISO GUIA 30**: Termos e Definições Relacionados com Materiais de Referência:. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **ABNT ISO GUIA 33**: Utilização de Materiais de Referencia Certificados:. Rio de janeiro, 2002.

BRASIL, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial INMETRO- **DOC-CGCRE-008**: Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos, rev 04 , jul 2011.

BRASIL, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial INMETRO- **NIT- DICLA-030**: Rastreabilidade Metrológica ao Sistema

Internacional de Unidades na Acreditação de Organismos de Avaliação da Conformidade e no Reconhecimento da Conformidade aos Princípios das BPL - rev 06, nov 2012.

CARAMORI, Vladimir; HOLZ, Josiane; PIMENTEL, Irene Maria Chaves; VIDAL, Davyd Henrique de Faria; JUNIOR, Guilherme Barbosa Lopes. **Universidade Federal de Alagoas-Centro de Tecnologia Laboratório de Hidráulica**. Alagoas: Março 2008.

BRITO, Natilene M.; Jr., Ozelito P. A; POLESE Luciana; RIBEIRO, Maria L. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. **Pesticidas: R Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p.129-146, jan/dez 2003.

HIRATA, Yukie Saito. **Estatística Aplicada a Laboratórios Químicos**. Material de Curso, set 2008.

LEITE, Flávio - **Validação em Análise Química**. 4. ed. São Paulo: Átomo, 2002.

MARCONI, Marina de Andrade; LAKATOS, Maria Eva. **Metodologia Científica**. 5. ed. São Paulo: Atlas, 2009.

MELO, Leônidas C. A e SILVA Carlos. A. Influência de Métodos de Digestão e Massa de Amostra na Recuperação de Nutrientes em Resíduos Orgânicos - **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 3, 556-561, 2008.

MOURA, Suzana S.; COSTA, Stella R. R. Estudo da utilização de materiais de referência nas análises de água por laboratórios envolvidos no sistema de acreditação. **Produção**, v. 19, n. 2, p. 304-316, 2009.

RIBAS, Cíntia Cargin Cavalheiro; FONSECA, Regina Célia Veiga da. **Manual de Metodologia OPET**. Curitiba, 2008.

RUIZ, João Álvaro. **Metodologia Científica – Guia para Eficiência nos Estudos**. 6. ed. São Paulo: Atlas, 2009.

SILVA, Andreia P; ALVES, Míriam. C. C. **Como Iniciar a Validação de Métodos Analíticos**. ENQUALAB – 2006 – Congresso e Feira de Qualidade em Metrologia. Rede Metrológica do Estado de São Paulo – REMESP, São Paulo, 2006

USEPA. **Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils-Method 3050b**. Rev 02, dez 1996. Retirado do site www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/online/3_series.htm (Acesso em 16/09/13).

Consultado através do site www.comar.bam.de/. (Acesso em 16/09/13)

Consultado através do site www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/online/. (Acesso em 16/09/13)

Consultado através do site www.rt-corp.com/. (Acesso em 16/09/13)