

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA CRISTINA DE OLIVEIRA SANTOS ANDRADE

VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA (MÉTODO EPA 7195) PARA A
DETERMINAÇÃO DE CROMO TRIVALENTE E HEXAVALENTE
MODIFICADO PARA VARIADAS MATRIZES AMBIENTAIS.

CURITIBA

2019

ANA CRISTINA DE OLIVEIRA SANTOS ANDRADE

VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA (MÉTODO EPA 7195) PARA A
DETERMINAÇÃO DE CROMO TRIVALENTE E HEXAVALENTE
MODIFICADO PARA VARIADAS MATRIZES AMBIENTAIS.

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Orientador: Prof. Arion Zandoná Filho
Co-Orientador: Prof. Carlos Gontarski

CURITIBA

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

A553v

Andrade, Ana Cristina de Oliveira Santos

Validação de metodologia (método EPA 7195) para a determinação de cromo trivalente e hexavalente modificado para variadas matrizes ambientais [recurso eletrônico] / Ana Cristina de Oliveira Santos Andrade. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, 2019.

Orientador: Arion Zandoná Filho. Coorientador: Carlos Gontarski.

1. Cromo. 2. Aterro sanitário. 3. Águas subterrâneas – Poluição. 4. Água doce. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zandoná Filho, Arion. III. Gontarski, Carlos. IV. Título.

CDD: 201.77

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MEIO AMBIENTE
URBANO E INDUSTRIAL - 40001016057P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de ANA CRISTINA DE OLIVEIRA SANTOS ANDRADE intitulada: **Validação de Metodologia (Método EPA 7195) para a determinação de Cromo trivalente e hexavalente modificado para variadas matrizes ambientais**, sob orientação do Prof. Dr. ARION ZANDONÁ FILHO, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 29 de Outubro de 2019.

ARION ZANDONÁ FILHO

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

VALMA MARTINS BARBOSA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

REGINA WEINSCHUTZ

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

RESUMO

O Método EPA (Environmental Protection Agency) 7195 baseia-se na separação do cromo hexavalente da solução pela coprecipitação do cromato de chumbo com nitrato de chumbo em uma solução de ácido acético. O sobrenadante e o precipitado, que contém o cromo hexavalente, são separados por centrifugação. Procurou-se implementar este procedimento, não obtendo resultados de recuperação satisfatórios. Uma metodologia alternativa para obter melhor recuperação foi implementada modificando uma etapa do método alterando a centrifugação do precipitado pela filtração do mesmo em membrana filtrante 0,45 μ m. Uma vez que o método do EPA foi modificado, esta metodologia alternativa foi validada com diferentes matrizes ambientais (água de rio; água subterrânea; chorume de aterro sanitário e efluente com o objetivo de avaliar diferentes características, realizando-se os testes de limite de detecção, limite de quantificação, seletividade, linearidade, precisão e exatidão para cromo trivalente e hexavalente por espectrometria de absorção atômica / chama de óxido nitroso/acetileno a fim de garantir a eficiência do método e sua aplicabilidade em diversas condições obtendo-se resultados adequados dentro dos critérios de aceitação definidos.

Palavras-chave: Cromo trivalente; cromo hexavalente; Validação e Matrizes Ambientais.

ABSTRACT

The Environmental Protection Agency (EPA) Method 7195 is based on the separation of hexavalent chromium from solution by co-precipitation of lead chromate with lead nitrate in an acetic acid solution. The supernatant and precipitate containing hexavalent chromium are separated by centrifugation. The laboratory sought to implement this procedure, not obtaining satisfactory recovery results. An alternative methodology for better recovery was implemented by modifying one step of the method by altering the centrifugation of the precipitate by filtering it on 0.45 μm filter membrane. Once the EPA method has been modified, this alternative methodology has been validated with different environmental matrices (river water; groundwater; landfill slurry and effluent) in order to evaluate different characteristics by performing detection limit tests, limit of quantification, selectivity, linearity, precision and accuracy for trivalent and hexavalent chromium by atomic absorption / nitrous oxide flame / acetylene spectrometry in order to ensure the efficiency of the method and its applicability under various conditions.

Keywords: Chromium Trivalent and Hexavalent. Validation. Ambient Matrix

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Formação do Líquido percolado (Chorume)	19
FIGURA 2 – Exemplo de Curva Analítica com LD, LQ e Faixa de Trabalho	30
FIGURA 3 – Gráfico de Dispersão	33
FIGURA 4 – Exatidão e Precisão	36
FIGURA 5 - Fluxograma Método Modificado.....	44
FIGURA 6 – Diagrama de Ishikawa	49
FIGURA 9 – Gráfico dos Resíduos	59
FIGURA 11 – Contribuição Incerteza Água Bruta Cromo Trivalente.....	61
FIGURA 12 – Contribuição Incerteza Água Bruta Cromo Hexavalente.....	62
FIGURA 13 – Contribuição Incerteza Efluente Galvânico Cromo Trivalente....	63
FIGURA 14 – Contribuição Incerteza Efluente Galvânico Cromo Hexavalente	64
FIGURA 15 – Contribuição Incerteza Chorume Cromo Trivalente	65
FIGURA 16 – Contribuição Incerteza Chorume Cromo Hexavalente	66

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Variação da concentração de substâncias no Chorume.....	20
TABELA 2 - Decreto 1190:04 - Limites de Tolerância.....	23
TABELA 3 – CONAMA 420:09 – Limites de Tolerância.....	24
TABELA 4 – CONAMA 430:11 – Limites de Tolerância.....	24
TABELA 5 – Resultados Limite de Detecção.....	50
TABELA 6 – Resultados Limite de Quantificação Água Bruta.....	51
TABELA 7 – Resultados Limite de Quantificação Efluente Galvânico.....	52
TABELA 8 – Resultados Limite de Quantificação Chorume de Aterro Sanitário	52
TABELA 9 – Resultados Seletividade Água Bruta.....	53
TABELA 10 – Resultados Seletividade Efluente Galvânico.....	54
TABELA 11 – Resultados Seletividade Chorume de Aterro Sanitário.....	55
TABELA 12 – Resultados Precisão e Exatidão Água Bruta.....	56
TABELA 13 – Resultados Precisão e Exatidão Efluente Galvânico.....	57
TABELA 14 – Resultados Precisão e Exatidão em Chorume de Aterro Sanitário	57
TABELA 15 – Resultados para Linearidade.....	58
TABELA 16 – Resultado Participação Ensaio de Proficiência.....	59
TABELA 17 – Resultados Participantes PEP.....	60
TABELA 18 – Incerteza Água Bruta Cromo Trivalente.....	61
TABELA 19 – Incerteza Água Bruta Cromo Hexavalente.....	62
TABELA 20 – Incerteza Efluente Galvânico Cromo Trivalente.....	62
TABELA 21 – Incerteza Efluente Galvânico Cromo Hexavalente.....	63
TABELA 22 – Incerteza Chorume Cromo Trivalente.....	64
TABELA 23 – Incerteza Chorume Cromo Hexavalente.....	65

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – Poluentes Galvanoplastia	21
QUADRO 2 – Características de Desempenho.....	26
QUADRO 3 – Estudo de efeito de matriz (Seletividade)	29
QUADRO 4 - Cálculo Linearidade.....	31
QUADRO 5 – Características de Desempenho.....	45

LISTA DE SIGLAS

CGCRE	- Coordenação Geral de Acreditação
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
EPA	- Environmental Protection Agency
INMETRO	- Instituto Nacional de Metrologia
LD	- Limite de Detecção
LQ	- Limite de Quantificação
PEP	- Programa de Ensaio de Proficiência
SENAI	- Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1	ANÁLITO ESTUDADO – CROMO	17
3.2	ÁGUAS BRUTAS E RESIDUÁRIAS QUE PODEM CONTER CROMO	18
3.2.1	ÁGUA BRUTA (RIO)	18
3.2.2	ÁGUA BRUTA (SUBTERRÂNEA – POÇO DE MONITORAMENTO)	18
3.2.3	CHORUME	19
3.2.4	EFLUENTE INDUSTRIAL GALVÂNICO	20
3.3	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL BRASILEIRA	22
3.3.1	DECRETO 1190:2004 DA PREFEITURA MUNICIPAL DE CURITIBA E RESOLUÇÃO CONAMA 420:2009	22
3.3.2	RESOLUÇÃO CONAMA 430:2011	24
3.4	VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA	25
3.4.1	LIMITE DE DETECÇÃO (LD)	26
3.4.2	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)	27
3.4.3	SELETIVIDADE	28
3.4.4	LINEARIDADE – FAIXA DE TRABALHO	29
3.4.4.1	Avaliação da linearidade pelo cálculo da regressão linear	31
3.4.4.2	Avaliação da linearidade pelo cálculo do teste t para verificar se existe relação entre x e y	32
3.4.4.3	Avaliação da análise da validade do método – comparar gráfico de dispersão dos resíduos obtidos	32
3.4.5	EXATIDÃO	33
3.4.5.1	Ensaio de Recuperação	33
3.4.5.2	Uso de materiais de referência certificados	34

3.4.6	PRECISÃO	36
3.4.6.1	Repetitividade	37
3.4.6.2	Reprodutibilidade	37
3.4.7	PARTICIPAÇÃO EM PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA	37
3.5	INCERTEZA DE MEDIÇÃO	38
3.5.1	ESPECIFICAÇÃO DO MENSURANDO	38
3.5.2	IDENTIFICAR AS FONTES E TIPOS DE INCERTEZAS OU GRANDEZAS DE ENTRADA	39
3.5.3	DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA PADRÃO COMBINADA.....	40
3.5.4	DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA EXPANDIDA.....	40
4	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1	PROCESSO DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO	45
4.1.1	LIMITE DE DETECÇÃO/LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO TEÓRICO:	45
4.1.2	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO – TESTES DE PRECISÃO/EXATIDÃO:	46
4.1.3	SELETIVIDADE:.....	46
4.1.4	PRECISÃO E EXATIDÃO:	47
4.1.5	LINEARIDADE	47
4.1.6	PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA:	47
4.2	PROCESSO DE ESTIMATIVA DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO	48
5	RESULTADOS.....	50
5.1	LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO TEÓRICO	50
5.2	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO – TESTES DE PRECISÃO E EXATIDÃO	51
5.2.1	ÁGUA BRUTA	51
5.2.2	EFLUENTE GALVÂNICO	51
5.2.3	CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO	52
5.3	SELETIVIDADE.....	53
5.3.1	ÁGUA BRUTA	53
5.3.2	EFLUENTE GALVÂNICO	54
5.3.3	CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO	55
5.4	PRECISÃO E EXATIDÃO.....	56
5.4.1	ÁGUA BRUTA.....	56

5.4.2 EFLUENTE GALVÂNICO	56
5.4.3 CHORUME	57
5.5 LINEARIDADE	58
5.6 PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA	59
5.7 CÁLCULO DE INCERTEZA	61
5.7.1 ÁGUA BRUTA	61
5.7.2 EFLUENTE GALVÂNICO	62
5.7.3 CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO	64
6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	67
6.1 INTERFERENTES DO MÉTODO	67
6.2 CONTROLE DE QUALIDADE	68
6.3 ACREDITAÇÃO DE METODOLOGIA DE REFERÊNCIA MODIFICADA	68
7 CONCLUSÃO	70
REFERÊNCIAS	71
ANEXO 1 – TESTE T DE STUDENT	74
ANEXO 2 – TESTE F.....	75
ANEXO 3 – ESCOPO DE ACREDITAÇÃO.....	76

1 INTRODUÇÃO

O cromo trivalente é um mineral essencial ao homem, é considerado um elemento traço, mas em alguns casos pode ser tóxico dependendo da forma como é encontrado. O cromo existe em duas principais formas de oxidação: o cromo trivalente e o cromo hexavalente.

O cromo trivalente é o mais estável e é encontrado naturalmente no nosso organismo, a carência deste mineral leva a sintomas referentes ao diabetes e a doenças cardiovasculares. Já o cromo hexavalente é produzido por processos industriais e é um carcinógeno que afeta o sistema imunológico dos seres humanos. É a forma mais solúvel de cromo e a que se desloca mais facilmente do solo para as águas subterrâneas.

Em virtude das diferenças de toxicidade entre as formas de oxidação do elemento cromo dispostas acima é importante ter conhecimento em qual forma o elemento cromo se encontra: trivalente ou hexavalente. Prova de que esta diferenciação entre as formas de cromo é importante temos a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 430/2011, cujo limite definido para cromo trivalente é de 1mg/L enquanto para o cromo hexavalente é de 0,1mg/L – uma diferença de concentração entre uma forma e outra 10 vezes maior. Face a esta necessidade procurou-se metodologias para aplicar a determinação do cromo em suas diferentes formas (trivalente e hexavalente). Para garantir a aplicação desta metodologia em diferentes matrizes ambientais optou-se pela validação do método nas seguintes matrizes procurando garantir as diferentes variáveis de interferentes possíveis:

- Chorume de Aterro Sanitário.
- Efluente Final de Empresas de Galvanoplastia.
- Água Bruta (Água Subterrânea e Água de Rio)

Foi utilizado o Método Environmental Protection Agency (EPA) 7195 que baseia-se na separação do cromo hexavalente da solução pela coprecipitação do cromato de chumbo com nitrato de chumbo em uma solução de ácido acético. O sobrenadante e o precipitado que contém o cromo hexavalente são separados

por centrifugação. Testes foram realizados em laboratório para implementar esta metodologia porém observou-se uma pobre recuperação do padrão ocasionada pela formação de uma fina suspensão do precipitado que não sedimentava durante a centrifugação, conforme estabelece Método EPA 7195. Como a centrifugação não estava resultando no efeito desejado optou-se por filtrar a amostra em membrana filtrante de 0,45 μ m e posteriormente proceder a digestão desta membrana que contém o cromo hexavalente. Desta maneira temos o cromo hexavalente no precipitado e o cromo trivalente dissolvido em solução.

Como foi realizado uma modificação do Método EPA 7195 necessitou-se realizar a validação do método com a modificação adotada para as matrizes ambientais variadas descritas anteriormente a fim de garantir que não existam interferentes que possam vir a apresentar resultados incorretos para os analitos em questão. As características de desempenho ou parâmetros de validação que foram avaliadas neste trabalho para a validação da metodologia foram: limite de detecção; limite de quantificação; seletividade; linearidade; precisão e exatidão.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo propor um método validado para determinação de cromo trivalente e hexavalente em variadas matrizes ambientais devido a uma modificação realizada no método EPA 7195 – coprecipitação do cromo hexavalente – utilizando materiais de referência certificados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Propor e validar a metodologia para cromo trivalente e cromo hexavalente nas matrizes ambientais água bruta (água subterrânea e água de rio); chorume de aterro sanitário e efluente galvânico.
- Propor e elaborar o cálculo de incerteza de medição para o método desenvolvido.
- Avaliar os possíveis interferentes do método conforme as características das matrizes avaliadas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão abordados os temas necessários para o entendimento da Validação de Metodologia do Método Proposto.

3.1 ANALITO ESTUDADO – CROMO

O cromo é um elemento químico de número atômico 24 e massa atômica 52. O mesmo é encontrado na fase sólida na temperatura ambiente, é um metal encontrado no grupo 6 da tabela periódica sendo um metal de transição de aspecto duro, frágil e coloração cinza empregado na produção de aços especiais e fabricação de camadas protetoras por não sofrer oxidação pelo ar, nem mesmo em presença de umidade à temperatura elevada. No ambiente natural este elemento pode ser encontrado em dois estados de oxidação: Cr^{+3} (trivalente) e Cr^{+6} (hexavalente). O Cromo (III) é pouco móvel nas águas e apresenta baixa toxicidade para o ser humano se ingerido por via oral, pois é um nutriente essencial que ocorre em fontes naturais de água, no ar, solo, plantas, alimentos e animais, enquanto o Cromo (VI) possui alta mobilidade e elevada toxicidade por ser carcinogênico.

O cromo na sua forma trivalente, a partir de 1975, passou a ser considerado essencial ao homem pois foram estudados a ocorrência de alguns sintomas devido a sua deficiência como: perturbações no metabolismo das proteínas, glicose e lipídios, lesão na córnea, além de anomalias no crescimento e longevidade dos animais. Estudos também descobriram que a espécie de cromo trivalente era a responsável pela manutenção do fator de tolerância à glicose e atuava no metabolismo de lipídios reduzindo o nível de colesterol sanguíneo. Em contrapartida, o cromo em sua forma hexavalente apresenta diversos efeitos tóxicos para o ser humano como: dermatites de contato, efeitos carcinogênicos e oxidação do tecido celular.

Quando o cromo é submetido a pH muito ácido ou alcalino ocorre a redução do mesmo. Ou seja, caso tenhamos a presença de cromo hexavalente nesta situação o mesmo é reduzido para cromo trivalente sendo altamente solúvel nestas condições. A velocidade desta reação de redução diminui consideravelmente quando chegamos no pH 3,5. O método estudado (que será

verificado em mais detalhes no capítulo 4 deste trabalho) baseia-se na coprecipitação do cromo hexavalente em pH de 3,5.

A coprecipitação é um processo onde os compostos que são normalmente solúveis – o caso do cromo hexavalente – são removidos de uma solução durante a formação de um precipitado, evitando a contaminação do precipitado. (SKOOG, 2007 & VOGEL, 1989, 2002).

3.2 ÁGUAS BRUTAS E RESIDUÁRIAS QUE PODEM CONTER CROMO

3.2.1 Água Bruta (Rio)

Água de rio é normalmente uma água doce que flui através da gravidade em direção a um oceano, lago, mar ou até mesmo um outro rio. Esta água é geralmente coletada através de escoamento superficial, recarga das águas subterrâneas, nascentes e também a liberação de água das geleiras.

Com o aumento da população tem-se aumentado conseqüentemente a poluição ambiental dos rios ocasionando a presença de substâncias que naturalmente não existem neste corpo d'água. A legislação ambiental atual que estabelece parâmetros de qualidade para as águas de rio conforme a sua classificação é a Resolução CONAMA 357:2005.

3.2.2 Água Bruta (Subterrânea – Poço de Monitoramento)

Neste trabalho será avaliado água de poço de monitoramento. O poço de monitoramento é um instrumento amplamente utilizado de análise pontual que possibilita o acesso direto ao aquífero e a obtenção de amostras de água subterrânea. É muito utilizado em estudos ambientais principalmente na área de passivos com objetivo de monitoramento da contaminação da água do lençol freático.

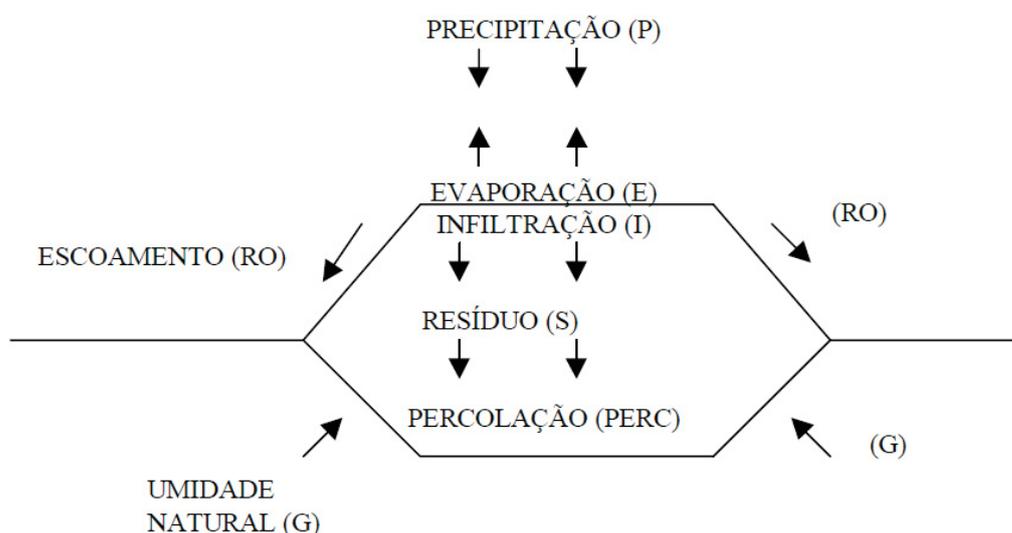
Suas características são muito variáveis em função do tipo de passivo ambiental existente na área de sua instalação. Atualmente possuímos o CONAMA 420:2009 que trata sobre parâmetros para avaliação da qualidade da água e para a região de Curitiba o Decreto 1190:2004.

3.2.3 Chorume

Chorume pode ser definido como a fase líquida da massa de resíduo aterrada que percola através da mesma removendo os materiais dissolvidos ou suspensos. Sua origem provém de decomposição do lixo e de fontes externas como chuvas, águas do lençol freático. Quando esta água percola através da massa de resíduo que passa pelo processo de decomposição os materiais biológicos e químicos são carregados para esta solução. (SEGATO, 2017)

A figura 1 apresenta como ocorre a formação de um chorume.

FIGURA 1 – Formação do líquido percolado (Chorume)



Fonte: SEGATO, 2017

A composição química de um chorume é muito variada e depende de diversos fatores como composição do lixo; profundidade; umidade; temperatura; tempo e maneira de disposição. As cargas contaminantes dos lixiviados formados no aterro é bem variada dentre as principais pode-se destacar: substâncias orgânicas, nitrogênio e metais. (SEGATO, 2017)

A Tabela 1 mostra o intervalo de variação dos parâmetros que podem ser encontrados no chorume.

TABELA 1 – Variação da concentração de substâncias no Chorume

Parâmetros	Faixa de Variação
Ph	3,5 - 9,0
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	850 - 17.500
DBO ₅ (mg/L)	15.000 - 50.000
DQO (mg/L)	21.000 - 78.000
Sólidos Suspensos (mg/L)	660 - 5.000
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	50 - 5.000
Nitrato (mg/L)	0,1 - 250
Nitrito (mg/L)	0,1 - 40
Arsênio (mg/L)	0 - 200
Cádmio (mg/L)	0 - 2
Cianetos (mg/L)	0 - 10
Zinco (mg/L)]	0 - 25
Cloretos (mg/L)	100 - 12.400
Cobre (mg/L)	0 - 8
Cromo Total (mg/L)	0 - 300
Ferro (mg/L)	2 - 2.100
Manganês (mg/L)	0 - 35
Mercúrio (mg/L)	0 - 0,05
Níquel (mg/L)	0 - 5
Chumbo (mg/L)	0 - 2
Sulfato (mg/L)	18 - 2.000
Fósforo Total (mg/L)	0,1 - 31

Fonte: SEGATO, 2017

3.2.4 Efluente Industrial Galvânico

Atualmente, são despejados diariamente uma grande quantidade de despejos industriais em corpos d'água receptores, com composição muito variada que dependem basicamente da natureza da atividade industrial. Segundo a Norma Brasileira 9800:1987 os despejos provenientes das áreas de processamento industrial, que apresentam poluição, por produtos produzidos ou utilizados no processo, são denominados efluentes líquidos industriais.

Como explicado no parágrafo acima as características físico-químicas variam bastante conforme o tipo de indústria. Para este trabalho em específico será trabalhado com efluentes oriundos de indústrias de galvanoplastia (grande carga de contaminantes inorgânicos) e de chorume de aterro sanitário (grande carga de contaminantes inorgânicos e orgânicos).

As indústrias de galvanoplastia utilizam técnicas para o emprego e eletrodeposição galvânica a fim de recobrir peças com uma camada metálica para que as mesmas adquiram resistência à corrosão; aspecto decorativo, resistência ao desgaste e incidência de manchas, entre outros. O processo de galvanização consiste na utilização de uma série de banhos divididos em três etapas principais: pré-tratamento, revestimento e passivação (NOGUEIRA; PASQUALETTO, 2008). Durante a realização destas etapas ocorre a geração de efluentes líquidos que necessitam de tratamentos específicos posteriores.

O efluente líquido das indústrias de galvanoplastia contém águas e outros compostos reativos, que mesmo após o tratamento, podem apresentar altos teores de metais e outros componentes tóxicos (VAZ, 2009). Os efluentes gerados deste tipo de indústria podem ter características diferentes dependendo dos banhos e das águas de lavagem utilizadas no processo de galvanoplastia.

Neste sentido, todo efluente do processo deve ser tratado antes de ser lançado no meio ambiente, com o intuito principal de remover os metais pesados que foram carregados para o efluente (PEDRO, 2010).

Para Pedro, 2010, a geração de efluentes na indústria galvânica é ampla, e suas características dependem diretamente das etapas dos processos em que são gerados e os compostos utilizados em cada um.

O Quadro 1 apresenta os principais poluentes encontrados nos processos de galvanoplastia.

QUADRO 1 – Poluentes Galvanoplastia

Provenientes de processos galvânicos	Crômico	Cromo decorativo Cromo duro Passivadores Cromatizantes
	Cianídricos	Cobre e zinco alcalinos Prata Ouro Desengraxantes com cianeto
Usinagem de metais	Quelatzados	Cobre e níquel químicos Passivadores de Fe e Al
	Óleo solúvel e não solúvel	Usinagem de metais Retífica de metais
Tratamento térmico, siderúrgicas e metalúrgicas primárias em geral	Gerais inorgânicos	Cobre e zinco ácidos Zinco alcalino sem cianeto Níquel eletrolítico Anodização Decapantes ácidos

		Desengraxantes sem cianeto Soluções ácidas ou alcalinas Estanho Chumbo
--	--	---

FONTE: CPRH, 2001.

3.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL BRASILEIRA

Atualmente temos na legislação brasileira algumas normativas elaboradas pelo CONAMA que tratam sobre os limites máximos permitidos para determinados parâmetros que devem ser obedecidos e são regularmente fiscalizados pelos órgãos ambientais competentes.

Abaixo serão descritas as principais características das legislações ambientais brasileiras no que diz respeito ao cromo para as matrizes ambientais.

3.3.1 Decreto 1190:2004 da Prefeitura Municipal de Curitiba e Resolução CONAMA 420:2009

O Decreto 1190 de 2004 estabelece que “ficam definidos no município de Curitiba, os parâmetros de referência para qualidade de solo e água subterrânea.”. O mesmo é restrito à região de Curitiba e possui limites diferenciados para zonas localizadas em áreas industriais e residenciais.

A Tabela 2 apresenta os limites de tolerância para alguns parâmetros estabelecidos no Decreto 1190/2004.

TABELA 2 - Decreto 1190:04 - Limites de Tolerância

Substâncias	Parâmetros de Referência				
	Solo (mg/kg)			Águas Subterrâneas	
	Uso do Solo			Res/APA/ Com/Serv	Industrial
	Residencial/APA	Comercial/Serviços	Industrial		
Alumínio	-	-	-	200µg/L	200µg/L
Antimônio	10	10	25	5µg/L	5µg/L
Arsênio	50	50	100	10µg/L	60µg/L
Bário	400	500	700	625µg/L	700µg/L
Cádmio	15	20	40	5µg/L	6µg/L
Chumbo	350	500	1200	10µg/L	75µg/L
Cobalto	80	80	100	30µg/L	100µg/L
Cobre	500	500	700	75µg/L	2000µg/L
Cromo	700	800	1000	30µg/L	50µg/L
Ferro	-	-	-	300mg/L	300mg/L
Manganês	1000	1000	2200	100mg/L	100mg/L
Mercurio	5	10	25	0,3µg/L	1µg/L

FONTE: Decreto 1190:2004

A Resolução CONAMA 420:2009 “dispõe sobre critérios e valores orientadores a qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.” O mesmo estabelece diferenciação entre zonas residenciais e industriais somente para solo e traz limites de investigação sobre a presença destes contaminantes em água subterrânea.

A Tabela 3 apresenta os limites de tolerância para alguns parâmetros estabelecidos no CONAMA 420:09.

TABELA 3 – CONAMA 420:09 – Limites de Tolerância

Substâncias	Parâmetros de Referência				
	Prevenção	Solo (mg/kg)			Águas Subterrâneas (µg/L)
		Investigação			Investigação
	Agrícola	Residencial	Industrial		
Alumínio	-	-	-	-	3500
Antimônio	2	5	10	25	5
Arsênio	15	35	55	150	10
Bário	150	300	500	750	700
Boro	-	-	-	-	500
Cádmio	1,3	3	8	20	5
Chumbo	72	180	300	900	10
Cobalto	25	35	65	90	70
Cobre	60	200	400	600	2000
Cromo	75	150	300	400	50
Ferro	-	-	-	-	2450
Manganês	-	-	-	-	400
Mercúrio	0,5	12	36	70	1

FONTE: CONAMA 420:2009

3.3.2 Resolução CONAMA 430:2011

A Resolução CONAMA 430:2011 “dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução 357 de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA.”.

A Tabela 4 apresenta os limites de tolerância para alguns parâmetros estabelecidos no CONAMA 430:11.

TABELA 4 – CONAMA 430:11 – Limites de Tolerância

Parâmetros Inorgânicos	Valores Máximos
Arsênio Total	0,5mg/L
Bário Total	5,0mg/L
Boro Total	5,0mg/L
Cádmio Total	0,2mg/L
Chumbo Total	0,5mg/L
Cianeto Total	1,0mg/L
Cianeto Livre	0,2mg/L
Cobre Dissolvido	1,0mg/L
Cromo Trivalente	1,0mg/L
Cromo Hexavalente	0,1mg/L

FONTE: CONAMA 430/2011

Pelas legislações descritas acima podemos verificar que somente a legislação CONAMA 430:2011 que trata sobre lançamento de efluentes discrimina o analito cromo entre o cromo trivalente e o cromo hexavalente, onde pode-se observar, que o limite estipulado para lançamento chega a ser 10 vezes maior para o cromo trivalente. Para as águas brutas ainda não existe diferenciação entre as diferentes formas de cromo porém os limites de lançamento são bem mais restritivos.

3.4 VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA

A validação de um método tem como objetivo, por meio de estudos sistemáticos de laboratório, confirmar que o método é adequado ao uso pretendido, ou seja, que suas características de desempenho (parâmetros analíticos estudados ou também chamadas de figuras de mérito) são capazes de produzir resultados correspondentes às necessidades do problema analítico. Desta maneira, deve-se selecionar, estudar e monitorar constantemente os parâmetros mínimos necessários para garantir o resultado obtido. As principais características de desempenho ou figuras de mérito incluem:

- ✓ Seletividade
- ✓ Linearidade
- ✓ Faixa de Trabalho e Faixa Linear
- ✓ Limite de Detecção
- ✓ Limite de Quantificação
- ✓ Tendência / Recuperação
- ✓ Precisão (Repetitividade, Reprodutibilidade)

A definição de quais características de desempenho deverão ser avaliadas na validação do método de ensaio dependerá se o método já é normalizado ou não e se os resultados do método são qualitativos ou quantitativos. Para a utilização de métodos já normalizados deve somente realizar uma confirmação de que o método escolhido é adequado ao uso pretendido, neste caso normalmente são realizadas as características de desempenho: exatidão, precisão e limite de quantificação. Para métodos modificados ou criados deverão ser realizados os testes com todas as

características de desempenho descritas acima. No Quadro 2 podemos verificar quais as características de desempenho que devem ser avaliadas para métodos qualitativos e quantitativos.

QUADRO 2 – Características de Desempenho

Parâmetros	Tipo de ensaio	
	Qualitativo	Quantitativo
Seletividade	√	√
Linearidade / faixa de trabalho / Faixa linear de trabalho / Sensibilidade		√
Limite de detecção	√	√
Limite de quantificação		√
Tendência / recuperação		√
Precisão		√
Robustez	(*)	(*)

(*) parâmetro opcional

FONTE: INMETRO/2018

3.4.1 Limite de Detecção (LD)

O limite de detecção é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. O Limite de Detecção fornece uma indicação do nível em que a detecção do analito pode ser distinguida do sinal do branco/ruído. (INMETRO, 2018)

O limite de detecção para um procedimento analítico pode variar em função do tipo da amostra. É fundamental assegurar-se de que todas as etapas de processamento do método analítico sejam incluídas na determinação desse limite de detecção.

Existem diferentes maneiras de se calcular o limite de detecção de um método como: avaliação/percepção visual; relação sinal/ruído; estimativa a partir da curva analítica (método simplificado e método completo) e estimativa pelo desvio padrão do branco. (INMETRO, 2018).

Neste trabalho o limite de detecção foi determinado pelo método da estimativa de desvio padrão do branco conforme descrito abaixo:

- ✓ O branco da amostra é a matriz sem o analito de interesse.
- ✓ O Limite de Detecção pode ser calculado conforme a Equação (1):

Sendo: média = média dos valores dos brancos da amostra;

t = abscissa da distribuição de Student, dependendo do tamanho da amostra e do grau de confiança;

S = desvio padrão amostral dos brancos da amostra.

$$LD = \text{média} + t.S \quad (1)$$

3.4.2 Limite de Quantificação (LQ)

O Limite de Quantificação é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. (INMETRO, 2018)

Normalmente seu valor corresponde à concentração do menor padrão utilizado na curva de calibração. Após a determinação do valor do menor padrão da curva o mesmo deve ser testado com amostras independentes para averiguar se a recuperação/tendência e precisão encontradas são satisfatórias. (INMETRO, 2018)

Neste trabalho o Limite de Quantificação utilizado foi o valor da menor concentração da curva de calibração. Para comprovação de que este valor é o adequado ao método proposto foi realizado o cálculo do Limite de Quantificação Teórico a fim de avaliar se está compatível com o Limite de Quantificação adotado. O LQ teórico foi realizado através da Metodologia da Estimativa do Desvio Padrão do Branco onde o LQ pode ser estimado a partir da equação (2):

Sendo: média = média dos valores dos brancos da amostra;

S = desvio padrão amostral dos brancos da amostra.

$$LD = \text{média} + 10.S \quad (2)$$

3.4.3 Seletividade

A seletividade é o grau em que o método pode quantificar o analito na presença de outros analitos, matrizes ou de outro material potencialmente interferente (AOAC, 2002).

A matriz da amostra pode conter componentes que interferem no desempenho da medição. Os interferentes podem aumentar ou reduzir o sinal, e a grandeza do efeito também pode depender da concentração. (INMETRO, 2018)

Para a avaliação da seletividade preparam-se dois grupos de amostras de teste, um com a matriz e outro sem a matriz, ambos os grupos com a concentração do analito idêntica em cada nível de concentração de interesse.

Com os valores obtidos nos dois grupos de amostras calcula-se o teste F de acordo com a equação 2

Sendo: S_1^2 = maior variância obtida entre os grupos.

S_2^2 = menor variância obtida entre os grupos

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (2)$$

Compara-se o valor do teste F calculado com o teste F tabelado, caso o calculado seja menor que o tabelado (Anexo 2), a matriz não tem efeito significativo sobre a precisão do método. O F tabelado é encontrado em função do número de graus de liberdade ($n-1$), para cada conjunto de medições.

O teste t deve ser calculado conforme as equações 3 e 4 abaixo e comparado com o teste t tabelado (Anexo 1). O *t tabelado* é definido em função dos graus de liberdade ($n-1$) para o nível de confiança requerido (usualmente 95%):

Sendo: S_1^2 = maior variância obtida entre os grupos.

S_2^2 = menor variância obtida entre os grupos

n = número de replicatas

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2-2}} \quad (3)$$

$$t = \frac{|(media_1^2 - media_2^2)|}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (4)$$

Caso o valor de t calculado seja menor que o valor de t tabelado a matriz não tem efeito significativo sobre o ensaio.

No Quadro 3 está descrito resumidamente como deve ser realizado o teste da seletividade detalhado anteriormente.

QUADRO 3 – Estudo de efeito de matriz (Seletividade)

Caso	Procedimento	Hipóteses	Teste estatístico	Conclusões
Matriz sem o analito disponível ou um grupo satisfatório de amostras de referência disponível	Preparar dois grupos de amostras de teste, um com a matriz e o outro sem, ambos os grupos com a concentração do analito idêntica em cada nível de concentração de interesse. Deve-se testar toda a faixa de estudo (baixa, média e alta), com no mínimo 3 replicatas por nível de concentração.	1) a matriz não afeta a precisão do analito nos níveis de concentrações estudados 2) a matriz não afeta o sinal do analito nos níveis de concentrações estudados	Teste <i>F(Snedecor)</i> de homogeneidade de variâncias, por nível de concentração e Teste <i>t (Student)</i> de comparação de médias, por nível de concentração	Se o teste <i>F(Snedecor)</i> não for significativo, a matriz não causa um efeito sobre a precisão, por nível de concentração. e Se o teste <i>t (Student)</i> não for significativo, a matriz não causa um efeito sobre o resultado, por nível de concentração.

FONTE: INMETRO 2018

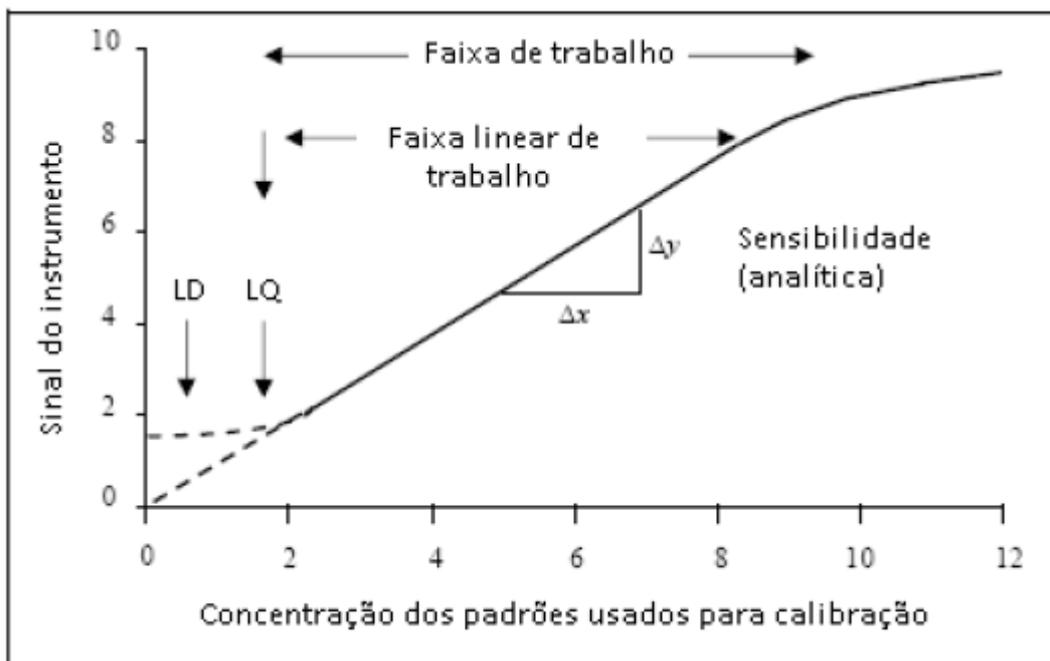
3.4.4 Linearidade – Faixa de Trabalho

A linearidade está relacionada com a habilidade de um método em obter resultados em proporções diretas às concentrações do analito na amostra, em uma dada faixa de concentração. A linearidade determina a região da curva onde há relação direta sinal/concentração. (INMETRO, 2018)

A Faixa de Trabalho é o intervalo entre a menor concentração e a maior concentração do analito da amostra para o qual se demonstrou que o procedimento analítico tem um nível aceitável de precisão, exatidão e linearidade. (INMETRO, 2018)

Na Figura 2 está demonstrado na curva de calibração algumas das características de desempenho do Procedimento de Validação Analítica

FIGURA 2 – Exemplo de Curva Analítica com LD, LQ e Faixa de Trabalho



FONTE: Eurachem Guide 2014

Para verificar a linearidade de um método prepara-se uma curva de calibração com no mínimo 5 (cinco) pontos:

- ✓ Deve-se conhecer a faixa de aplicação para a qual o ensaio vai ser utilizado, recomendando-se que, sempre que possível, a concentração mais esperada da amostra situe-se no centro da faixa de aplicação. O menor valor desta faixa de aplicação (curva de calibração) pode ser o limite de quantificação.
- ✓ Para o estudo da linearidade, faz-se necessário a confecção de uma curva de resposta, sendo o eixo **x** o da concentração e o eixo **y** da resposta obtida. A avaliação da linearidade pode ser realizada pelo cálculo da regressão linear; teste t para verificar se existe relação entre **x** e **y**; teste F para estudar a variância e análise da validade do método através da análise dos resíduos gerados na curva de calibração.
- ✓ No quadro 4 temos um resumo das etapas de cálculo da linearidade:

QUADRO 4 - Cálculo Linearidade

Nº Replicatas	Matriz	Procedimento
Etapa (1): 1 (uma) por nível	- Branco com adição de concentrações variadas do analito ou - Branco da amostra com adição de concentrações variadas do analito	Objetivo: Seleção da faixa de trabalho. Identificar inicialmente, por observação visual, a faixa linear aproximada e os limites superior e inferior da faixa de trabalho - Colocar no eixo x as concentrações do analito e no eixo do y as respostas das medições. - Ir para a etapa (2)
Etapa (2) ≥ 3 (três) por nível	- Materiais de referência (diferentes concentrações), na faixa selecionada ou - Branco da amostra com adição de concentrações variadas do analito, na faixa selecionada <u>Obs.</u> : preparar diferentes concentrações de modo independente e não alíquotas da mesma solução mãe Usar no mínimo 5 níveis de concentração	Objetivo: confirmar a linearidade na faixa de trabalho selecionada. - Colocar no eixo x as concentrações do analito e no eixo do y as respostas das medições. - Verificar a existência de valores aberrantes que possam interferir na regressão. Verificar a homocedasticidade da distribuição dos dados. Aplicar a regressão linear adequada e calcular o coeficiente de correlação (r). Com base na estimativa dos resíduos, construir um gráfico e avaliar a tendência. A distribuição aleatória em torno da linha reta confirma a linearidade. Tendências sistemáticas indicam a não linearidade.

Observações: Branco = água reagente; Branco da amostra = matriz da amostra sem o analito de interesse.

FONTE: Inmetro (2018)

3.4.4.1 Avaliação da linearidade pelo cálculo da regressão linear

A linearidade é determinada pelo cálculo da regressão linear que estima a melhor reta que passa pelos pontos da reta. A equação da reta que relaciona as duas variáveis é:

Onde: y = resposta medida (absorbância, altura ou área, etc...)

x = concentração

$$y = ax + b \quad (5)$$

O coeficiente de correlação linear (r) é utilizado para indicar o quanto pode ser considerada adequada à reta como modelo matemático.

Sendo: y = resposta medida (absorbância, altura ou área, etc...)

x = concentração

n = número de pontos

$$r = \frac{n \sum x_1 y_1 - (\sum x_1)(\sum y_1)}{\sqrt{n \sum x_1^2 - (\sum x_1)^2} \sqrt{n \sum y_1^2 - (\sum y_1)^2}} \quad (6)$$

O r expressa a relação de x a y na curva, onde o valor esperado é +1 e -1 (um valor maior que 0,90 é usualmente requerido). Quanto mais próximo da unidade (+1 e -1), maior é a probabilidade de existir relação linear definida, do contrário, valor tendendo a zero (0), não existirá relação linear definida. Deve ser avaliado o r recomendado no método de referência com o r encontrado da curva de calibração.

3.4.4.2 Avaliação da linearidade pelo cálculo do teste t para verificar se existe relação entre x e y

O teste t deve ser calculado conforme a fórmula abaixo e comparado com o teste t tabelado (Anexo II). O *t tabelado* é definido em função dos graus de liberdade ($n-1$) para o nível de confiança requerido (usualmente 95%):

Onde: r = coeficiente de correlação

n = número de pontos

$$t = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (7)$$

Caso o valor de t calculado seja maior que o valor de t tabelado podemos dizer que a hipótese é falsa e existe relação entre x e y ou seja, não existe linearidade para os pontos de calibração estudados.

3.4.4.3 Avaliação da análise da validade do método – comparar gráfico de dispersão dos resíduos obtidos

Calcular os resíduos obtidos para cada ponto através da seguinte fórmula:

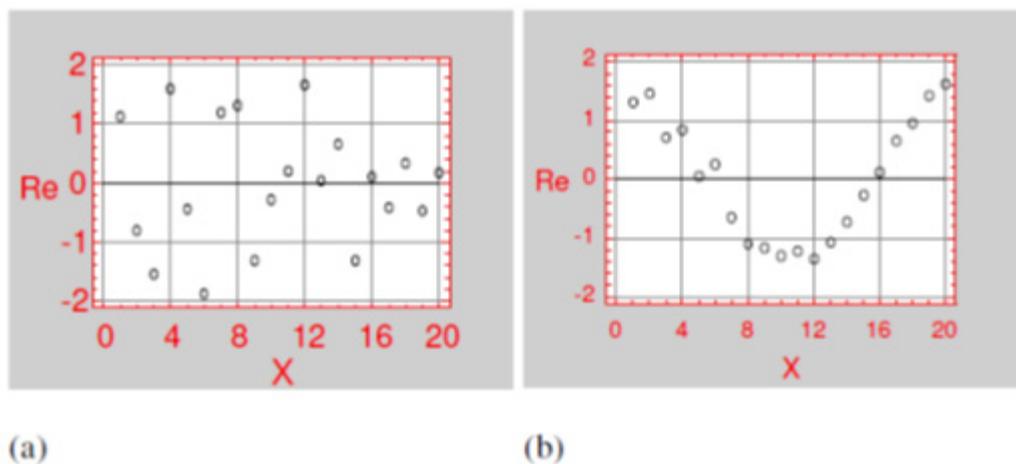
$$R_i = \frac{y_i - (b_0 + b_1 x_i)}{s} \quad (8)$$

Após o cálculo deste resíduo deve ser realizado a construção do gráfico de dispersão e comparar com a Figura 3 sendo:

(a): situação onde o ajuste é adequado

(b): o modelo linear não se ajusta bem aos dados.

FIGURA 3 – Gráfico de Dispersão



FONTE: Oliveira 2006.

3.4.5 Exatidão

A exatidão de um método analítico é a concordância entre os resultados obtidos do método em estudo e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. (INMETRO, 2018)

Os procedimentos para verificar a exatidão de um método são, entre outros:

- Uso de materiais de referência certificados e/ou;
- Participação em comparações interlaboratoriais e/ou;
- Realização de ensaios de recuperação.

3.4.5.1 Ensaios de Recuperação

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras adicionadas com quantidades conhecidas do mesmo. A faixa de recuperação

deve ser definida de acordo com a metodologia empregada, a concentração do analito na amostra, o tipo de matriz e a finalidade do método. (INMETRO, 2018)

Para a realização do teste de recuperação deve-se adicionar uma quantidade conhecida do analito de interesse na amostra em 7 ou mais replicatas em pelo menos três diferentes concentrações: concentração inferior, concentração intermediária e concentração superior. A porcentagem de recuperação é calculada de acordo com a equação 10:

Sendo: C_1 = concentração na amostra adicionada

C_2 = concentração na amostra não adicionada

C_3 = concentração adicionada

$$R(\%) = \frac{(C_1 - C_2)}{C_3} 100 \quad (10)$$

Sugere-se a realização do teste de significância, utilizando o teste "t" de Student de acordo com a equação 11:

$$t = \frac{|Rec - 100|}{\frac{S_{rec}}{\sqrt{n-1}}} \quad (11)$$

Se o valor de $t_{calculado}$ obtido estiver enquadrado no intervalo estabelecido pelo valor de $t_{tabelado}$, para $n - 1$ graus de liberdade em dado nível de significância, então o método será considerado exato. O $t_{tabelado}$ é obtido a partir da consulta ao Anexo 2. Usualmente adota-se um nível de confiança de 95%.

3.4.5.2 Uso de materiais de referência certificados

Material de Referência é um material, suficientemente homogêneo e estável em relação a propriedades específicas, preparado para se adequar a uma utilização pretendida numa medição ou num exame de propriedades qualitativas. Este material é considerado um material de referência certificado quando o mesmo é acompanhado de uma documentação emitida por um organismo com autoridade, a qual fornece um ou mais valores de propriedades especificadas com as incertezas e rastreabilidade associadas, utilizando procedimentos válidos. (INMETRO, 2018)

É importante que o material de referência certificado seja o mais semelhante possível à matriz, com sua concentração dentro da faixa de trabalho estabelecida para o método. Deve-se realizar o ensaio em 7 ou mais replicatas do material de referência certificado, de mesma maneira que foi realizado na amostra.

Os valores obtidos de média e desvio padrão devem ser comparados com o valor certificado do material de referência. Para esta comparação pode-se adotar, entre outros:

- Erro Relativo:

Sendo: X_{lab} = média aritmética de valores obtidos experimentalmente.

X_v = valor aceito como verdadeiro.

$$ER = \frac{X_{lab} - X_v}{X_v} 100 \quad (12)$$

- Índice Z (Z score)

Sendo: X_{lab} = média aritmética de valores obtidos experimentalmente.

X_v = valor aceito como verdadeiro.

S = desvio padrão obtido para as medições

$$Z = \frac{X_{lab} - X_v}{S} \quad (13)$$

A avaliação pode ser feita de acordo com a seguinte escala de pontuação:

$|Z| \leq 2$ = satisfatório;

$2 < |Z| \leq 3$ = questionável;

$|Z| > 3$ = insatisfatório.

- Erro Normalizado:

Quando for conhecida a incerteza expandida – que é a incerteza de medição expandida para abrangência do intervalo de 95% de confiança – do seu resultado (U_{lab}), o valor verdadeiro (X_v) deve estar dentro do intervalo ($X_{lab} \pm U_{lab}$).

Quando isso não acontece, esse intervalo pode estar subestimado. Nesses casos é empregado o conceito de erro normalizado (E_N):

Sendo: U_{ref} = incerteza associada ao MRC

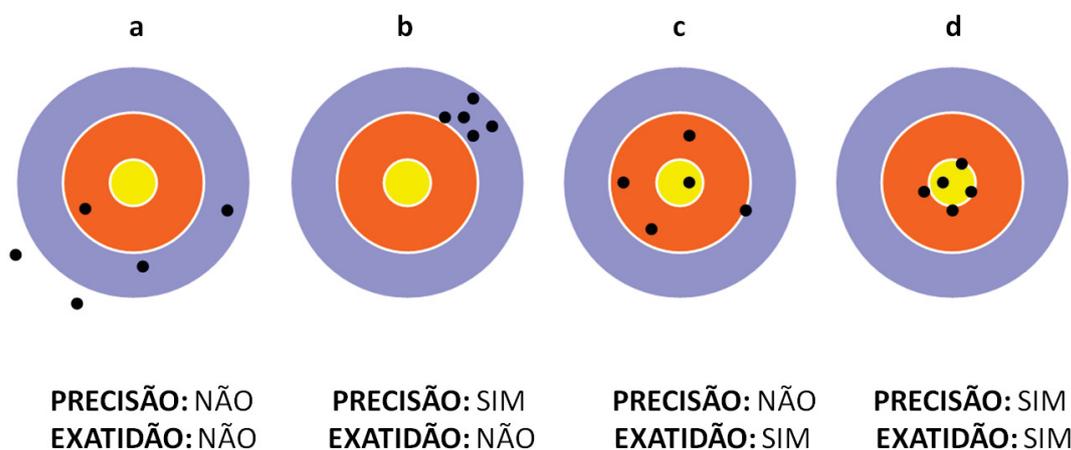
$$E_N = \frac{(X_{lab} - X_v)}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (14)$$

3.4.6 Precisão

A precisão representa o grau de concordância ou o grau de dispersão entre o resultado de ensaios individuais, em torno de um valor central, quando o procedimento é aplicado diversas vezes numa mesma amostra homogênea em idênticas condições de ensaio. As formas mais comuns de expressar a precisão são por meio da *repetitividade*, da *precisão intermediária* e da *reprodutibilidade*. (INMETRO, 2018)

Pelo exposto pode-se verificar a diferença entre exatidão e precisão. Exatidão é o quanto o valor se aproxima do valor verdadeiro convencional (recuperação) e precisão é o quão disperso um conjunto de valores são entre si (coeficiente de variação). Na Figura 4 pode ser melhor visualizada a diferença entre a precisão e exatidão.

FIGURA 4 – Exatidão e Precisão



FONTE: Unity Instrumentos, 2019.

3.4.6.1 Repetitividade

É o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo analito ou parâmetro de ensaio efetuado sobre as mesmas condições de trabalho, definidas como “condições de repetitividade”, sejam elas:

- ✓ Mesmo procedimento de medição;
- ✓ Mesmo analista;
- ✓ Mesmo instrumento de medição (equipamento);
- ✓ Mesmo local e nas mesmas condições de uso;
- ✓ Repetição em curto período de tempo.

Preparam-se 3 grupos: 1º grupo – matriz com adição de analito na concentração inferior, 2º grupo – matriz com adição de analito na concentração intermediária e 3º grupo – matriz com adição de analito na concentração superior. Para cada um dos três grupos sugere-se que a repetitividade do método seja aplicada em 7 ou mais replicatas. Calcular o desvio padrão e a partir do valor obtido calcular o coeficiente de variação conforme a equação 15:

Sendo: CV = coeficiente de variação

S_r = desvio padrão de repetitividade associada aos resultados

$$CV = \frac{S_r \cdot 100\%}{\text{média}} \quad (15)$$

3.4.6.2 Reprodutibilidade

Embora a reprodutibilidade não seja um componente de validação de método executado por um único laboratório, é considerada importante quando se busca a verificação do desempenho dos seus métodos em relação aos dados de validação obtidos por meio de comparação interlaboratorial.

3.4.7 Participação em Programa de Ensaio de Proficiência

Programa de Ensaio de Proficiência é uma ferramenta de qualidade utilizada para avaliação do desempenho de um laboratório através de

comparações interlaboratoriais. É um mecanismo indispensável para avaliação da competência técnica e assegurar a credibilidade dos resultados das medições.

De maneira geral esta ferramenta permite a avaliação do desempenho e monitoramento contínuo; evidência de resultados confiáveis; avaliação da eficiência dos controles internos; reconhecimento em nível nacional e internacional.

Existem diversos provedores de Programas de Ensaio de Proficiência disponíveis no Brasil ofertando diversos analitos nas mais variadas matrizes. Os resultados das participações destes programas indicam se o participante apresentou resultados satisfatórios (ou seja proficientes) para aquelas condições com base nas análises estatísticas através das ferramentas citadas acima como Z score, coeficiente de variação e erro normalizado.

3.5 INCERTEZA DE MEDIÇÃO

A incerteza de medição caracteriza a faixa de valores, dentro da qual o valor real deve se situar. Em ensaios, cada medida possui uma incerteza a ela associada, resultante de erros originados de vários estágios de amostragem e análise. Para que as medições sejam de valor prático, é importante que as mesmas possuam a propriedade de comparabilidade. Para isto, a expressão completa do resultado inclui o seu valor mais provável mais ou menos a incerteza de medição.

Para determinação da incerteza de medição de um método a seguinte sistemática deve ser seguida:

3.5.1 Especificação do Mensurando

A especificação do mensurando requer uma explicação clara e inequívoca do que vai ser medido e uma expressão quantitativa expressando o valor do mensurando com os parâmetros de que ele depende. Neste trabalho especificamente os mensurandos são cromo trivalente e cromo hexavalente.

3.5.2 Identificar as fontes e tipos de incertezas ou grandezas de entrada

Para definição das fontes de incerteza de um método recomenda-se a utilização da espinha de peixe ou Diagrama de Ishikawa que são os nomes dados ao diagrama elaborado pelo engenheiro químico Kaoru Ishikawa em 1943, que propôs a representação gráfica dos processos de um projeto a fim de facilitar o gerenciamento e o Controle de Qualidade.

✓ Estimativa De Incerteza do Estudo da Tendência (Exatidão):

A tendência pode ser estimada pelo método de adições padrão, no qual quantidades conhecidas de analito foram adicionados ao material de ensaio (ensaio de recuperação). Para ao cálculo da incerteza padrão do estudo da tendência divide-se o desvio padrão da recuperação por \sqrt{n} , sendo n o número de experimentos realizados. O teste estatístico t foi usado para determinar se a média da recuperação é significativamente diferente de t. (EURACHEM, 2002)

Calcular a estimativa da tendência utilizando as equações 16, 17 e 18:

Sendo:

REC: média das recuperações

n: número de experimentos realizados

Srec: desvio padrão das recuperações

u: incerteza

X: média das recuperações

$$REC = \frac{\bar{x}}{100} \quad (16)$$

$$u(\text{tendência}) = \frac{S_{REC}}{\sqrt{n}} \quad (17)$$

$$t = \frac{|1-REC|}{u(\text{tendência})} \quad (18)$$

Após a realização do cálculo compara-se o valor de t calculado com o valor de t tabelado para n-1 graus de liberdade com confiança de 95%. Se t calculado < t tabelado o método não possui tendência. Se t calculado \leq t tabelado a recuperação é significativamente diferente de 1 e, portanto, a incerteza da tendência deve ser combinada com as demais incertezas associadas ao método.

✓ Estimativa De Incerteza do Estudo da Precisão:

A precisão pode ser estimada pela repetitividade, em três níveis de concentração (inferior, intermediária e superior). Para ao cálculo da incerteza padrão do estudo da precisão calcula-se os desvios padrão relativos (DPR) que depois são combinados para se obter a incerteza padrão do estudo da precisão através da equação 19:

Sendo:

DPR_{inf}: desvio padrão relativo concentração inferior

DPR_{int}: desvio padrão relativo concentração intermediária

DPR_{sup}: desvio padrão relativo concentração superior

S: desvio padrão

x: média

$$u(\text{precisão}) = \sqrt{DPR_{inf}^2 + DPR_{int}^2 + DPR_{sup}^2} \quad (19)$$

✓ Estimativa De Incerteza dos Padrões (método do fator de diluição):

A estimativa da incerteza dos padrões leva em consideração a incerteza do material de referência certificado utilizado bem como a diluição dos padrões para a construção da curva de calibração (incerteza do fator de diluição; micropipetas e balões volumétricos utilizados) pelo método da tangente e/ou derivada.

3.5.3 Determinação da Incerteza Padrão Combinada

Para o resultado de uma medição, y , a incerteza total, denominada de incerteza padrão combinada e explicitada por $u(y)$, é um desvio padrão estimado, igual a raiz quadrada positiva da combinação de uma soma quadrática de todos os componentes levantados no tópico acima da incerteza.

3.5.4 Determinação da Incerteza Expandida

A incerteza expandida (U) dá um intervalo dentro do qual acredita-se encontrar o valor do mensurando com maior grau de confiança. U é obtido pela

multiplicação da incerteza padrão combinada por um fator de expansão (k). A escolha do k é baseada no grau de confiança desejado.

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

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Devido à grande diferença de toxicidade entre as duas espécies (Cr^{+3} e Cr^{+6}) do elemento cromo e a diferença de limites nas principais legislações ambientais para os dois níveis de oxidação fez-se necessário a procura de uma metodologia onde fosse possível quantificar estes dois analitos com precisão e exatidão adequadas. Diante disso foi encontrado uma metodologia já definida pelo Método EPA 7195 (Coprecipitação do Cromo Hexavalente) onde foram realizados testes para implantação da metodologia, porém, não foram obtidos resultados adequados de recuperação do método– faixa de recuperação ficou em torno de 60 a 70% - pois foi observado que a etapa de centrifugação não era adequada. Em virtude disto foram realizados testes com alteração da metodologia normalizada.

O Método EPA 7195 de referência para a realização deste trabalho possui as seguintes etapas:

- ✓ Transferência de 50mL da amostra e ajustar o pH da mesma para $3,5 \pm 0,3$ pela adição de gotas de ácido acético 10%, caso o pH fique abaixo de 3 adicionar gotas de hidróxido de amônio 10%. Proceder imediatamente para a etapa abaixo não ultrapassando o tempo de 15 minutos.
- ✓ Pipetar 10mL da amostra ajustada para um tubo de centrífuga e adicionar 100 μ L de solução de nitrato de chumbo, repousar por 3 minutos.
- ✓ Após a formação do cromato de chumbo, para ajudar a reter o complexo de cromo III na solução, adicionar 0,5mL de ácido acético e misturar.
- ✓ Para prover quantidade adequada de sulfato de chumbo para a coprecipitação, adicionar 100 μ L da solução de sulfato de amônio e misturar.
- ✓ Colocar o tubo centrífuga na centrífuga tendo certeza que a mesma encontra-se contrabalanceada. Comece a centrifugação e vagarosamente aumente a velocidade para 2000rpm em pequenos incrementos por um período de 5 minutos. Deixe em 2000rpm por 1 minuto.
- ✓ Após a centrifugação remover o tubo e esperar a decantação. Cuidadosamente separar o sobrenadante.

✓ Para o precipitado adicionar 0,5mL de ácido nítrico concentrado, 100µL de peróxido de hidrogênio e 100µL de solução de nitrato. Misturar usando um tubo vortex para solubilizar o precipitado. Diluir para 10mL.

✓ Proceder o ensaio por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama utilizando uma curva de calibração de 0,05mg/L; 0,10mg/L; 0,50mg/L e 1,00mg/L e 2,00mg/L.

Conforme explicitado na introdução não foi obtido resultados satisfatórios na implementação do método EPA 7195 diante disso foi implementada uma modificação da metodologia em uma das etapas do método de referência que foi a troca da etapa de centrifugação e alteração na quantidade dos reagentes para ocorrência da reação conforme descrito abaixo:

✓ Transferência de 50mL da amostra e ajustar o pH da mesma para $3,5 \pm 0,3$ pela adição de gotas de ácido acético 10%, caso o pH fique abaixo de 3 adicionar gotas de hidróxido de amônio 10%. Proceder imediatamente para a etapa abaixo não ultrapassando o tempo de 15 minutos.

✓ Adicionar 500µL de solução de nitrato de chumbo, permitir repousar por 3 minutos.

✓ Após a formação do cromato de chumbo, para ajudar a reter o complexo de cromo III na solução, adicionar 3mL de ácido acético e misturar.

✓ Para prover quantidade adequada de sulfato de chumbo para a coprecipitação, adicionar 500µL da solução de sulfato de amônio e misturar.

✓ Filtrar em membrana filtrante de 0,45µm e separar a solução para posterior determinação do cromo trivalente.

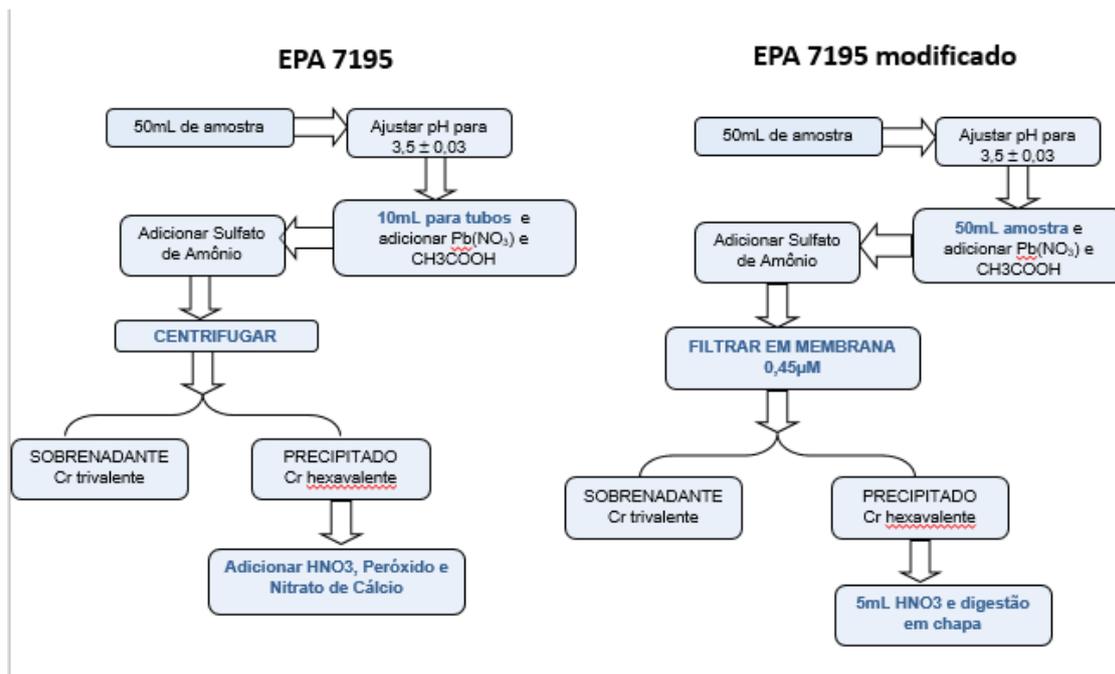
✓ Adicionar no precipitado da membrana 10mL de ácido nítrico concentrado e levar para digestão em chapa de aquecimento.

✓ Após completa solubilização da membrana esperar esfriar e avolumar para balão de 50mL.

✓ Proceder o ensaio por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama utilizando uma curva de calibração de 0,05mg/L; 0,10mg/L; 0,50mg/L; 1,00mg/L e 2,00mg/L.

Para uma melhor visualização pode ser verificado na Figura 6 a comparação entre o Método EPA 7195 e as modificações nele realizadas.

Figura 5 - Fluxograma Método Modificado



FONTE: Autor, 2019.

Após a realização da sequência das etapas das metodologias demonstrado na Figura 6 os extratos são levados para determinação do analito por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização de Chama Óxido Nitroso / Acetileno.

Resumidamente, as alterações do método normalizado foram as seguintes:

- ✓ Ao invés de se utilizar uma alíquota de 10mL de amostra como descrito no Método EPA utilizamos uma alíquota de 50mL observando a alteração proporcional na quantidade de reagente descrita pelo Método EPA 7195.
- ✓ Ao invés de centrifugar a amostra (como citado na introdução do método e que não estava sendo eficaz) filtrou-se a amostra em membrana filtrante 0,45µm.

4.1 PROCESSO DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Para validar o método com a modificação proposta, as seguintes características de desempenho e respectivos critérios de aceitabilidade foram estabelecidos conforme pode ser visualizado no Quadro 5.

QUADRO 5 – Características de Desempenho

Característica de Desempenho	Critério de Aceitabilidade
Limite de Detecção – Limite de Quantificação Teórico	LQ teórico < LQ estabelecido
Limite de Quantificação	% recuperação entre 85% e 115% CV menor que 20%
Linearidade	R > 0,995 Análise ANOVA Análise gráfica resíduos
Seletividade	t calculado < t tabelado F calculado < F tabelado
Precisão: repe e repro	CV menor que 20%
Exatidão	% recuperação entre 85% e 115% $\Delta m \leq U_{\Delta}$ para MRC na matriz

FONTE: Autor 2018

A curva de calibração utilizada para todos os testes de validação descritos abaixo foi: 0,05mg/L; 0,10mg/L; 0,50mg/L e 1,00mg/L. O ensaio foi realizado por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama de Óxido Nitroso Acetileno no equipamento AA240FS da Agilent.

Os Materiais de Referência Certificados utilizados para esta validação foram:

- ✓ MRC RTC QC1088 de Cromo Hexavalente lote 018770.
- ✓ MRC Cromo Hexavalente Fluka lote BCBK5584V.
- ✓ MRC Cromo Trivalente ICP Solution VI Fluka lote BCBP1991V.

Os testes de validação foram realizados da seguinte maneira:

4.1.1 Limite de Detecção/Limite de Quantificação Teórico:

Para a avaliação do limite de detecção preparou-se 10 amostras em matriz que não continha o analito.

4.1.2 Limite de Quantificação – Testes de Precisão/Exatidão:

Para a avaliação do limite de quantificação preparou-se 10 amostras em matriz água bruta, 07 amostras em matriz efluente galvânico e 07 amostras em matriz chorume realizando a inserção de cromo trivalente e cromo hexavalente da seguinte maneira:

- ✓ Cromo Trivalente: a partir da solução estoque de material de referência certificado de cromo trivalente de 100mg/L preparou-se 10 amostras na matriz água bruta e água residual com uma concentração final de 0,05mg/L.
- ✓ Cromo Hexavalente: a partir da solução estoque de material de referência certificado de cromo hexavalente de 1000mg/L preparou-se 07 amostras na matriz água bruta e água residual com uma concentração final de 0,05mg/L. – Repassar para metodologia.

4.1.3 Seletividade:

Para a seletividade preparou-se quatro grupos de amostra teste com 10 amostras cada, um com a matriz água bruta, efluente galvânico, chorume de aterro sanitário e outro sem matriz. Todos com a concentração do analito idêntica em cada nível de concentração (05 amostras na concentração inferior: 0,05mg/L; 05 amostras na concentração intermediária: 0,25mg/L e 05 amostras na concentração superior: 1,00mg/L). Para o enriquecimento dos três grupos de amostras utilizou-se o seguinte procedimento:

- ✓ Cromo Trivalente: a partir da solução estoque de material de referência certificado de cromo trivalente de 100mg/L preparou-se por diluições sucessivas: preparou-se um padrão de 10mg/L (utilizado para enriquecer o grupo com concentração de 1mg/L e de 0,25mg/L) e outro de 1mg/L (utilizado para enriquecer o grupo com concentração de 0,05mg/L).
- ✓ Cromo Hexavalente: a partir da solução estoque de material de referência certificado de cromo hexavalente de 1000mg/L preparou-se por diluições sucessivas: preparou-se um padrão de 10mg/L (utilizado para enriquecer o grupo com concentração de 1mg/L e de 0,25mg/L) e outro de 1mg/L (utilizado para enriquecer o grupo com concentração de 0,05mg/L).

4.1.4 Precisão e Exatidão:

Para a avaliação da precisão e exatidão para o analito cromo hexavalente em água bruta e água residual, e para o analito cromo hexavalente em efluente galvânico, preparou-se três grupos com 07 amostras cada nas mesmas concentrações utilizadas para seletividade.

Para o enriquecimento dos três grupos de amostras utilizou-se o mesmo procedimento realizado para o teste da seletividade.

Para a avaliação da precisão e exatidão para o analito cromo hexavalente em água bruta utilizou-se o Material de Referência Certificado na Matriz WP RTC QC1088. Foram realizados 10 preparos deste MRC.

4.1.5 Linearidade

Para a avaliação da linearidade para os analitos cromo hexavalente e cromo trivalente preparou-se três curvas de calibração nos pontos de 0,05; 0,1; 0,5; 1 e 2mg/L de maneira que abrangesse toda a curva de calibração.

4.1.6 Programa de Ensaio de Proficiência:

Para a metodologia proposta participou-se de um programa de comparação interlaboratorial com o Provedor PEP SENAI Lanae de Blumenau/SC.

O método estatístico utilizado neste programa foi o da estatística robusta. A estatística robusta sofre pouca influência de valores dispersos (*outliers*), o que dispensa a utilização de procedimentos para a identificação e remoção desses valores.

O desempenho deste Programa de Ensaio de Proficiência foi avaliado a partir da análise estatística dos resultados enviados, sendo definida a estimativa do valor real (valor designado) através de consenso. Para os parâmetros com menos de 12 participantes, foi utilizado como valor de referência a média dos resultados obtidos nos ensaios de homogeneidade.

Para avaliação deste desempenho nos ensaios foi utilizado o Escore Z e os gráficos de dispersão. Cada laboratório foi avaliado com relação à média de suas 03 vias, em cada parâmetro. Também foi informado o CV do grupo.

O escore Z da média das três medições de cada laboratório, foi obtido pela equação 13 – cálculo do escore Z:

Os desempenhos dos laboratórios são classificados como SATISFATÓRIO, QUESTIONÁVEL ou INSATISFATÓRIO, para cada um dos parâmetros em análise, conforme o valor do Escore Z:

Se: $|Z| \leq 2$ Resultado Satisfatório

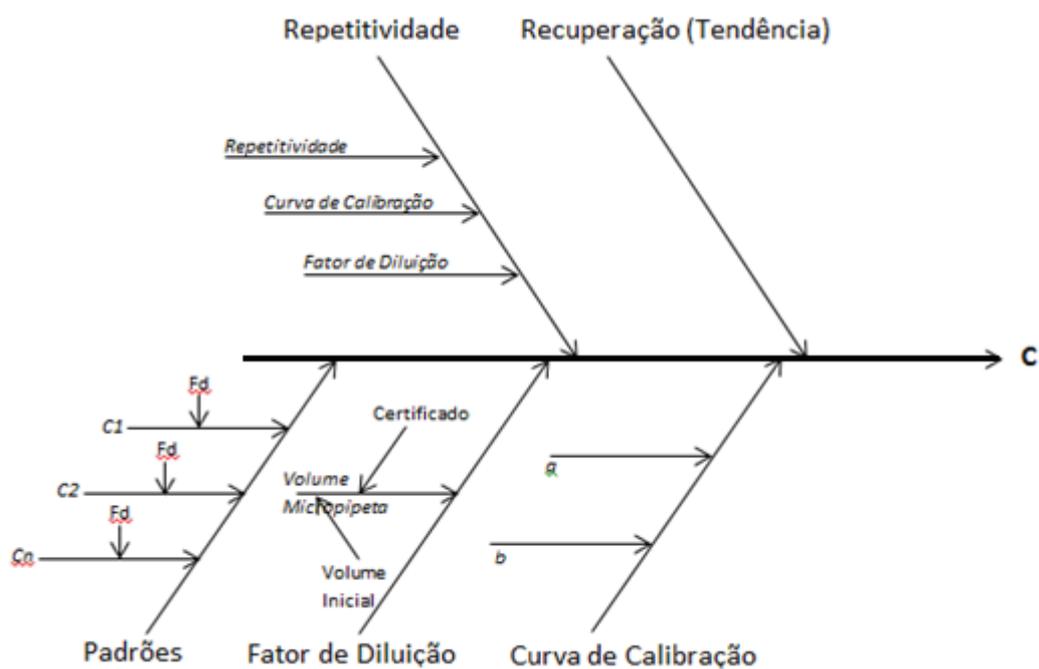
$2 < |Z| < 3$ Resultado Questionável

$|Z| \geq 3$ Resultado Insatisfatório

4.2 PROCESSO DE ESTIMATIVA DA INCERTEZA DE MEDIÇÃO

Para a realização do cálculo de incerteza para a metodologia proposta foi realizado primeiramente o levantamento das Fontes de Incerteza através do Diagrama de Ishikawa. Na Figura 8 pode ser verificada quais as fontes de incerteza para a metodologia proposta.

FIGURA 6 – Diagrama de Ishikawa



Fonte: Autor 2019.

5 RESULTADOS

5.1 LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO TEÓRICO

Na tabela 5 estão demonstrados os resultados obtidos para a característica de desempenho Limite de Detecção.

TABELA 5 – Resultados Limite de Detecção

Replicatas	Analito (em mg/L)	
	Cromo Trivalente	Cromo Hexavalente
1	0,017	-0,003
2	0,020	-0,006
3	0,020	-0,005
4	0,022	-0,004
5	0,023	-0,003
6	0,024	-0,002
7	0,016	-0,001
8	0,018	-0,001
9	0,023	0,003
10	0,027	0,005
\bar{x}	0,021	0,003
S	0,003	0,002
$LD = \bar{x} + S.t$	0,01	0,007
LQ teórico = $\bar{x} + 6S$	0,039	0,015
LQ estabelecido	0,05	0,05

FONTE: Autor 2018

Como observado na tabela, o LQ estabelecido está maior que o LQ teórico e, portanto, podemos considerar que o limite de quantificação estabelecido para o método modificado é satisfatório.

5.2 LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO – TESTES DE PRECISÃO E EXATIDÃO

5.2.1 Água bruta

Na tabela 6 estão demonstrados os resultados obtidos para a característica de desempenho Limite de Quantificação em matriz Água Bruta (Rio/Poço de Monitoramento).

TABELA 6 – Resultados Limite de Quantificação Água Bruta

Replicatas	Analito (em mg/L) – Água Bruta	
	Cromo Trivalente	Cromo Hexavalente
1	0,048	0,044
2	0,046	0,049
3	0,044	0,053
4	0,045	0,052
5	0,048	0,044
6	0,046	0,048
7	0,049	0,049
8	0,051	0,052
9	0,052	0,055
10	0,051	0,056
\bar{x}	0,05	0,06
S	0,0027	0,0042
% Recuperação	102 %	100,4 %
CV	5,497 %	6,930%

FONTE: Autor 2018

5.2.2 Efluente Galvânico

Na tabela 7 estão demonstrados os resultados obtidos para a característica de desempenho Limite de Quantificação em matriz Efluente Galvânico.

TABELA 7 – Resultados Limite de Quantificação Efluente Galvânico

Replicatas	Analito (em mg/L) – Efluente Galvânico	
	Cromo Trivalente	Cromo Hexavalente
1	0,056	0,043
2	0,054	0,057
3	0,051	0,053
4	0,056	0,051
5	0,051	0,057
6	0,051	0,057
7	0,048	0,057
\bar{x}	0,052	0,054
S	0,0030	0,0052
% Recuperação	104,9 %	107,1 %
CV	3,740 %	7,508%

FONTE: Autor 2018.

5.2.3 Chorume de Aterro Sanitário

Na tabela 8 estão demonstrados os resultados obtidos para a característica de desempenho Limite de Quantificação em matriz Chorume de Aterro Sanitário.

TABELA 8 – Resultados Limite de Quantificação Chorume de Aterro Sanitário

Replicatas	Analito (em mg/L) – Chorume de Aterro Sanitário	
	Cromo Trivalente	Cromo Hexavalente
1	0,060	0,045
2	0,057	0,043
3	0,057	0,050
4	0,057	0,048
5	0,054	0,049
6	0,054	0,052
7	0,060	0,055
\bar{x}	0,053	0,051

S	0,0024	0,0040
% Recuperação	114 %	97,71%
CV	4,89 %	8,12%

FONTE: Autor 2019.

5.3 SELETIVIDADE

5.3.1 Água bruta

Na tabela 9 estão demonstrados os resultados obtidos para a característica de desempenho Seletividade em matriz Água Bruta.

TABELA 9 – Resultados Seletividade Água Bruta

Replicatas	Analito (em mg/L) – Água Bruta			
	Cromo Trivalente		Cromo Hexavalente	
	Sem Matriz	Com Matriz	Sem Matriz	Com Matriz
1	0,052	0,05	0,046	0,049
2	0,055	0,049	0,049	0,049
3	0,059	0,047	0,049	0,048
4	0,052	0,048	0,052	0,053
5	0,054	0,05	0,056	0,052
6	0,278	0,275	0,213	0,242
7	0,265	0,274	0,214	0,248
8	0,286	0,274	0,216	0,249
9	0,288	0,283	0,222	0,231
10	0,299	0,283	0,223	0,227
11	0,987	1,02	0,992	0,9
12	0,99	1,02	1,003	0,89
13	0,988	1,03	1,01	0,88
14	0,986	1,01	0,947	0,88
15	0,986	1,00	0,953	0,86
T calculado	0,97		0,86	
T tabelado	2,15		2,15	
F calculado	0,89		0,63	

F tabelado	2,40	2,40
-------------------	------	------

Fonte: Autor 2018

5.3.2 Efluente Galvânico

Na tabela 10 estão demonstrados os resultados obtidos para a característica de desempenho Seletividade em matriz Efluente Galvânico.

TABELA 10 – Resultados Seletividade Efluente Galvânico

Replicatas	Analito (em mg/L) – Efluente Galvânico			
	Cromo Trivalente		Cromo Hexavalente	
	Sem Matriz	Com Matriz	Sem Matriz	Com Matriz
1	0,052	0,054	0,046	0,052
2	0,055	0,054	0,049	0,05
3	0,059	0,056	0,049	0,05
4	0,052	0,055	0,052	0,048
5	0,054	0,052	0,056	0,046
6	0,278	0,267	0,213	0,252
7	0,265	0,268	0,214	0,272
8	0,286	0,252	0,216	0,252
9	0,288	0,248	0,222	0,256
10	0,299	0,252	0,223	0,257
11	0,987	0,88	0,992	0,94
12	0,99	0,92	1,003	0,95
13	0,988	0,92	1,01	0,98
14	0,986	0,92	0,947	0,97
15	0,986	0,92	0,953	0,95
T calculado	0,82		0,97	
T tabelado	2,15		2,15	
F calculado	0,77		0,88	
F tabelado	2,40		2,40	

Fonte: Autor 2018

5.3.3 Chorume de Aterro Sanitário

Na tabela 11 estão demonstrados os resultados obtidos para a característica de desempenho Seletividade em matriz Chorume de Aterro Sanitário

TABELA 11 – Resultados Seletividade Chorume de Aterro Sanitário

Replicatas	Analito (em mg/L) – Chorume de Aterro Sanitário			
	Cromo Trivalente		Cromo Hexavalente	
	Sem Matriz	Com Matriz	Sem Matriz	Com Matriz
1	0,052	0,06	0,046	0,045
2	0,055	0,057	0,049	0,043
3	0,059	0,057	0,049	0,05
4	0,052	0,054	0,052	0,048
5	0,054	0,057	0,056	0,049
6	0,278	0,239	0,213	0,253
7	0,265	0,248	0,214	0,251
8	0,286	0,249	0,216	0,249
9	0,288	0,251	0,222	0,243
10	0,299	0,253	0,223	0,24
11	0,987	0,898	0,992	1,055
12	0,99	0,918	1,003	1,04
13	0,988	0,916	1,01	1,024
14	0,986	0,91	0,947	1,012
15	0,986	0,898	0,953	0,932
T calculado	0,80		0,92	
T tabelado	2,15		2,15	
F calculado	0,75		0,90	
F tabelado	2,40		2,40	

Fonte: Autor 2019

5.4 PRECISÃO E EXATIDÃO

5.4.1 Água Bruta

Na tabela 12 estão demonstrados os resultados obtidos para a característica de desempenho Precisão e Exatidão em Matriz Água Bruta.

TABELA 12 – Resultados Precisão e Exatidão Água Bruta

Replicatas	Analito (em mg/L) – Água Bruta			
	Cromo Trivalente			Cromo Hexavalente
	Inf.	Int.	Sup.	MRC – 0,542
1	0,051	0,28	1,09	0,549
2	0,049	0,246	1,10	0,546
3	0,047	0,254	1,20	0,55
4	0,048	0,249	1,20	0,561
5	0,051	0,255	1,16	0,57
6	0,049	0,261	1,16	0,547
7	0,049	0,267	1,06	0,545
8	NA	NA	NA	0,576
9	NA	NA	NA	0,541
10	NA	NA	NA	0,543
% Rec.	105,23			101,5%
CV	7,530			2,40
Δm	NA			0,01
U	NA			0,03

NA = Não Aplicável.

Fonte: Autor 2018

5.4.2 Efluente Galvânico

Na tabela 13 estão demonstrados os resultados obtidos para a característica de desempenho Precisão e Exatidão em Matriz Efluente Galvânico.

TABELA 13 – Resultados Precisão e Exatidão Efluente Galvânico

Replicatas	Analito (em mg/L) – Efluente Galvânico					
	Cromo Trivalente			Cromo Hexavalente		
	Inf.	Int.	Sup.	Inf.	Int.	Sup.
1	0,05	0,27	0,88	0,04	0,25	0,94
2	0,05	0,27	0,92	0,05	0,23	0,95
3	0,06	0,25	0,92	0,05	0,27	0,98
4	0,06	0,23	0,92	0,04	0,25	0,97
5	0,05	0,25	0,87	0,05	0,25	0,90
6	0,06	0,25	0,87	0,05	0,26	0,94
7	0,06	0,25	0,87	0,05	0,26	0,95
% Rec.	100,03%			96,83%		
CV	8,592%			6,496%		

Fonte: Autor 2018.

5.4.3 Chorume

Na tabela 14 estão demonstrados os resultados obtidos para a característica de desempenho Precisão e Exatidão em Matriz Chorume de Aterro Sanitário.

TABELA 14 – Resultados Precisão e Exatidão em Chorume de Aterro Sanitário

Replicatas	Analito (em mg/L) – Chorume de Aterro Sanitário					
	Cromo Trivalente			Cromo Hexavalente		
	Inf.	Int.	Sup.	Inf.	Int.	Sup.
1	0,06	0,239	0,898	0,044	0,253	1,055
2	0,057	0,248	0,918	0,043	0,251	1,040
3	0,057	0,249	0,916	0,05	0,249	1,024
4	0,054	0,251	0,91	0,048	0,243	1,012
5	0,057	0,253	0,898	0,049	0,24	0,932
6	0,06	0,248	0,899	0,052	0,239	0,937
7	0,057	0,249	0,918	0,055	0,228	0,948

% Rec.	101,64%	98,09%
CV	2,12%	5,18%

5.5 LINEARIDADE

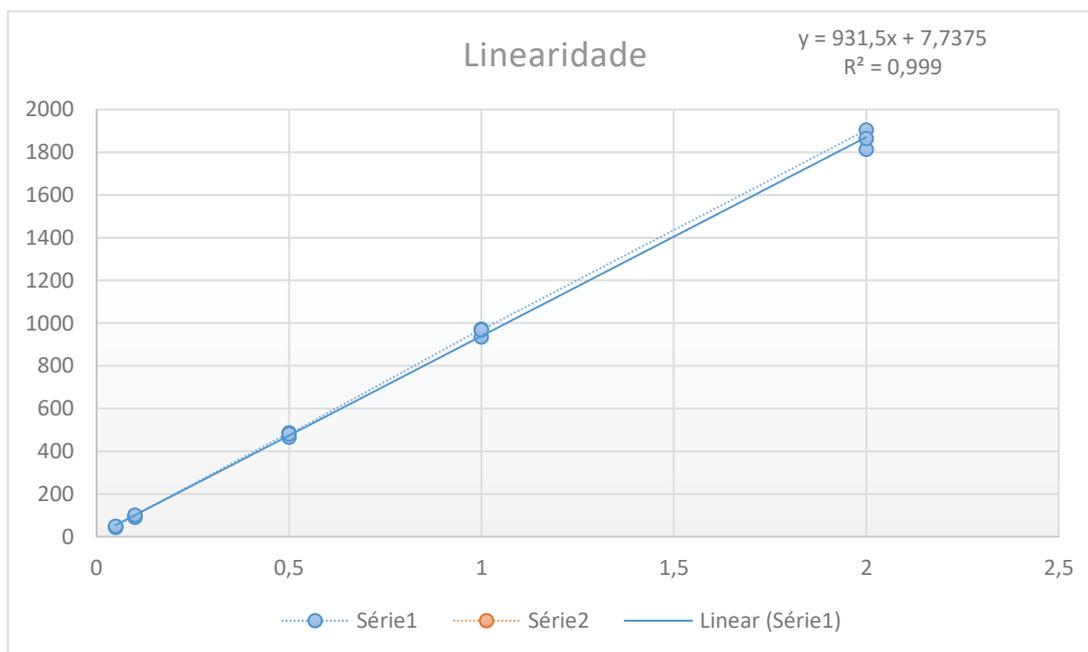
Na tabela 15 temos a relação da concentração obtida para cada concentração de padrão pela sua Absorbância e na figura 7 o gráfico obtido dos dados.

TABELA 15 – Resultados para Linearidade

Dados	Concentração (x)	Absorbância (y)
1	0,05	47
2	0,05	43
3	0,05	48
4	0,1	99
5	0,1	90
6	0,1	100
7	0,5	486
8	0,5	465
9	0,5	481
10	1	972
11	1	935
12	1	968
13	2	1904
14	2	1813
15	2	1865

Fonte: Autor 2018.

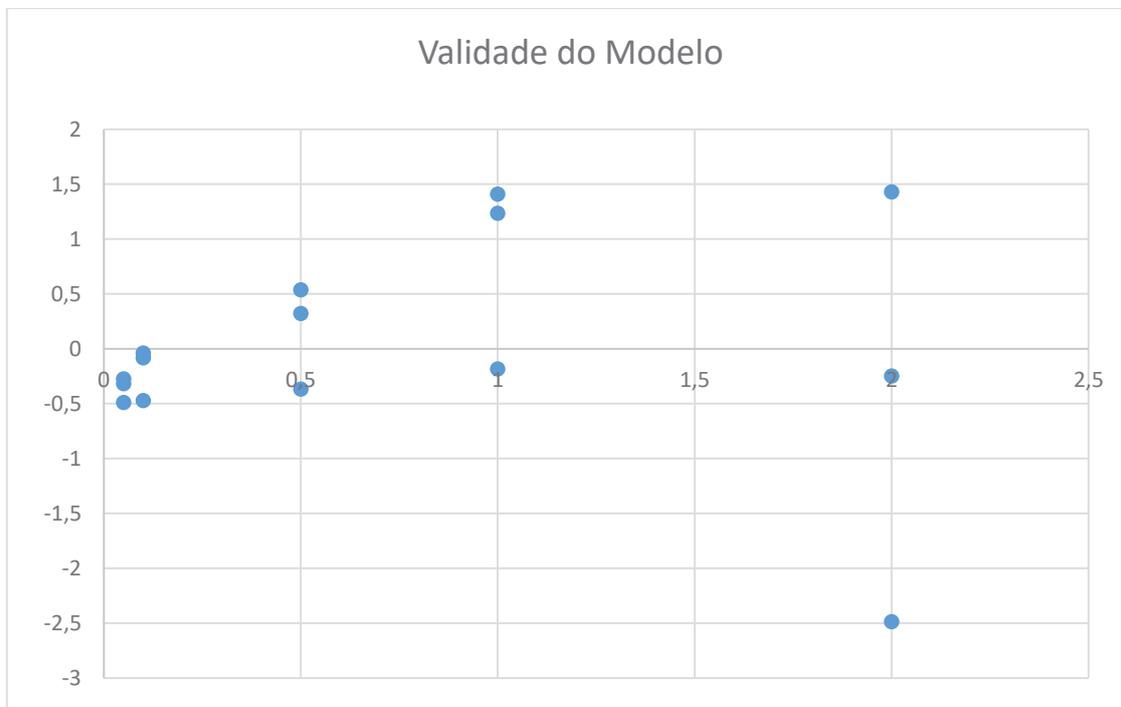
FIGURA 7 – Gráfico para Linearidade



Fonte: Autor 2018

Na Figura 8 temos o gráfico dos resíduos da curva de calibração.

FIGURA 7 – Gráfico dos Resíduos



Fonte: Autor 2018

Com os resultados obtidos realizaram-se os testes t, teste de ANOVA e de validade do método onde o mesmo foi considerado validado para todos os parâmetros avaliados. No gráfico de validade do modelo podemos observar que os resíduos gerados da curva de calibração geram um padrão aleatório onde podemos considerar que o ajuste é adequado.

5.6 PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA

Na tabela 16 pode ser visualizado os resultados obtidos no Programa de Ensaio de Proficiência para o analito cromo hexavalente.

TABELA 16 – Resultado Participação Ensaio de Proficiência

Valor Designado	Valor do Laboratório	z-score	Condição Exatidão
0,4249	0,46	0,39	SATISFATÓRIO
Desvio Padrão Lab. (mg/L)	Desvio Padrão Alvo (mg/L)	Condição Precisão	

0,0212	0,0773	OK
--------	--------	----

Fonte: Autor 2018.

Para o ensaio de cromo hexavalente apresentamos resultados satisfatórios. Foi realizada determinação por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama e extração do analito conforme a modificação realizada reportada neste trabalho baseado no Método EPA 7195.

O ensaio transcorreu normalmente com uma boa curva de calibração, boa resposta do do padrão de verificação da curva (96%) e boa resposta do padrão de verificação do padrão de trabalho (95%) que são os parâmetros de controle de qualidade utilizados pelo laboratório.

Se avaliarmos a média reportada ao Provedor com o valor de consenso obteve-se uma recuperação de 108,26% para a amostra que está condizente com a referência de 85% a 115% (EPA 7195).

Para este programa de proficiência além do nosso resultado o Provedor recebeu outros 8 resultados conforme Tabela 17 realizadas por diferentes metodologias. Esta questão é muito importante pois é possível realizar uma comparação de viabilidade do método proposto neste trabalho com diferentes metodologias atualmente já empregadas. O resultado realizada pela metodologia proposta modificada do EPA 7195 está destacado na Tabela 17.

TABELA 17 – Resultados Participantes PEP

Participante	Método	Média (mg/L)	Valor Designado (mg/L)	Índice z	Resultado
1	Espectrofotométrico UV-Vis	0,465	0,4249	0,52	Satisfatório
2	Colorimétrico	0,37	0,4249	-0,77	Satisfatório
3	Espectrofotométrico UV-Vis	0,49	0,4249	0,84	Satisfatório
4	Espectrofotométrico UV-Vis	0,83	0,4249	5,24	Insatisfatório
5	Espectrofotométrico UV-Vis	0,452	0,4249	0,35	Satisfatório
6	Cromatografia Iônica	0,51	0,4249	1,04	Satisfatório
7	AAS / Chama (Método Proposto)	0,46	0,4249	0,39	Satisfatório
8	Espectrofotométrico UV-Vis	0,475	0,4249	0,65	Satisfatório
9	Cromatografia Iônica	0,077	0,4249	-4,51	Insatisfatório

Fonte: Autor 2019.

5.7 CÁLCULO DE INCERTEZA

5.7.1 Água bruta

- ✓ Incerteza para Cromo Trivalente:

Na Tabela 18 temos as incertezas obtidas para Cromo Trivalente em Água Bruta.

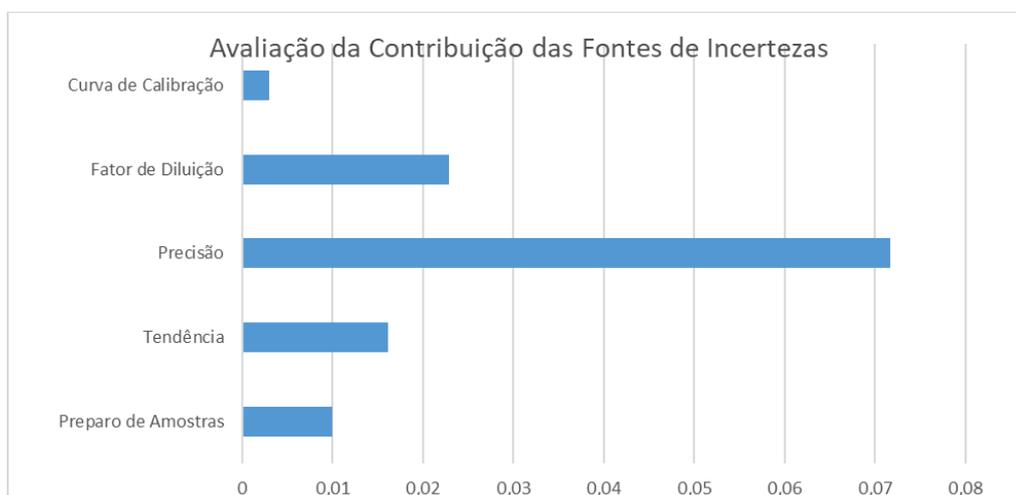
TABELA 18 – Incerteza Água Bruta Cromo Trivalente

Descrição	u Padrão Rel.
Preparo de Amostras	0,01
Tendência	0,016113756
Precisão	0,071668913
Fator de Diluição	0,022940939
Curva de Calibração	0,00306015
Incerteza Padrão Combinada	0,05648506
Incerteza Padrão Expandida	0,112970121
INCERTEZA DO MÉTODO (%)	15%

Fonte: Autor 2019

Na Figura 9 temos o gráfico comparativo com a contribuição de cada fonte de incerteza.

FIGURA 8 – Contribuição Incerteza Água Bruta Cromo Trivalente



Fonte: Autor 2019.

- ✓ Incerteza para Cromo Hexavalente:

Na Tabela 19 temos as incertezas obtidas para Cromo Trivalente em Água Bruta.

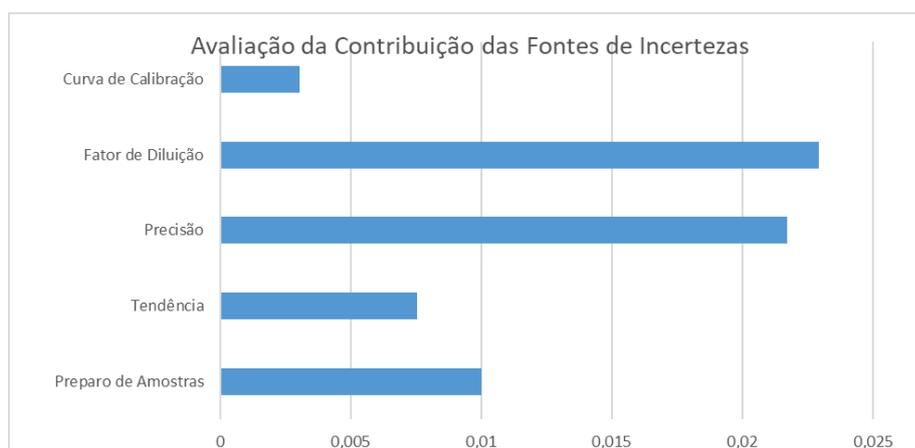
TABELA 19 – Incerteza Água Bruta Cromo Hexavalente

Descrição	u Padrão Rel.
Preparo de Amostras	0,01
Tendência	0,007567089
Precisão	0,021737799
Fator de Diluição	0,022940939
Curva de Calibração	0,00306015
Incerteza Padrão Combinada	0,023813992
Incerteza Padrão Expandida	0,047627983
INCERTEZA DO MÉTODO (%)	6%

Fonte: Autor 2019.

Na Figura 10 temos o gráfico comparativo com a contribuição de cada fonte de incerteza.

FIGURA 9 – Contribuição Incerteza Água Bruta Cromo Hexavalente



Fonte: Autor 2019.

5.7.2 Efluente Galvânico

✓ Incerteza para Cromo Trivalente:

Na Tabela 20 temos as incertezas obtidas para Cromo Trivalente em Efluente Galvânico.

TABELA 20 – Incerteza Efluente Galvânico Cromo Trivalente

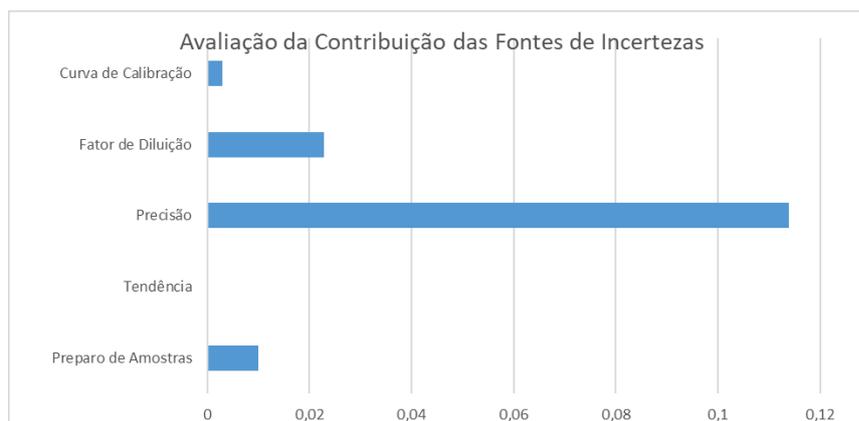
Descrição	u Padrão Rel.
Preparo de Amostras	0,01
Tendência	0
Precisão	0,11386418

Fator de Diluição	0,022940939
Curva de Calibração	0,00306015
Incerteza Padrão Combinada	0,087144393
Incerteza Padrão Expandida	0,174288786
INCERTEZA DO MÉTODO (%)	23%

Fonte: Autor 2019.

Na Figura 11 temos o gráfico comparativo com a contribuição de cada fonte de incerteza.

FIGURA 10 – Contribuição Incerteza Efluente Galvânico Cromo Trivalente



Fonte: Autor 2019.

✓ Incerteza para Cromo Hexavalente:

Na Tabela 21 temos as incertezas obtidas para Cromo Hexavalente em Efluente Galvânico.

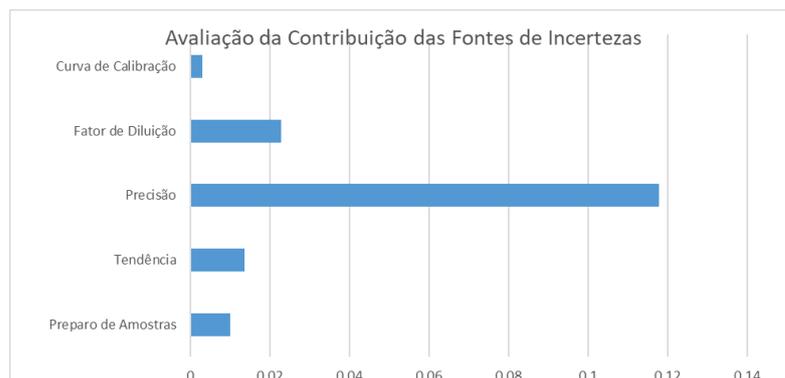
TABELA 21 – Incerteza Efluente Galvânico Cromo Hexavalente

Descrição	u Padrão Rel.
Preparo de Amostras	0,01
Tendência	0,013751717
Precisão	0,117913167
Fator de Diluição	0,022940939
Curva de Calibração	0,00306015
Incerteza Padrão Combinada	0,09012237
Incerteza Padrão Expandida	0,18024474
INCERTEZA DO MÉTODO (%)	24%

Fonte: Autor 2019.

Na Figura 12 temos o gráfico comparativo com a contribuição de cada fonte de incerteza.

FIGURA 11 – Contribuição Incerteza Efluente Galvânico Cromo Hexavalente



Fonte: Autor 2019.

5.7.3 Chorume de Aterro Sanitário

✓ Incerteza para Cromo Trivalente:

Na Tabela 22 temos as incertezas obtidas para Cromo Trivalente em Chorume de Aterro Sanitário.

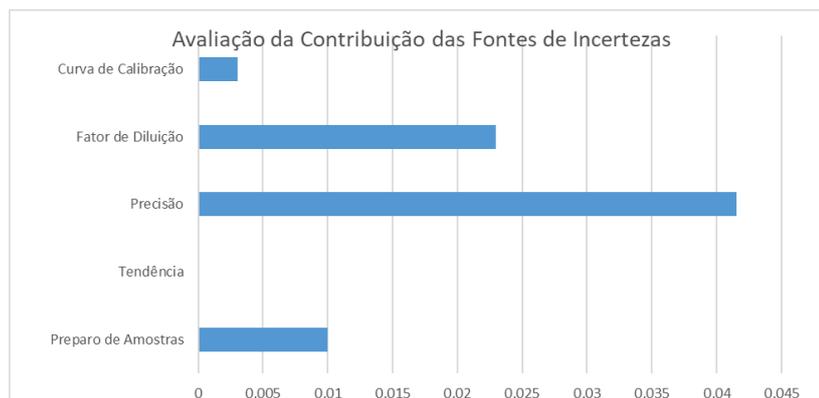
TABELA 22 – Incerteza Chorume Cromo Trivalente

Descrição	u Padrão Rel.
Preparo de Amostras	0,01
Tendência	0
Precisão	0,041553473
Fator de Diluição	0,022940939
Curva de Calibração	0,00306015
Incerteza Padrão Combinada	0,035673065
Incerteza Padrão Expandida	0,071346129
INCERTEZA DO MÉTODO (%)	10%

Fonte: Autor 2019.

Na Figura 13 temos o gráfico comparativo com a contribuição de cada fonte de incerteza.

FIGURA 12 – Contribuição Incerteza Chorume Cromo Trivalente



Fonte: Autor 2019

✓ Incerteza para Cromo Hexavalente:

Na Tabela 23 temos as incertezas obtidas para Cromo Hexavalente em Chorume de Aterro Sanitário.

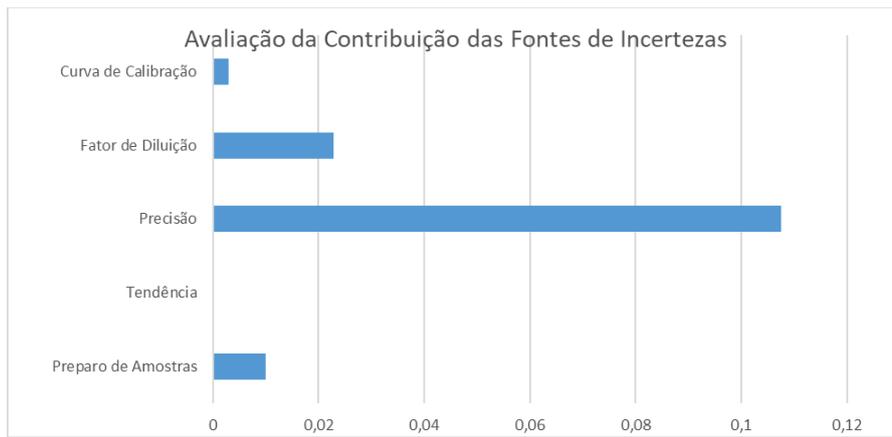
TABELA 23 – Incerteza Chorume Cromo Hexavalente

Descrição	u Padrão Rel.
Preparo de Amostras	0,01
Tendência	0
Precisão	0,107519642
Fator de Diluição	0,022940939
Curva de Calibração	0,00306015
Incerteza Padrão Combinada	0,082486787
Incerteza Padrão Expandida	0,164973574
INCERTEZA DO MÉTODO (%)	22%

Fonte: Autor 2019.

Na Figura 14 temos o gráfico comparativo com a contribuição de cada fonte de incerteza.

FIGURA 13 – Contribuição Incerteza Chorume Cromo Hexavalente



Fonte: Autor 2019.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com os resultados obtidos para a metodologia de referência modificada podemos concluir até o presente estudo que a mesma pode ser considerada validada para as matrizes estudadas. Alguns pontos são importantes de serem mais detalhados neste capítulo conforme descritos abaixo.

6.1 INTERFERENTES DO MÉTODO

Para prevenir a atividade química do cromo hexavalente – conforme verificado na revisão bibliográfica que possui alta mobilidade – as amostras devem ser acondicionadas após a coleta até a manipulação a 4°C e devem ser realizadas em até 24 horas. Este acondicionamento e tempo de realização após a amostragem são importantes devido a grande facilidade de redução do cromo hexavalente para o cromo trivalente em determinadas condições como alta concentração de íons ferro e manganês ou pH mais elevado. As etapas da metodologia da referência proposta deverão ser realizadas em sequência sem grande intervalo de tempo entre as mesmas.

Tem-se conhecimento que a presença de sulfatos e cloretos acima de 1000mg/L interferem diretamente na metodologia. Diante disso, amostras com características que indicam a presença destes compostos deverão ser diluídas antes da análise. Outra situação observada é que quando existe a presença de cromo hexavalente em concentrações acima de 5mg/L não ocorre a precipitação do mesmo com recuperações aceitáveis diante disso é necessário a diluição da amostra.

Para a matriz de água bruta e efluente galvânico não foram observadas grandes dificuldades na realização da metodologia proposta neste trabalho. Entretanto para a matriz chorume de aterro sanitário foram observadas algumas intercorrências no momento da realização das etapas que precisam ser ressaltadas para que sejam obtidos resultados confiáveis:

- ✓ pH tamponado: o pH do chorume de aterro sanitário dependendo dos resíduos dispostos no mesmo pode acrescentar um pH tamponado. Quando foi utilizado a solução de ácido acético 10% foi necessário muito volume gasto da mesma gerando uma problemática de grande diluição da

amostra. Diante disso optou-se por usar o Ácido Acético Glacial para a redução do pH que se mostrou muito mais eficiente pois foi gasto somente algumas gotas não interferindo assim no resultado final do ensaio.

- ✓ Precipitado: para a matriz chorume de aterro sanitário observou-se uma formação maior de precipitado em decorrência da característica da matriz sendo necessário a utilização de duas membranas filtrantes, ou seja, filtrou-se metade da amostra em uma membrana e o restante em outra membrana sendo as duas utilizadas para a etapa de digestão. Esta situação não interferiu no resultado final do ensaio.

6.2 CONTROLE DE QUALIDADE

Para a realização da metodologia proposta neste trabalho recomenda-se que quando for realizado em uma matriz desconhecida seja avaliado a presença dos interferentes citados no item 6.1 bem como a realização de uma fortificação da amostra. Para esta amostra fortificada – conforme definido no Método de Referência EPA 7195 – recomenda-se que a recuperação esteja entre 85% a 115%.

Outros controles de qualidade para garantir a validade do ensaio recomendados seriam:

- ✓ Utilização de Material de Referência Certificado.
- ✓ Verificação da Curva de Calibração.
- ✓ Material de Referência de Segunda Fonte.
- ✓ Branco Analítico.
- ✓ Duplicatas da Amostra.

6.3 ACREDITAÇÃO DE METODOLOGIA DE REFERÊNCIA MODIFICADA

Diante da necessidade de determinação das diferentes formas de cromo nas matrizes ambientais conforme exposto nesta trabalho foi solicitada acreditação para esta metodologia perante a CGCRE/INMETRO conforme a NBR ISO IEC 17025:2017 – Requisitos Gerais para a Competência de Ensaio e Calibração. Após a avaliação dos representantes da CGCRE foi obtida a acreditação para o ensaio de cromo trivalente e cromo hexavalente pela

metodologia modificada para as matrizes de água bruta e água residual conforme pode ser verificado no Anexo 3.

7 CONCLUSÃO

Pode ser concluído com este trabalho que a metodologia proposta e adaptada do Método EPA 7195 para determinação de cromo trivalente e cromo hexavalente possui resultados com confiabilidade para as matrizes estudadas levando em consideração os critérios de aceitação estabelecidos para cada característica de desempenho. Outra situação importante é a comparabilidade realizada com métodos distintos para a mesma finalidade onde pôde ser verificado resultados compatíveis bem como a acreditação da Metodologia Modificada perante a CGCRE (Coordenação Geral de Acreditação) do INMETRO.

REFERÊNCIAS

ALVES, RENATA DOMINGOS. OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ALDICARBE E CARBOFURANO EM AMOSTRAS DE CAFÉ BEBIDA. 2010. DISSERTAÇÃO (PÓS GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA) – UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA, VIÇOSA, 2010. 153F.

AOAC (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS). AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS. APPENDIX D: GUIDELINE FOR COLABORATIVE STUDY PROCEDURES TO VALIDATE CHARACTERISTICS OF A METHOD OF ANALYSIS. WASHINGTON: AOAC, 2002.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. RESOLUÇÃO CONAMA NO430, DE 13 DE MAIO DE 2011. DISPONÍVEL EM: [HTTP://WWW.LABB.COM.BR/WP-CONTENT/PDF/RESOLUCAO_CONAMA_430_11.PDF](http://www.labbb.com.br/wp-content/pdf/resolucao_conama_430_11.pdf). ACESSO EM 07 DE DEZEMBRO DE 2018.

BRASIL. MUNICÍPIO DE CURITIBA. DECRETO 1190 DE 14 DE DEZEMBRO DE 2004. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://LEISMUNICIPAIS.COM.BR/A/PR/C/CURITIBA/DECRETO/2004/119/1190/DECRET O-N-1190-2004-FICAM-DEFINIDOS-NO-MUNICIPIO-DE-CURITIBA-OS-PARAMETROS-DE-REFERENCIA-PARA-QUALIDADE-DE-SOLO-E-AGUA-SUBTERRANEA-2004-12-14](https://leismunicipais.com.br/a/pr/c/curitiba/decreto/2004/119/1190/decret-o-n-1190-2004-ficam-definidos-no-municipio-de-curitiba-os-parametros-de-referencia-para-qualidade-de-solo-e-agua-subterranea-2004-12-14). ACESSO EM 07 DE DEZEMBRO DE 2018.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. RESOLUÇÃO CONAMA NO420 DE 30 DE DEZEMBRO DE 2009. DISPONÍVEL EM: [HTTP://WWW2.MMA.GOV.BR/PORT/CONAMA/LEGIABRE.CFM?CODLEGI=620](http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620). ACESSO EM 07 DE DEZEMBRO DE 2018.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. RESOLUÇÃO CONAMA NO357 DE 18 DE MARÇO DE 2005. DISPONÍVEL EM: [HTTP://WWW2.MMA.GOV.BR/PORT/CONAMA/LEGIABRE.CFM?CODLEGI=459](http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459). ACESSO EM 07 DE DEZEMBRO DE 2018.

CARLOS, ELENICE APARECIDA. OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM ÁGUAS. 2002. DISSERTAÇÃO (PÓS GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA) – UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA, VIÇOSA, 2002. 96F.

CPRH – COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. ROTEIRO COMPLEMENTAR DE LICENCIAMENTO E FISCALIZAÇÃO: TIPOLOGIA GALVANOPLASTIA. RECIFE: CPRH/GTZ, 2001. 107P.

EPA METHOD 7195 – CHROMIUM, HEXAVALENT (COPRECIPITATION), 1987 REV.00. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://WWW.EPA.GOV/SITES/PRODUCTION/FILES/2015-12/DOCUMENTS/7195.PDF](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/7195.pdf) ACESSO EM 02 DE OUTUBRO DE 2019.

INMETRO, 2018. DOC-CGCRE-008 – ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS. 2018. 28P. REVISÃO 07 DE JULHO DE 2018. DISPONÍVEL EM: [HTTP://WWW.INMETRO.GOV.BR/CREDENCIAMENTO/ORGANISMOS/DOC_ORGANISMOS.ASP?ORGANISMO=CALIBENSAIOS](http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?organismo=calibensaios). ACESSO EM 12 DE DEZEMBRO DE 2018.

INMETRO, 2018. NIT DICLA 016 – ELABORAÇÃO DE ESCOPO DE LABORATÓRIOS DE ENSAIOS E DE PROVEDORES DE ENSAIOS DE PROFICIÊNCIA. 2014. 19P. DISPONÍVEL EM: [HTTP://WWW.INMETRO.GOV.BR/CREDENCIAMENTO/ORGANISMOS/DOC_ORGANISMOS.ASP?ORGANISMO=CALIBENSAIOS](http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?organismo=calibensaios). ACESSO EM 12 DE DEZEMBRO DE 2018.

NOGUEIRA, L.S.; PASQUALETTO, A. PLANO DE PREVENÇÃO DE RISCOS AMBIENTAIS (PGRA) PARA EMPRESAS DE GALVANOPLASTIA. DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA – ENGENHARIA AMBIENTAL. GOIÂNIA, P. 1–28, DEZ. 2008.

OLIVEIRA, P.I.F. A ESTATÍSTICA E A PROBABILIDADE NOS LIVROS DIDÁTICOS DE MATEMÁTICA DO ENSINO MÉDIO. 2006. 100F. DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM EDUCAÇÃO EM CIÊNCIAS E MATEMÁTICA) – PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL, PORTO ALEGRE, 2006.

PEDRO, JOÃO PAULO BORGES. MEDIDAS DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA E OTIMIZAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS EM INDÚSTRIAS GALVÂNICAS DA REGIÃO METROPOLITANA DE FLORIANÓPOLIS. 2010. 133P. DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL) – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, FLORIANÓPOLIS, 2010. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://REPOSITORIO.UFSC.BR/BITSTREAM/HANDLE/123456789/103293/278503.PDF?SEQUENCE=1](https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/103293/278503.pdf?sequence=1). ACESSO EM: 24 DE MARÇO DE 2018.

SEGATO, L.C., CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME DO ATERRO SANITÁRIO DE BAURU, XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2017. DISPONÍVEL EM [HTTP://WWW.BVSDE.PAHO.ORG/BVSAIDIS/RESISOLI/III-039.PDF](http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/resisoli/iii-039.pdf) ACESSO EM 20 DE SETEMBRO DE 2019.

SKOOG, D.A, ET AL. FUNDAMENTOS DE QUÍMICA ANALÍTICA, TRADUTOR MARCO TADEU GRASSI. 8ª. ED. SÃO PAULO, THOMSON LEARNING, 2007, CAP.12

TEIXEIRA, ALESSANDRA DA SILVA. ADEQUAÇÃO E APRESENTAÇÃO DE PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO INTRALABORATORIAL DE UM ENSAIO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE AFLATOXINAS EM CASTANHA DO PARÁ ATRAVÉS DE CROMATOGRÁFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA. 2008. DISSERTAÇÃO (PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS) – UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, RIO DE JANEIRO, 2008. 69F.

UNITY INSTRUMENTOS, VOCÊ CONHECE A DIFERENÇA ENTRE PRECISÃO E EXATIDÃO?. DISPONÍVEL EM [HTTP://WWW.UNITYINSTRUMENTOS.COM.BR/VOCE-CONHECE-A-DIFERENCA-ENTRE-PRECISAO-E-EXATIDAO/](http://www.unityinstrumentos.com.br/voce-conhece-a-diferenca-entre-precisao-e-exatidao/) ACESSO EM 17 DE FEVEREIRO DE 2019.

VAZ, LUIZ G. DE L. PERFORMANCE DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO NO TRATAMENTO DO EFLUENTE LÍQUIDO GERADO NA GALVANOPLASTIA. 2009. 100 F. DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA) - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ, TOLEDO, 2009.

VOGEL, A. I. ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA. TRADUTORES JÚLIO CARLOS AFONSO, FERNANDES DE AGUIAR, RICARDO BECCA DE ALENEASTRO. 6ª. ED. RIO DE JANEIRO. ETCEEDITORA, 2002.

ANEXO 1 – Teste t de Student

gt	$p(t_p \leq T)$								
	0,600	0,750	0,900	0,950	0,975	0,990	0,995	0,9995	
1	0,325	1,000	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619	
2	0,289	0,816	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,598	
3	0,277	0,765	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,924	
4	0,271	0,741	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610	
5	0,267	0,727	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869	
6	0,265	0,718	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959	
7	0,263	0,711	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408	
8	0,262	0,706	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041	
9	0,261	0,703	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781	
10	0,260	0,700	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587	
11	0,260	0,697	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437	
12	0,259	0,695	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318	
13	0,259	0,694	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221	
14	0,258	0,692	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140	
15	0,258	0,691	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073	
16	0,258	0,690	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015	
17	0,257	0,689	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965	
18	0,257	0,688	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922	
19	0,257	0,688	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883	
20	0,257	0,687	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850	
21	0,257	0,686	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819	
22	0,256	0,686	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792	
23	0,256	0,685	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,768	
24	0,256	0,685	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745	
25	0,256	0,684	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725	
26	0,256	0,684	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707	
27	0,256	0,684	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,689	
28	0,256	0,683	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674	
29	0,256	0,683	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,660	
30	0,256	0,683	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646	
40	0,255	0,681	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551	

FONTE: Oliveira, 2006.

ANEXO 2 – Teste F

Tabela 4. Limites unitários da distribuição F de Fisher-Snedecor ao nível de 10% de probabilidade.

G ₁	V ₂																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	40	60	120	240
1	39.864	49.900	53.593	55.833	57.240	58.204	58.906	59.439	59.857	60.195	60.473	60.705	60.902	61.073	61.220	61.740	62.529	62.794	63.061	63.194
2	8.526	9.000	9.162	9.243	9.293	9.326	9.349	9.367	9.381	9.392	9.401	9.408	9.415	9.420	9.425	9.441	9.466	9.475	9.483	9.487
3	5.538	5.462	5.391	5.343	5.309	5.285	5.266	5.252	5.240	5.230	5.222	5.216	5.210	5.205	5.200	5.184	5.160	5.151	5.143	5.138
4	4.545	4.325	4.191	4.107	4.051	4.010	3.979	3.955	3.936	3.920	3.907	3.896	3.886	3.878	3.870	3.844	3.804	3.790	3.775	3.768
5	4.060	3.780	3.619	3.520	3.453	3.405	3.368	3.339	3.316	3.297	3.282	3.268	3.257	3.247	3.238	3.207	3.157	3.140	3.123	3.114
6	3.776	3.463	3.289	3.181	3.108	3.055	3.014	2.983	2.958	2.937	2.920	2.905	2.892	2.881	2.871	2.836	2.781	2.762	2.742	2.732
7	3.589	3.257	3.074	2.961	2.883	2.827	2.785	2.752	2.725	2.703	2.684	2.668	2.654	2.643	2.632	2.595	2.535	2.514	2.493	2.482
8	3.458	3.113	2.924	2.806	2.726	2.668	2.624	2.589	2.561	2.538	2.519	2.502	2.488	2.475	2.464	2.425	2.361	2.339	2.316	2.304
9	3.360	3.006	2.813	2.693	2.611	2.551	2.505	2.469	2.440	2.415	2.396	2.379	2.364	2.351	2.340	2.298	2.232	2.208	2.184	2.172
10	3.285	2.924	2.728	2.605	2.522	2.461	2.414	2.377	2.347	2.323	2.302	2.284	2.269	2.255	2.244	2.201	2.132	2.107	2.082	2.069
11	3.225	2.860	2.660	2.536	2.451	2.389	2.342	2.304	2.274	2.248	2.227	2.209	2.193	2.179	2.167	2.123	2.052	2.026	2.000	1.986
12	3.177	2.807	2.606	2.480	2.394	2.331	2.283	2.245	2.214	2.188	2.166	2.147	2.131	2.117	2.105	2.060	1.986	1.960	1.932	1.918
13	3.136	2.763	2.560	2.434	2.347	2.283	2.234	2.195	2.164	2.138	2.116	2.097	2.080	2.066	2.053	2.007	1.931	1.904	1.876	1.861
14	3.102	2.726	2.522	2.395	2.307	2.243	2.193	2.154	2.122	2.095	2.073	2.054	2.037	2.022	2.010	1.962	1.885	1.857	1.828	1.813
15	3.073	2.695	2.490	2.361	2.273	2.208	2.158	2.119	2.086	2.059	2.037	2.017	2.000	1.985	1.972	1.924	1.845	1.817	1.787	1.771
16	3.048	2.668	2.462	2.333	2.244	2.178	2.128	2.088	2.055	2.028	2.005	1.985	1.968	1.953	1.940	1.891	1.811	1.782	1.751	1.735
17	3.026	2.645	2.437	2.308	2.218	2.152	2.102	2.061	2.028	2.001	1.978	1.958	1.940	1.925	1.912	1.862	1.781	1.751	1.719	1.703
18	3.007	2.624	2.416	2.286	2.196	2.130	2.079	2.038	2.005	1.977	1.954	1.933	1.916	1.900	1.887	1.837	1.754	1.723	1.691	1.674
19	2.990	2.606	2.397	2.266	2.176	2.109	2.058	2.017	1.984	1.956	1.932	1.912	1.894	1.878	1.865	1.814	1.730	1.699	1.666	1.649
20	2.975	2.589	2.380	2.249	2.158	2.091	2.040	1.999	1.965	1.937	1.913	1.892	1.875	1.859	1.845	1.794	1.708	1.677	1.643	1.626
21	2.961	2.575	2.365	2.233	2.142	2.075	2.023	1.982	1.948	1.920	1.896	1.875	1.857	1.841	1.827	1.775	1.689	1.657	1.623	1.605
22	2.949	2.561	2.351	2.219	2.128	2.060	2.008	1.967	1.933	1.904	1.880	1.859	1.841	1.825	1.811	1.759	1.671	1.639	1.604	1.586
23	2.937	2.549	2.339	2.207	2.115	2.047	1.995	1.953	1.919	1.890	1.866	1.845	1.827	1.811	1.796	1.744	1.655	1.622	1.587	1.568
24	2.927	2.538	2.327	2.195	2.103	2.035	1.983	1.941	1.906	1.877	1.853	1.832	1.814	1.797	1.783	1.730	1.641	1.607	1.571	1.552
25	2.918	2.528	2.317	2.184	2.092	2.024	1.971	1.929	1.893	1.864	1.841	1.820	1.802	1.785	1.771	1.718	1.627	1.593	1.557	1.538
26	2.909	2.519	2.307	2.174	2.082	2.014	1.961	1.919	1.884	1.855	1.830	1.809	1.790	1.774	1.760	1.706	1.615	1.581	1.544	1.524
27	2.901	2.511	2.299	2.165	2.073	2.005	1.952	1.909	1.874	1.845	1.820	1.799	1.780	1.764	1.749	1.695	1.603	1.569	1.531	1.511
28	2.894	2.503	2.291	2.157	2.064	1.996	1.943	1.900	1.865	1.836	1.811	1.790	1.771	1.754	1.740	1.685	1.592	1.558	1.520	1.500
29	2.887	2.495	2.283	2.149	2.057	1.988	1.935	1.892	1.857	1.827	1.802	1.781	1.762	1.745	1.731	1.676	1.583	1.547	1.509	1.489
30	2.881	2.489	2.276	2.142	2.049	1.980	1.927	1.884	1.849	1.819	1.794	1.773	1.754	1.737	1.722	1.667	1.573	1.538	1.499	1.478
40	2.835	2.440	2.226	2.091	1.997	1.927	1.873	1.829	1.793	1.763	1.737	1.715	1.695	1.678	1.662	1.605	1.506	1.467	1.425	1.402
50	2.809	2.412	2.197	2.061	1.966	1.895	1.840	1.796	1.760	1.729	1.703	1.680	1.660	1.643	1.627	1.568	1.465	1.424	1.379	1.354
60	2.791	2.393	2.177	2.041	1.946	1.875	1.819	1.775	1.738	1.707	1.680	1.657	1.637	1.619	1.603	1.543	1.437	1.395	1.348	1.321
80	2.769	2.370	2.154	2.016	1.921	1.849	1.793	1.748	1.711	1.680	1.653	1.629	1.609	1.590	1.574	1.513	1.403	1.358	1.307	1.278
100	2.756	2.356	2.139	2.000	1.905	1.834	1.778	1.732	1.695	1.663	1.636	1.612	1.592	1.573	1.557	1.494	1.382	1.336	1.282	1.250
120	2.748	2.347	2.130	1.990	1.895	1.824	1.767	1.721	1.684	1.652	1.625	1.601	1.580	1.562	1.545	1.482	1.368	1.320	1.265	1.232
240	2.727	2.325	2.107	1.966	1.871	1.799	1.742	1.696	1.658	1.625	1.598	1.573	1.552	1.533	1.516	1.451	1.332	1.281	1.219	1.180

FONTE: Oliveira, 2006

ANEXO 3 – Escopo de Acreditação

ESCOPO DA ACREDITAÇÃO – ABNT NBR ISO/IEC 17025 - ENSAIO		
Norma de Origem: NIT-DICLA-016		Folha: 5
ACREDITAÇÃO N°	TIPO DE INSTALAÇÃO	
CRL 0475	INSTALAÇÃO PERMANENTE	
ÁREA DE ATIVIDADE / PRODUTO	CLASSE DE ENSAIO / DESCRIÇÃO DO ENSAIO	NORMA E/OU PROCEDIMENTO
MEIO AMBIENTE	ENSAIOS QUÍMICOS	
ÁGUA BRUTA (CONTINUAÇÃO)	<p>Determinação de metais por geração de hidreto / espectrometria de absorção atômica: geração contínua Arsênio - LQ: 0,0025 mg/L Selênio - LQ: 0,0025 mg/L</p> <p>Determinação de mercúrio por espectrometria de absorção atômica por vapor frio LQ: 0,0002 mg/L</p> <p>Determinação de metais dissolvidos por espectrofotometria de absorção atômica eletrotérmico Alumínio - LQ: 0,01 mg/L Cobre - LQ: 0,005 mg/L</p> <p>Determinação de ferro dissolvido por espectrofotometria de absorção atômica / Chama ar acetileno LQ: 0,10 mg/L</p> <p>Determinação de cromo trivalente e hexavalente por Espectrometria de Absorção Atômica / Chama de Óxido Nitroso LQ: 0,05 mg/L</p> <p>Determinação de metais por espectrometria de emissão de plasma: método de plasma indutivamente acoplado (ICP) Alumínio LQ: 0,05 mg/L Arsênio LQ: 0,10 mg/L Antimônio LQ: 0,10 mg/L Bário LQ: 0,10 mg/L Berílio LQ: 0,01 mg/L Boro LQ: 0,01 mg/L Bismuto LQ: 0,01 mg/L Cádmio LQ: 0,01 mg/L Chumbo LQ: 0,01 mg/L Cobalto LQ: 0,05 mg/L Cobre LQ: 0,05 mg/L Cromo LQ: 0,01 mg/L</p>	<p>SMWW - 23ª ed, 2017 - Métodos 3114B 4d e 3114C</p> <p>SMWW - 23ª ed, 2017 - Método 3112 B</p> <p>SMWW - 23ª ed, 2017 - Método 3113B Preparação: SMWW - 22ª ed, 2012 - Método 3030B e 3030E</p> <p>SMWW - 23ª ed, 2017 - Método 3111B Preparação: SMWW - 22ª ed, 2012 - Método 3030B e 3030E</p> <p>SMWW, 23ª ed, 2017 - Método 3111 D PESP 029 rev 09</p> <p>SMWW, 23ª Edição, Método 3120 Preparo SMWW 3030 A e E</p>