



INTER
FACES
CIENTÍFICAS

SAÚDE E AMBIENTE

ISSN IMPRESSO 2316-3313

E - ISSN 2316-3798

DOI - 10.17564/2316-3798.2016v5n1p119-128

VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA DE CROMO TRIVALENTE E CROMO HEXAVALENTE EM ÁGUA BRUTA E ÁGUA RESIDUAL COM MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA / CHAMA DEVIDO A MODIFICAÇÃO REALIZADA NO MÉTODO EPA 7195
VALIDATION OF METHODOLOGY BY TRIVALENT AND HEXAVALENT CHROMIUM IN GROUND AND RESIDUAL WATER WITH CERTIFIED REFERENCE MATERIAL BY ATOMIC ABSORPTION / FLAME DUE MODIFICATION ON THE METHOD EPA 7195
METODOLOGIA DE VALIDACIÓN DE CROMO TRIVALENTE Y CROMO HEXAVALENTE EN BRUTO Y AGUA RESIDUAL CON ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN DE AGUA PARA CERTIFICACIÓN DE REFERENCIA DEL MATERIAL ATÓMICA / LLAMADAS DEBIDO AL CAMBIO EN EL MÉTODO EPA 7195

Ana Cristina de Oliveira Santos Andrade¹

Débora Gonçalves da Silva¹

RESUMO

O Método EPA 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. O laboratório procurou implementar este procedimento, não obtendo resultados de recuperação satisfatórios. Uma metodologia alternativa para obter melhores recuperações foi implementada. Uma vez que o método do EPA foi modificado, esta metodologia alternativa foi validada com material de referência certifica-

do realizando-se os testes de limite de detecção, limite de quantificação, seletividade, precisão e exatidão para cromo trivalente e hexavalente por espectrometria de absorção atômica / chama de óxido nitroso/acetileno.

PALAVRAS-CHAVE

Cromo Trivalente e Hexavalente. Validação. Material de Referência Certificado.

ABSTRACT

The method EPA7195 is based on the separation of hexavalent chromium from the solution by coprecipitation of lead chromate with lead nitrate in solution of acetic acid. The supernatant and the precipitate – that contain the hexavalent chromium – are separate by centrifugation. The laboratory tries to implement this procedure but hasn't obtain satisfactory results. After many tests the laboratory has discovered an alternative methodology. As modified the EPA Method this alternative methodology was validated using certified

reference material. The tests done are: Detection Limits, Quantification Limits, Selectivity, Precision and Bias for trivalent and hexavalent chromium by Flame Absorption Atomic Spectrometry.

KEYWORDS

Chromium Trivalent and Hexavalent. Validation. CRM.

RESUMEN

El método EPA 7195 basado en la separación del cromo hexavalente de la solución por coprecipitación del cromato de plomo con nitrato de plomo en una solución de ácido acético. El sobrenadante y el precipitado, que contienen el cromo hexavalente, son separados por centrifugación. El laboratorio buscó implementar este procedimiento, no obteniendo resultados de recuperación satisfactorios. Una metodología alternativa para obtener mejores recuperaciones fue implementada. Una vez que el método EPA fue modificado, la metodología alternativa fue validada con material de referencia certificado llevando a cabo los tests de li-

mite de detección, límite de detección, selectividad, precisión y exactitud para cromo trivalente y hexavalente por espectrometría de absorción atómica / llama de óxido nítrico / acetileno.

PALABRAS CLAVE

Cromo Trivalente y Hexavalente. Validación. Material de Referencia Certificado.

1 INTRODUÇÃO

O cromo 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. (CROMO, 2015).

O cromo trivalente é o mais estável e é encontrado naturalmente no nosso organismo, a carência deste mineral leva a sintomas referentes ao da 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 subterâneas. (CROMO, 2015).

Devido a esta toxicidade do cromo hexavalente, é importante o conhecimento em uma amostra que contenha cromo total, em qual forma este se encontra – na forma trivalente ou hexavalente. Prova de que esta diferenciação entre as formas de cromo é importante temos o CONAMA 430/2011, onde o limite definido para cromo trivalente é de 1mg/L enquanto para o cromo hexavalente é de 0,1mg/L. Face a esta necessidade procurou-se metodologias para aplicar este ensaio no Laboratório de Espectrometria do SENAI / PR.

Encontrou-se o Método 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 no 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 surtindo o efeito desejado a solução adotada

pelo laboratório foi filtrar a amostra em membrana filtrante de 0,45µm e posteriormente proceder a digestão desta membrana que contém o cromo hexavalente.

Como foi realizada uma modificação do Método EPA 7195 necessitou-se realizar a validação do método com a modificação adotada. O laboratório adquiriu Material de Referência Certificado de Cromo hexavalente na matriz água (RTC QC1088) e Materiais de Referência Certificado de Cromo Trivalente e Cromo Hexavalente para inserção de padrão nas matrizes água bruta e água residual.

2 OBJETIVO

Este artigo tem como objetivo validar a metodologia adotada para determinação de cromo trivalente e hexavalente em água bruta e água residual devido a uma modificação realizada no método EPA 7195 – coprecipitação do cromo hexavalente – utilizando materiais de referência certificados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Basicamente o procedimento de ensaio proposto com alterações ficou o seguinte:

- Transferir 50mL da amostra e ajustar o pH para $3,5 \pm 0,3$ com a ajuda de ácido acético 10% e hidróxido de amônio 10%.
- Adicionar 500µL da solução de nitrato de chumbo, misturar a amostra e esperar 3 minutos.
- Adicionar 3mL de ácido acético glacial e misturar a amostra.

- Adicionar 500µL de sulfato de amônio e misturar a amostra.
- Filtrar a amostra em membrana filtrante de 0,45µm. O filtrado contém o cromo trivalente e está pronto para determinação (considerando uma diluição de 1,08x devido à adição dos reagentes) e proceder a digestão da membrana que contém o precipitado (cromo hexavalente) adicionando 10mL de ácido nítrico levando para aquecimento em chapa e avolumando para 50mL.

3.1 DIFERENÇAS ENTRE O MÉTODO PROPOSTO E O MÉTODO EPA 7195

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.

3.2 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:

Tabela 1 - Avaliação da validação.

Característica de Desempenho	Critério de Aceitabilidade
Limite de Detecção – Limite de Quantificação Teórico	LQ teórico < LQ estabelecido

Característica de Desempenho	Critério de Aceitabilidade
Limite de Quantificação	% recuperação entre 85% e 115% CV menor que 20%
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 [5]

Fonte: Instituto Senai de Tecnologia em Meio Ambiente e Química, (2015)

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.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO TEÓRICO

É a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessa-

riamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas (INMETRO, 2004).

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

Tabela 2 - 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
Resultado	VALIDADO	

Fonte: Instituto Senai de Tecnologia em Meio Ambiente e Química, (2015)

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

4.2 LIMITE QUANTIFICAÇÃO – TESTES DE PRECISÃO E EXATIDÃO

É a menor quantidade do analito que pode ser determinada em uma amostra com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (INMETRO, 2004).

Para a avaliação do limite de quantificação preparou-se 10 amostras em matriz água bruta e 07 amostras em matriz água residual 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.

Tabela 3 - 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

Replicatas	Analito (em mg/L) – Água Bruta	
	Cromo Trivalente	Cromo Hexavalente
9	0,052	0,055
\bar{x}	0,05	0,06
S	0,0027	0,0042
% Recuperação	102 %	100,4 %
CV	5,497 %	6,930%
Resultado	VALIDADO	

Fonte: Instituto Senai de Tecnologia em Meio Ambiente e Química, (2015)

Tabela 4 - Resultados Limite de Quantificação Água Residual.

Replicatas	Analito (em mg/L) – Água Residual	
	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%
Resultado	VALIDADO	

Fonte: Instituto Senai de Tecnologia em Meio Ambiente e Química, (2015)

Como observado nas tabelas 3 e 4, a % recuperação e o CV estão dentro dos critérios de aceitabilidade estabelecidos e, sendo assim, podemos considerar que o limite de quantificação estabelecido para o método modificado é satisfatório.

4.3 SELETIVIDADE

A matriz da amostra pode conter componentes que interferem no desempenho da medição. Os interferentes podem aumentar ou reduzir o sinal, e a magnitude do efeito também pode depender da concentração (INMETRO, 2004).

Para a seletividade preparou-se três grupos de amostra teste com 10 amostras cada, um com a matriz água bruta, outro com a matriz água residual 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).

Tabela 5 - 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	
Resultado	VALIDADO			

Fonte: Instituto Senai de Tecnologia em Meio Ambiente e Química, (2015)

Tabela 6 - Resultados Seletividade Água Residual.

Replicatas	Analito (em mg/L) – Água Residual			
	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	
Resultado	VALIDADO			

Fonte: Instituto Senai de Tecnologia em Meio Ambiente e Química, (2015)

Como observado nas tabelas 5 e 6, $t_{\text{tabelado}} > t_{\text{calculado}}$ e $F_{\text{tabelado}} > F_{\text{calculado}}$, estando dentro dos critérios de aceitabilidade estabelecidos, sendo assim, podemos considerar que a seletividade estabelecida para o método modificado é satisfatória.

4.4 PRECISÃO E EXATIDÃO

A precisão representa o grau de concordância ou o grau de dispersão entre o resultado de ensaios individuais, quando o procedimento é aplicado diversas vezes numa mesma amostra homogênea em idênticas condições de ensaio (repetitividade) ou variando alguma condição do ensaio (reprodutibilidade).

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, 2004). 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 água residual, 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.

Tabela 7- 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

Replicatas	Analito (em mg/L) – Água Bruta			
	Cromo Trivalente			Cromo Hexavalente
	Inf.	Int.	Sup.	MRC – 0,542
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				0,576
9				0,541
10				0,543
% Rec.	105,23			101,5%
CV	7,530			2,40
Δm	-----			0,01
U				0,03
Resultado			VALIDADO	

Fonte: Instituto Senai de Tecnologia em Meio Ambiente e Química, (2015)

Tabela 8 - Resultados Precisão e Exatidão Água Residual.

Replicatas	Analito (em mg/L) – Água Residual					
	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%		
Resultado				VALIDADO		

Fonte: Instituto Senai de Tecnologia em Meio Ambiente e Química, (2015)

Observa-se que os resultados obtidos nas tabelas 7 e 8 encontram-se dentro dos critérios de aceitação estabelecidos para exatidão e precisão estabelecidos e, sendo assim, podemos considerar que a precisão e exatidão estabelecida para o método modificado é satisfatória.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os resultados apresentados nas tabelas 1 a 8 podemos concluir que as características de desempenho avaliadas (limite de detecção, limite de quantificação, seletividade, precisão e exatidão) apresentam-se dentro dos critérios de aceitabilidade estabelecidos. Portanto, podemos afirmar que a metodologia proposta é considerada validada para a determinação de cromo trivalente e cromo hexavalente em água bruta e água residual por espectrometria de absorção atômica chama de óxido nitroso/acetileno.

REFERÊNCIAS

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução CONAMA 430/2011**. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> Acesso em 24 ago. 2015.

CROMO. **Consulta homepage oficial**. Disponível em: <http://www.brasilecola.com/quimica/cromo.htm>. Acesso em 24 ago. 2015.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-EPA. **Método 7195**, set. 1986.

EUROPEAN REFERENCE MATERIALS - ERM **Application Note1**. Disponível em http://www.erm.crm.org/ERM_products/application_notes/application_note_1/Pages/index.aspx Acesso em 24 ago. 2015.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA – INMETRO. **DOC-CGCRE-008**. Disponível em http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_04.pdf Acesso em 24 ago. 2015.

Recebido em: 29 de Maio de 2016
Avaliado em: 30 de Maio de 2016
Aceito em: 3 de Junho de 2016

1. SENAI PR, IST Meio Ambiente e Química, Curitiba, Brasil