

AVALIAÇÃO DE MODIFICAÇÃO PROPOSTA PARA METODO EPA 7195 (DETERMINAÇÃO DE CROMO HEXA E TRIVALENTE) ATRAVÉS DA PRECISÃO E TENDÊNCIA

Ana Cristina de Oliveira Santos Andrade⁽¹⁾, *Angélica Nogueira*⁽²⁾

¹ SENAI-PR, CIC – Área de Laboratórios, Curitiba, Brasil, ana.santos@pr.senai.br

² SENAI-PR, CIC – Área de Laboratórios, Curitiba, Brasil, angelica.nogueira@pr.senai.br

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 (que contém cromo trivalente) e o precipitado (que contém o cromo hexavalente), são separados por centrifugação. Ensaios de recuperação aplicados a esta metodologia não apresentaram resultados a contento. Após testes realizados no laboratório, desenvolveu-se uma adaptação para esta metodologia, para a qual foram avaliados precisão e tendência (Recuperação).

Palavras Chaves: cromo hexavalente; cromo trivalente; validação.

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.

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 subterrâneas.

Na legislação brasileira temos a Resolução CONAMA 397 de 2008 que trata no Artigo 34 de Padrões para Lançamentos de Efluentes, onde estabelece os limites para estas duas espécies, sendo Cromo Trivalente 1mg/L e Cromo Hexavalente 0,1mg/L.

Visando realizar a determinação destas duas espécies em sua rotina laboratorial, procuramos implementar método definido pelo EPA (Environmental Protection Agency), número 7195 para este fim.

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 são separados por centrifugação. Após testes iniciais de recuperação de padrão realizados no laboratório para implementação deste método,

observou-se que os resultados obtidos não se encontravam dentro da faixa desejável estabelecida de 85 a 115%. Desta forma, propôs-se uma alteração no método, descrita a seguir.

2. OBJETIVO

Este trabalho propõe a avaliação do método EPA 7195, por ensaios de precisão e tendência, com uma modificação alternativa à centrifugação para a separação dos analitos cromo trivalente e hexavalente em matriz água.

3. MÉTODO

3.1. MÉTODO EPA 7195 SEM ALTERAÇÕES

O método proposto pela Norma EPA 7195 é descrito a seguir:

⇒ Transferir uma alíquota de 50mL da amostra para um béquer e ajustar o pH para $3,5 \pm 0,3$ pela adição de gotas de ácido acético 10% (caso o pH esteja em <3 deve ser adicionado NH_4OH 10%);

⇒ Pipetar 10mL da amostra ajustada dentro de um tubo de centrífuga, adicionar 100 μL de solução nitrato de chumbo, misturar a amostra e deixar descansar por 3 minutos;

⇒ Depois da formação do cromato de chumbo, para ajudar a reter o complexo de cromo tri na solução, adicionar 0,5mL de ácido acético glacial e misturar;

⇒ Para prover adequação sulfato de chumbo para coprecipitação, adicionar 100 μL de solução de sulfato de amônio e misturar;

⇒ Colocar o tubo dentro da centrífuga tendo certeza que ele está contrabalanceado. Comece a centrifugação e vagarosamente aumentar a velocidade para 2000rpm em baixos aumentos por um período de 5 minutos. Deixar a 2000rpm por 1 minuto;

⇒ Depois da centrifugação, remover o tubo e descartar o sobrenadante;

⇒ Para o precipitado restante adicionar 0,5mL de HNO_3 concentrado, 100 μL H_2O_2 30% e 100 μL de solução de nitrato de cálcio. Diluir para 10mL, misturar e analisar.

Após a aplicação deste método, observa-se a formação de fino precipitado que não sedimenta, durante a etapa de centrifugação. Desta forma, a recuperação de cromo hexavalente não atinge valores aceitáveis.

3.2. MÉTODO EPA 7195 COM ALTERAÇÕES

A modificação proposta para o método EPA 7195 diz respeito aos volumes de amostra, volume de reagentes

utilizados e também a adição de uma etapa de filtração da amostra para retenção do precipitado, em substituição a centrifugação. O material retido no filtro é digerido e levado para quantificação por FAAS.

3.3. PROCESSO DE AVALIAÇÃO DO MÉTODO

Para avaliar o método com a modificação proposta as seguintes características de desempenho e respectivos critérios de aceitabilidade foram estabelecidos:

Tabela 1: Avaliação da validação

<i>Característica de Desempenho</i>	<i>Critério de Aceitabilidade</i>
Limite de Quantificação	% recuperação entre 85% e 115% e CV<10%
Precisão: Repetitividade	Repetitividade CV<10%
Tendência (recuperação)	% recuperação entre 85% e 115%

3.3.1. Limite de Quantificação:

Para o ensaio de cromo em questão utilizamos para construção da curva de calibração os seguintes padrões: 0,05mg/L; 0,1mg/L; 0,5mg/L; 1mg/L e 5mg/L, consideramos, portanto, o nosso limite de quantificação como sendo 0,05mg/L.

Para avaliação do limite de quantificação foram realizados testes de precisão (repetitividade) e tendência (recuperação).

Preparou-se 10 amostras contendo a matriz água potável e com a adição de cromo trivalente e cromo hexavalente na concentração de 0,05mg/L.

A partir de soluções cromo trivalente (1.000mg/L) e cromo hexavalente (10.000mg/L), foram preparadas soluções de 1,0mg/L destas duas espécies, que foram utilizadas para para enriquecer o grupo em teste com concentração de 0,05mg/L. Depois de preparados as amostras conforme procedimento modificado realizou-se a determinação de cromo por FAAS (Modelo Varian SpectrAA 200).

a) Cromo Trivalente:

Tabela 2: Resultados Cromo Trivalente – Limite de Quantificação

<i>Replicatas</i>	<i>Concentração de 0,05mg/L</i>
1	0,055 – 110%
2	0,053 – 106%
3	0,051 – 102%
4	0,050 – 100%
5	0,056 – 112%
6	0,050 – 100%
7	0,053 – 106%
8	0,049 – 98%
9	0,049 – 98%
10	0,046 – 92%
—	0,0512 – 102,4%
\bar{x}	
S	0,003048
CV	5,95
Resultado	Validado

b) Cromo Hexavalente:

Tabela 3: Resultados Cromo Hexavalente – Limite de Quantificação

<i>Replicatas</i>	<i>Concentração de 0,05mg/L</i>
1	0,055 – 110%
2	0,053 – 106%
3	0,051 – 102%
4	0,050 – 100%
5	0,056 – 112%
6	0,050 – 100%
7	0,053 – 106%
8	0,049 – 98%
9	0,049 – 98%
10	0,046 – 92%
—	0,0512 – 102,4%
\bar{x}	
S	0,003048
CV	5,95
Resultado	Validado

Observa-se que os resultados obtidos do coeficiente de variação para repetitividade e os resultados de porcentagem de recuperação ficaram dentro dos critérios de aceitabilidade estabelecidos pelo laboratório para precisão e tendência no limite de quantificação.

3.3.2. Precisão: Repetitividade:

A precisão fornecida pelo ensaio de repetitividade 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.

Para a avaliação da repetitividade foram preparados três grupos com 10 amostras cada, contendo a matriz água potável e com adição do cromo trivalente e do cromo hexavalente em diferentes concentrações:

- ⇒ Inferior: 0,05mg/L;
- ⇒ Intermediária: 1,00mg/L;
- ⇒ Superior: 5,00mg/L.

Para a adição do padrão nos três grupos de amostras acima, foram preparados padrões a partir de soluções concentradas de cromo trivalente (1.000mg/L) e cromo hexavalente (10.000mg/L):

- ⇒ Padrão de 100mg/L que foi utilizado para enriquecer o grupo com concentração de 5mg/L;
- ⇒ Padrão de 10mg/L que foi utilizado para enriquecer o grupo com concentração de 1mg/L;
- ⇒ Padrão de 1mg/L que foi utilizado para enriquecer o grupo com concentração de 0,05mg/L.

Depois de preparados os grupos de amostras conforme procedimento modificado realizou-se a determinação de cromo por FAAS (Modelo Varian SpectrAA 200).

3.3.2.1. Resultados Obtidos

a) Cromo Trivalente:

Tabela 4: Resultados Cromo trivalente - precisão

Replicatas	Concentrações		
	Inferior	Intermediária	Superior
1	0,055	1,06	5,37
2	0,053	1,04	5,41
3	0,051	1,04	5,41
4	0,050	1,04	5,33
5	0,056	1,05	5,35
6	0,050	1,04	5,36
7	0,053	1,07	5,34
8	0,049	1,02	5,37
9	0,049	1,05	5,34
10	0,046	1,01	5,34
—	0,0512	1,042	5,362
\bar{x}			
S	0,003048	0,01751	0,02860
CV	5,95	1,68	0,53
Resultado	Validado		

b) Cromo Hexavalente:

Tabela 5: Resultados Cromo hexavalente - precisão

Replicatas	Concentrações		
	Inferior	Intermediária	Superior
1	0,050	0,98	4,80
2	0,050	1,00	4,86
3	0,050	1,01	4,91
4	0,049	0,98	4,79
5	0,051	0,97	4,75
6	0,053	0,96	4,96
7	0,053	0,99	4,90
8	0,049	0,99	4,96
9	0,048	1,00	4,88
10	0,050	1,00	4,92
—	0,0503	0,988	4,873
\bar{x}			
S	0,001636	0,01549	0,07227
CV	3,25	1,57	1,48
Resultado	VALIDADO		

Observa-se que os resultados obtidos do coeficiente de variação para repetitividade foram inferiores ao critério de aceitabilidade estabelecido pelo laboratório – 10%, portanto podemos considerar que o método modificado atende aos requisitos estabelecidos para precisão.

3.3.3. Tendência (recuperação)

A tendência de um método analítico refere-se a concordância entre os resultados obtidos do método em estudo e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro.

Para a avaliação da tendência foram utilizados os mesmos dados obtidos para a precisão – repetitividade.

Foi determinada também a concentração do analito em uma amostra não enriquecida (amostra in natura), para a avaliação da recuperação obtida.

Depois de preparados os grupos de amostras conforme método modificado, seguiu-se a determinação de cromo por FAAS.

A avaliação da recuperação foi realizada de acordo com a seguinte equação:

$$R(\%) = \frac{(C_1 - C_2)}{C_3} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde:

C_1 = concentração determinada na amostra adicionada.

C_2 = concentração determinada na amostra in natura.

C_3 = concentração adicionada.

3.3.3.1. Resultados Obtidos

a) Cromo Trivalente:

Tabela 6: Resultados Cromo trivalente - exatidão

Replicatas	Concentrações		
	Inferior	Intermediária	Superior
1	0,055 – 110%	1,06 – 106%	5,37 – 107,4%
2	0,053 – 106%	1,04 – 104%	5,41 – 108,2%
3	0,051 – 102%	1,04 – 104%	5,41 – 108,2%
4	0,050 – 100%	1,04 – 104%	5,33 – 106,6%
5	0,056 – 112%	1,05 – 105%	5,35 – 107%
6	0,050 – 100%	1,04 – 104%	5,36 – 107,2%
7	0,053 – 106%	1,07 – 107%	5,34 – 106,8%
8	0,049 – 98%	1,02 – 102%	5,37 – 107,4%
9	0,049 – 98%	1,05 – 105%	5,34 – 106,8%
10	0,046 – 92%	1,01 – 101%	5,34 – 106,8%
—	0,0512 – 102,4%	1,042 – 104,2%	5,362 – 107,24%
\bar{x}			
S	0,003048	0,01751	0,02860
Resultado	VALIDADO		

b) Cromo Hexavalente:

Tabela 7: Resultados Cromo hexavalente - exatidão

Replicatas	Concentrações		
	Inferior	Intermediária	Superior
1	0,050 – 100%	0,98 – 98%	4,80 – 96%
2	0,050 – 100%	1,00 – 100%	4,86 – 97,2%
3	0,050 – 100%	1,01 – 101%	4,91 – 98,2%
4	0,049 – 98%	0,98 – 98%	4,79 – 95,8%
5	0,051 – 102%	0,97 – 97%	4,75 – 95%
6	0,053 – 106%	0,96 – 96%	4,96 – 99,2%
7	0,053 – 106%	0,99 – 99%	4,90 – 98%
8	0,049 – 98%	0,99 – 99%	4,96 – 99,2%
9	0,048 – 96%	1,00 – 100%	4,88 – 97,6%
10	0,050 – 100%	1,00 – 100%	4,92 – 98,4%
—	0,0503 – 100,6%	0,988 – 98,8%	4,873 – 97,46%
\bar{x}			
S	0,001636	0,01549	0,07227
Resultado	VALIDADO		

Observa-se que a porcentagem de recuperação obtida para as três faixas de concentração encontra-se dentro da faixa estabelecida pelo critério de aceitabilidade do laboratório – segundo recomendação EPA 7195 (85% a 115%), portanto podemos considerar que o método modificado atende aos requisitos estabelecidos para exatidão.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos resultados apresentados nas tabelas 1, 2, 3 e 4 observa-se que a modificação proposta para o Método EPA 7195 proporcionou resultados dentro dos critérios de aceitabilidade estabelecidos. Portanto, podemos considerar que o método modificado atende aos requisitos de precisão e tendência para a determinação de cromo trivalente e cromo hexavalente (co-precipitação e quantificação por FAAS) em amostras de água.

5. REFERÊNCIAS

[1] EPA Método 7195, revisão 0, setembro de 1986.

[2] **Oligoelementos on line**. Disponível em: <<http://www.oligopharma.com.br/oligoelementos/cromo.htm>> Acesso em 05 out. 2009

[3] **Cromo**. Disponível em:<<http://www.brasilecola.com/quimica/cromo.htm>> Acesso em 05 out. 2009

[4] BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº397/08**, de 03 de abril de 2008 – In: Resoluções, 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>> Acesso em 29 jun. 2011

[5] INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos – DOQ-CGCRE-08**, de Fev/2010. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf> Acesso em 29 jun. 2011