

## Validação de Metodologia Analítica e Estimativa de Incerteza de Medição para a Análise de Chumbo e Manganês em Ar.

## Validation of Analytical Methodology and Measurement Uncertainty Estimation for Lead and Manganese Analysis in Air.

**Natasha Leite Fernandes<sup>1</sup>, Natacha Martins Bomfim Barreto<sup>1</sup>, Savério Martins Correa<sup>1</sup>, Marcos Paulo Alves Lavatori<sup>1</sup>, Genilda Pressato da Rocha<sup>1</sup>, Joao Ricardo Fonseca Teixeira<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup> Centro de Tecnologia SENAI Ambiental – Sistema Firjan

E-mail: nfernandes@firjan.org.br

**Resumo:** A exposição prolongada a chumbo e manganês pode causar sérios danos ao trabalhador, sendo frequente o monitoramento dos níveis desses metais. Em função desta necessidade, devem-se utilizar métodos validados, com a finalidade de garantir a confiabilidade metrológica dos resultados, uma vez que são utilizados para atestar a saúde ocupacional.

**Palavras-chave:** saúde ocupacional, metais em ar, validação, incerteza.

**Abstract:** Prolonged exposure to lead and manganese can cause serious damage to the worker and frequent monitoring these metals level is necessary. Because of this should use validated methods to guarantee the results, since they are used to certifying occupational health.

**Keywords:** occupational health, metals in air, validation, uncertainty.

### 1. INTRODUÇÃO

Algumas atividades como produção de tintas e corantes, processos de soldagem e, principalmente, aquelas que manipulam diretamente chumbo e manganês, podem gerar particulados metálicos.

É de extrema importância o monitoramento frequente desses metais no ambiente laboral, visto que estão associados à causa de várias doenças em trabalhadores expostos por um

período prolongado a esses agentes. A NR-15 [1] estabelece os limites de tolerância (LT) para esses parâmetros.

A garantia dos resultados é imprescindível quando se fala em higiene ocupacional, pois laudos emitidos de forma errada podem comprometer a saúde do trabalhador.

Para assegurar a confiabilidade metrológica, o método de análise de chumbo e manganês foi validado e suas incertezas de medição calculadas.

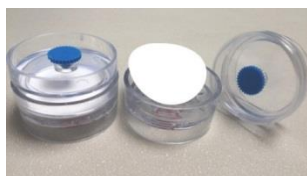
Ressaltamos, que o laboratório do Centro de Tecnologia SENAI Ambiental foi acreditado para este ensaio junto ao Inmetro pela norma NBR ISO/IEC 17025.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Coleta do Ar no Ambiente Laboral

O método para análise de metais em ar é baseado na NIOSH 7303 [2]. É de responsabilidade do cliente esta parte da avaliação.

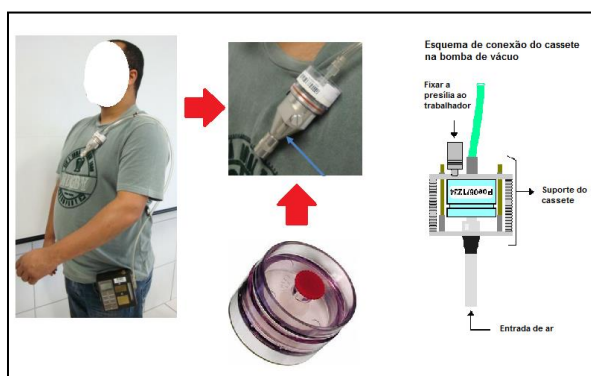
O tipo de amostrador utilizado é o cassete duplo, com membrana de éster celulose, de diâmetro de 37 mm e porosidade 0,8  $\mu\text{m}$  (figura 1).



**Figura 1.** Amostrador do tipo cassete duplo para coleta de metais em ar e membrana de éster celulose.

No procedimento de amostragem, o amostrador é fixado perto da zona respiratória do trabalhador, com fluxo de ar controlado pela bomba de vácuo. A vazão varia de 1 a 4 L/min e o volume de ar coletado de 480 a 960 L.

Na figura 2, é demonstrado o procedimento:



**Figura 2.** Esquema da coleta do ar.

### 2.2. Preparo das Amostras

Nesta metodologia, digere-se a membrana de éster celulose (figura 1) com 2,5 mL de ácido nítrico P.A a 80°C por 30 minutos e, mais 30 minutos com 2,5 mL de ácido clorídrico P.A. Em seguida, avoluma-se com água ultrapura para 50 mL.

### 2.3. Leitura das Amostras

As amostras são lidas no espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), segundo a EPA 200.7 [3], utilizando uma curva analítica na faixa de 0,2 a 5,0 mg/L.

### 2.4. Validação da Metodologia

A validação do método foi baseada no documento DOQ-CGCRE-008 [4] do Inmetro, sendo avaliados os seguintes parâmetros:

- Seletividade: testou-se a igualdade das inclinações das curvas analíticas com e sem matriz, aplicando-se o teste t student, com intervalo de 95% de confiança;
- Linearidade: fez-se um gráfico de resíduos da curva analítica sem matriz para verificar possíveis tendências e aplicou-se o teste de Cochran para avaliar a homocedasticidade da curva;
- Valores aberrantes: verificou-se a existência de valores aberrantes ao longo da faixa de trabalho, através do teste de Grubbs, para o nível de confiança de 95%;
- Limite de Quantificação (LQ): adotou-se o primeiro ponto da curva, calculando a recuperação e repetibilidade para nove replicatas;
- Limite de Detecção (LD): realizou-se a leitura de nove brancos com adição da menor concentração;

- Recuperação: realizou-se a medição em triplicata do material de referência certificado TMDA 64.2 da Environment Canada, de chumbo e manganês;
- Repetibilidade: foi calculado para três níveis de concentração da curva analítica, realizada em triplicata, calculando o desvio padrão relativo de cada concentração;

### 2.5. Estimativa de Incerteza de Medição

As principais fontes de contribuição de incerteza do método em questão são provenientes do próprio modelo matemático do método, e.q. (1) abaixo, utilizada para o cálculo da concentração de chumbo e manganês em ar:

$$M_{\text{metal}} = (C - B) \times VD \quad (1)$$

Onde:

$M_{\text{metal}}$  = massa do metal em  $\mu\text{g}$ .

C = concentração do metal lida em mg/L.

B = concentração do branco em mg/L.

V = volume final em mL

D = diluição

Utilizou-se a equação geral (2) para o cálculo da incerteza padrão combinada dos metais, onde se baseia nas derivadas parciais de cada termo do modelo matemático do método:

$$\mu_{M_{\text{metal}}}^2 = \left( \frac{\partial M_{\text{metal}}}{\partial C} \times \mu_C \right)^2 + \left( \frac{\partial M_{\text{metal}}}{\partial B} \times \mu_B \right)^2 + \left( \frac{\partial M_{\text{metal}}}{\partial V} \times \mu_V \right)^2 + \left( \frac{\partial M_{\text{metal}}}{\partial D} \times \mu_D \right)^2 \quad (2)$$

E, a e.q. (3) para o cálculo da incerteza expandida:

$$U = \mu_C^2 \times v_{\text{eff}} \quad (3)$$

Onde:

U = incerteza expandida

$\mu_C^2$  = incerteza padrão combinada

$v_{\text{eff}}$  = graus de liberdade efetivos

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Validação do Método

Os resultados obtidos para os parâmetros da validação são demonstrados nas tabelas 1 a 3:

**Tabela 1.** Resultados da validação

Parâmetros	Chumbo	Manganês
<b>Seletividade</b>	$T_{\text{calc}} < T_{\text{tab}}$ (1,660 < 2,571)	$T_{\text{calc}} < T_{\text{tab}}$ (0,376 < 2,571)
<b>Linearidade (R<sup>2</sup>)</b>	0,99918	0,99888
<b>Valores Aberrantes</b>	$G_{\text{calc}} < G_{\text{tab}}$ (1,148 < 1,156)	$G_{\text{calc}} < G_{\text{tab}}$ (1,152 < 1,156)
<b>L.Q</b>	0,2 mg/L	0,2 mg/L
<b>L.D</b>	0,012 mg/L	0,021 mg/L

Através dos parâmetros acima avaliados, o método mostrou ser seletivo, comprovando que a matriz não interfere na concentração obtida. A faixa de trabalho apresentou linearidade satisfatória, livre de tendências e sem valores aberrantes. Os limites de detecção e quantificação atendem aos limites estabelecidos pela norma.

Conforme exposto na tabela 2, as concentrações mantiveram recuperação aceitável, dentro dos limites especificados no certificado do MRC.

**Tabela 2.** Recuperação do MRC

Elemento	Chumbo	Manganês
Valor Alvo (mg/L)	0,288	0,295
Valor Obtido (mg/L)	0,278	0,289
Incerteza do Certificado	0,026	0,022

**Tabela 3.** Repetibilidade do método

Valor Nominal (mg/L)	Chumbo DPR (%)	Manganês DPR (%)
0,2	1,53	0,51
0,5	0,50	1,92
5,0	1,17	1,27

Os três níveis de concentração apresentaram desvio padrão relativo menor que 2%, indicando que o método possui boa precisão quando executado sempre nas mesmas condições de análise.

### 3.2. Cálculo de Incerteza de Medição

Na tabela 4, constam os resultados obtidos para a incerteza de medição:

**Tabela 4.** Incerteza do chumbo e manganês

Elemento	Chumbo	Manganês
Incerteza Padrão Combinada	1,12	2,28
Graus de Liberdade Efetivos	2	2
Incerteza Expandida	2,24 µg	4,56 µg

Este resultado refere-se ao nível de 10 µg de massa de chumbo e manganês, que correspondem a uma concentração de 0,2 mg/L (limite de quantificação do método).

Se a massa da amostra for próxima ao L.Q., maior será a incerteza em relação a essa massa.

## 4. CONCLUSÃO

Com base no estudo realizado, a validação desta metodologia e a estimativa de incerteza de medição foram satisfatórias.

A análise é a única parte que o laboratório pode assegurar, uma vez que a coleta é realizada pelo cliente. Sendo assim, não é possível expressarmos a incerteza na mesma unidade que o limite de tolerância estabelecido pela norma.

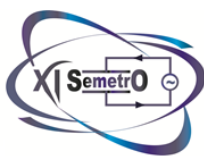
Podemos afirmar que o método é adequado para determinação de chumbo e manganês no ar, além de garantir a emissão de resultados confiáveis para tal fim.

## 5. REFERÊNCIAS

- [1] NR-15 – Ministério do Trabalho e Emprego. Norma Regulamentadora - Atividades e Operações Insalubres, 1978.
- [2] NIOSH 7303 – Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.
- [3] EPA 200.7 - Determination of Metals and Trace Elements in Water and Waste by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry.
- [4] DOQ-CGCRE-008 - Orientações sobre validação de métodos analíticos, revisão 04, julho de 2011.

## AGRACIMENTOS

Os autores agradecem ao Sistema Firjan pelo estímulo a produção científica.



INTERNATIONAL  
YEAR OF LIGHT  
2015

