

# PAINEL 11

## *Confiabilidade Metrológica dos Métodos de Análise Química*

**Grei Carlos Gomes Ramos**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

**Gilberto Mendes de Queiróz**

Orientador, Químico Industrial

**Nilza Maria M. de Oliveira**

Co-orientadora, Química

### 1. INTRODUÇÃO

O Banco de Dados - DATALAB é um programa que tem a função de armazenar *on-line* os métodos de análise química em uso no Departamento de Análises Químicas e de Meio Ambiente (DQIA), de modo a facilitar a consulta, manutenção e a utilização dos mesmos. O trabalho de confiabilidade metrológica destina-se a testar esses métodos a fim de avaliar sua aplicabilidade e determinar as faixas de aplicação e precisão.

Alguns métodos já foram testados no laboratório do DQIA. Os resultados foram satisfatórios, porém, não tão precisos para que fosse desenvolvido os seguintes estudos: repetibilidade (que é a maior diferença, no nível de 95%, por exemplo, de confiança entre dois resultados obtidos para uma mesma amostra em condições exatamente iguais - intervalo pequeno de tempo, mesmo técnico, mesmo equipamento); e reprodutibilidade (que é a maior diferença, com cerca 95% em termos de confiabilidade, por exemplo, de confiança entre dois

resultados obtidos para uma mesma amostra em condições diferentes - o que resulta em técnicas e equipamentos diferentes e operações realizadas em dias diferentes).

Vários levantamentos de dados foram realizados, visando-se identificar, senão todos, pelo menos os principais fatores, tanto de ordem técnica quanto laboratorial, que podem interferir nos resultados analíticos. Verificou-se então a necessidade de tomar várias providências, a saber:

- a) seleção de prioridades;
- b) conscientização e treinamento de todo o pessoal envolvido no trabalho;
- c) calibração dos equipamentos / instrumentos;
- d) elaboração de um manual de garantia da qualidade;
- e) seleção de várias técnicas estatísticas e planejamento de experimentos;
- f) documentação (O&M) - utilização de carta de controle, padronização de métodos, planilhas, formulários;
- g) elaboração do manual de confiabilidade metrológica (MCM);
- h) realização de auditorias interna e externa;
- i) incorporação dos dados estatísticos aos métodos de análises.

Uma vez tomada as providências acima, os métodos podem ser testados no laboratório; e os resultados, avaliados segundo normas estatísticas (1). Desse modo, com o objetivo de melhorar o processo analítico, o DQIA está adotando ações gerenciais e técnicas de monitoramento de qualidade dos procedimentos analíticos. Através da aplicação adequada de controle estatístico de processo, pode-se incorporar as melhorias relativas à confiabilidade metrológica dos resultados quando da otimização dos métodos de análise químicas, especialmente os relativos à repetibilidade e reprodutibilidade.

## 2. OBJETIVO

Avaliar as condições laboratoriais e revisar todos os métodos de análise química do DQIA (em torno de 500), de modo a verificar o funcionamento e estudar a precisão através da repetibilidade e da reprodutibilidade. Além disso, tem-se por objetivo obter a confiabilidade metrológica, e futuramente, confeccionar materiais de referência a serem certificados, procurando-se incorporar as melhorias preconizadas pela adoção das normas internacionalmente aceitas por exemplo, a ASTM (2).

## 3. METODOLOGIA E RESULTADOS OBTIDOS

Cerca de 80 métodos de análises, já implantados, catalogados e revisados no DATALAB, foram testados no laboratório. Os resultados obtidos foram satisfatórios, tomando-se como referencial um erro percentual aceito para "experimentos simples". Para avaliar melhor os resultados obtidos, foram feitas simulações de carta de controle. Esse é o caso do método de determinação de matérias voláteis em carvão mineral (2, 3), em que a amostra é submetida a aquecimento em forno mufla, na ausência de oxigênio, sob rígido controle de massa, temperatura e tempo. O teor de matérias voláteis, por sua vez, é dado pela perda de massa.

De fato, os resultados obtidos estão apresentados em dois grupos: Na Tabela 1 constam, primeiramente, informações sobre as repetições, as ocasiões, os somatórios, as médias e os desvios padrão. Posteriormente apresenta-se a análise de variância para os valores encontrados. Já na figura 1 tem-se a simulação de uma carta de controle.

Tabela 1 - Avaliação estatística do método de determinação de matérias voláteis em amostra padrão de carvão (MR2) contendo um teor médio de 23,6% de m. v. em base seca.

Repetições	Ocasões				
	1	2	3	4	5
1	23,65	22,94	24,08	23,35	22,89
2	23,73	22,91	24,04	23,19	22,95
3	24,13	22,96	24,18	23,41	23,03
4	24,10	22,97	24,06	23,30	23,00
5	23,72	22,94	24,23	23,27	22,95
6	23,75	23,23	24,21	23,37	23,10
$\Sigma$	143,08	137,95	144,80	139,89	137,92
Média	23,85	22,99	24,13	23,32	22,99
D.Padrão	0,2108	0,1186	0,0829	0,0789	0,0734

Análise de variância (ANOVA) dos resultados.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Compon. da var.	*F (Calc.)	F (tab.)
Amostra	6,40	4	1,60	-	103,99	2,76
Resíduo	0,39	25	0,02	0,02	-	-
Total	6,79	29	0,23	-	-	-

\* F - Distribuição de Snedecor relativo à índice de confiabilidade 95%.

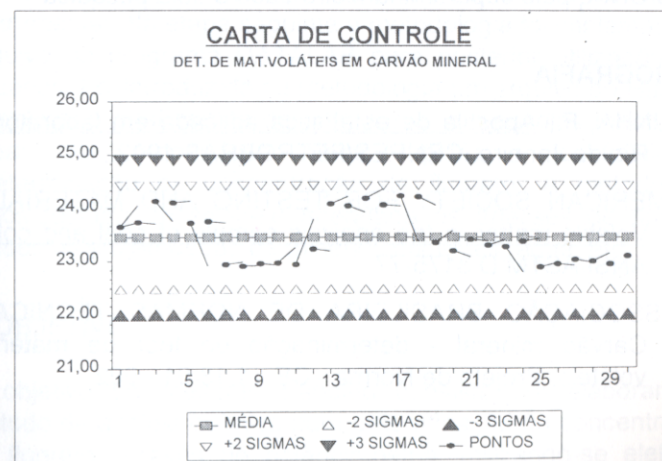


Figura 1 - Representação da carta de controle para o método de determinação de matérias voláteis em carvão mineral.

Com base nos trabalhos realizados, pôde-se determinar a repetibilidade e a faixa de aplicação do método, incorporando-se essas informações à metodologia analítica a ser armazenada no DATALAB com base nas normas da ASTM.

#### 4. COMENTÁRIOS GERAIS

A implantação do manual de controle proporcionou avanços na rapidez e precisão das análises químicas. Observou-se maior consistência nos resultados laboratoriais, o que facilitará a confecção de materiais de referência para uso próprio e possível comercialização manual de controle da qualidade a ser elaborado para o departamento como um todo.

#### AGRADECIMENTOS

Aos funcionários do Departamento de Análises Químicas e de Meio Ambiente (DQIA); em especial ao orientador Gilberto Mendes de Queiróz e à co-orientadora Nilza Maria Miranda de Oliveira pelo apoio e incentivo à pesquisa. Finalmente, ao PIBIC/CNPq pelo suporte financeiro dado à esta pesquisa.

#### BIBLIOGRAFIA

1. CUNHA, F., Apostila de estatística aplicada em laboratório. Rio de Janeiro: CENPES/PETROBRÁS. 1992.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Volatile matter in the analysis sample of coal and coke, ANSI/ASTM D 3175-77.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Carvão mineral - determinação do teor de matérias voláteis, Projeto de Norma - CE - 1.13:01 - 002.

# PAINEL 12

## *Implantação de Novas Metodologias Analíticas (Determinação de Fluoreto).*

**Carlos Roberto Martoreli Dias**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

**Gilberto Mendes de Queiróz**

Orientador, Químico Industrial

**Nilza Maria Miranda de Oliveira**

Co-orientadora, Química

#### 1. INTRODUÇÃO

No presente trabalho foi estudada uma metodologia para análise química de fluoreto, utilizando-se técnica de análise instrumental. Na etapa seguinte a metodologia foi implantada no arquivo do programa DATALAB para posterior utilização dos usuários. Foi introduzido na metodologia um arquivo do *Harvard Graphics*, o qual consta de uma curva, em escalas monolog e linear que proporciona maior rapidez e confiabilidade à determinação da concentração de fluoreto. A metodologia, após testada, mostrou-se adequada às análises de fluoreto presentes em amostras de minérios efluentes, água, etc.

#### 2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho consiste em elaborar um método de análise química para determinação da concentração de fluoreto, através de potenciometria, utilizando-se eletrodo seletivo de íon.