

AVALIAÇÃO DA INCERTEZA NA DETERMINAÇÃO DE BROMATO EM ÁGUAS: ESTUDO DE CASO APLICADO À TECNOLOGIA AMBIENTAL

Giselle C. F. Andrade¹; Marina M. M. Viana¹; Zenilde G. G. Viola¹

Centro de Inovação e Tecnologia do SENAI
giselle.andrade@fiemg.com.br

Palavras-Chave: cromatografia iônica, validação metrológica, potabilidade

Introdução

A desinfecção por ozonização em sistemas de tratamento de água desempenha papel essencial na eliminação de patógenos e oxidação de compostos orgânicos, garantindo a qualidade microbiológica do abastecimento público (LIMA et al., 2021). Entretanto, este processo oxidativo pode gerar subprodutos de desinfecção (DBPs) potencialmente nocivos à saúde humana, destacando-se o íon bromato (BrO_3^-), formado pela oxidação do brometo naturalmente presente nas águas durante o processo de ozonização (GONÇALVES et al., 2004).

O bromato já foi classificado como possivelmente carcinogênico para humanos (Grupo 2B) pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 1999), com base em evidências de carcinogenicidade em estudos com animais. No Brasil a Portaria GM/MS nº 888 estabelece o valor máximo permitido (VMP) de 0,01 mg/L para bromato em águas destinadas ao consumo humano, exigindo métodos analíticos de alta confiabilidade e precisão para o monitoramento deste contaminante (BRASIL, 2021).

O presente trabalho teve como objetivo estimar a incerteza na medição de bromato por cromatografia iônica, conforme as diretrizes do Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) (ISO, 2008), visando avaliar a confiabilidade metrológica do método em níveis regulamentares críticos. A avaliação da incerteza de medição é fundamental para decisões de conformidade, especialmente quando os resultados analíticos estão próximos aos limites regulamentares estabelecidos pela legislação sanitária.

Material e Métodos

As amostras de água fortificadas no VMP foram previamente filtradas em membranas de 0,22 μm e análise subsequente por cromatografia iônica, utilizando método previamente validado com faixa de calibração entre $5,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-1} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Os padrões de calibração foram preparados a partir de Material de Referência Certificado (MRC) de bromato $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (solução aquosa TraceCERT®, Supelco-Merck, Lote: BCCL7144) e água Milli-Q ultrapura com resistividade $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ a 25°C . As diluições foram realizadas em balões volumétricos de polipropileno Classe A e pipetas automáticas de volume variável calibradas previamente.

As análises cromatográficas foram conduzidas em cromatógrafo de íons ICS-2100 (Thermo Scientific Dionex, EUA), equipado com detector de condutividade, coluna analítica Dionex AS19 (250 mm \times 2 mm, 7,5 μm), pré-coluna Dionex AG19 (2 mm \times 50 mm) e supressora eletrolítica ASRS 2 mm. As condições cromatográficas otimizadas incluíram: volume de injeção de 500 μL , fluxo de eluente de 0,22 mL/min, temperatura da coluna de 30°C , tempo total de corrida de 30 minutos e eluição por gradiente de hidróxido de potássio (KOH) iniciando em 5 mM (0-5 min), rampa linear até 45 mM (5-19 min) e estabilização em 45 mM (19-30 min).

A estimativa da incerteza de medição foi realizada conforme a metodologia do GUM, mediante identificação das fontes de variação, quantificação das incertezas-padrão individuais e aplicação das leis de propagação.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta o diagrama de causa e efeito com as fontes de incerteza. Os componentes de incerteza-padrão identificados e quantificados foram: preparo de padrões ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), curva analítica ($4,0 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e precisão intermediária ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). O preparo de padrões envolve múltiplas etapas de diluição volumétrica que contribuem cumulativamente para a incerteza combinada.

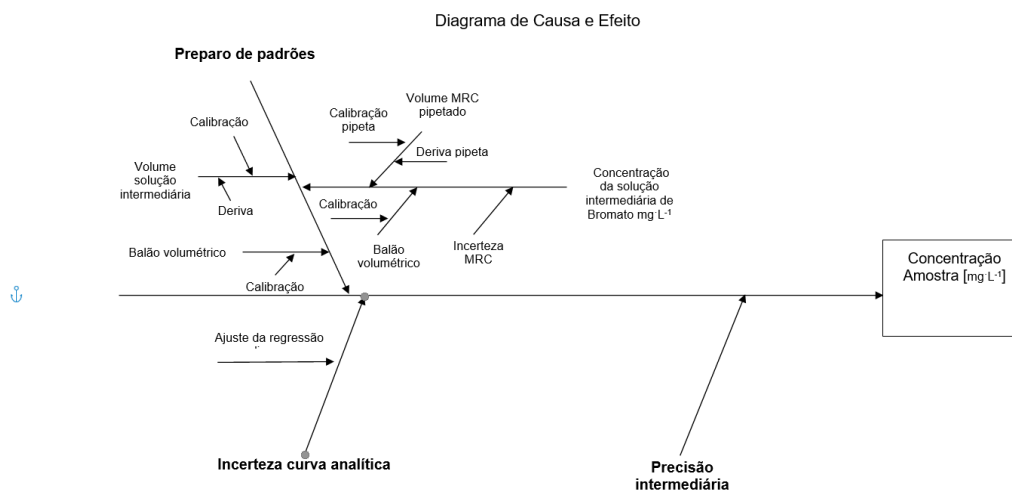


Figura 1. Diagrama de causa e efeito

A Figura 2 apresenta a contribuição relativa de cada componente para a incerteza combinada do método. A parcela associada à curva analítica foi a predominante, correspondendo a aproximadamente 62% da incerteza total. O preparo de padrões contribuiu com cerca de 35%, enquanto a precisão intermediária apresentou contribuição, da ordem de 4%.

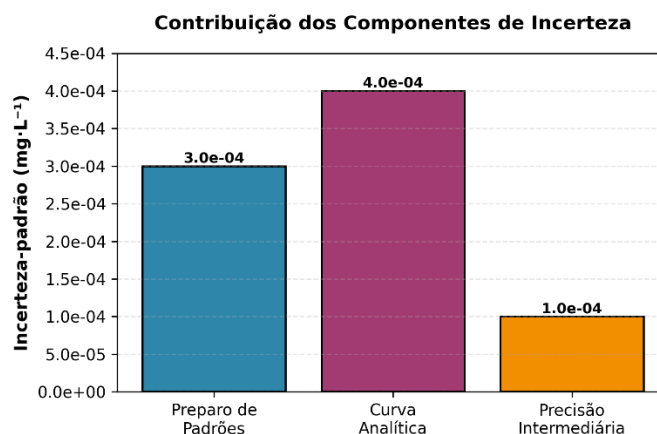


Figura 2. Contribuição relativa dos componentes de incerteza-padrão na determinação de bromato por cromatografia iônica.

A maior contribuição da curva analítica está relacionada às incertezas associadas à repetibilidade das injeções e ao ajuste do modelo de regressão linear, evidenciando a necessidade de controle rigoroso nesta etapa. A componente do preparo de padrões incluiu as incertezas das vidrarias volumétricas, da pureza e incerteza do material de referência certificado, fatores que podem ser minimizados mediante calibração periódica dos equipamentos e uso de materiais de referência certificados com incertezas menores. A baixa contribuição da precisão intermediária indica boa reprodutibilidade do método sob diferentes condições operacionais, incluindo variações de analista, dia de análise e lotes de reagentes.



A incerteza expandida estimada foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($k = 2$, nível de confiança de aproximadamente 95%) para amostras fortificadas no VMP, o que corresponde a 10% do valor regulamentar. Esse resultado é compatível com as incertezas expandidas reportadas na literatura para determinação de ânions por cromatografia iônica, que variam entre 6-8% (TEPUŠ; SIMONIČ, 2007), porém representa um aspecto crítico para decisões de conformidade quando resultados analíticos estão próximos ao limite de $0,01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Conclusões

Este estudo reforça a importância da validação metrológica e da avaliação da incerteza de medição na determinação de contaminantes como o bromato, contribuindo para a garantia da conformidade com padrões de potabilidade e para o fortalecimento das tecnologias de monitoramento ambiental. A aplicação de métodos robustos de análise fortalece a capacidade de detecção precoce de riscos químicos em sistemas de abastecimento, promovendo a segurança hídrica e subsidiando políticas públicas de saúde e meio ambiente.

Agradecimentos

Ao CIT SENAI pelo suporte técnico e institucional.

Referências

- LIMA, M. J. A.; SANTOS, R. C.; OLIVEIRA, L. H. Aplicações e Implicações do Ozônio na Indústria, Ambiente e Tratamento de Efluentes. **Química Nova**, v. 44, n. 10, p. 1248-1260, 2021
- GONÇALVES, M. E. P.; CAMÕES, M. F.; PAIVA, J. M.; BENOLIEL, M. J.; CARNEIRO, R. N. Validação do Método de Determinação Simultânea dos Íons Brometo e Bromato por Cromatografia Iônica em Águas de Consumo Humano. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 794-797, 2004.
- IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Some Chemicals that Cause Tumours of the Kidney or Urinary Bladder in Rodents and Some Other Substances. IARC Monographs, Vol. 73, Lyon, France, 1999.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria GM/MS nº 888, 4 maio de 2021. **Diário Oficial da União**, 07 maio 2021.
- ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO/IEC Guide 98-3, 3rd ed., ISO, 2008, Switzerland.
- TEPUŠ B, SIMONIČ M. Uncertainty of nitrate and sulphate measured by ion chromatography in wastewater samples. **Central European Journal of Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 557-569, 2007.