

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Trabalho de Conclusão de Curso | Bacharelado em Química

Anaís Ribeiro Ferreira

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS ANALÍTICOS
PARA DETERMINAÇÃO DE 1,3,5-TRIGLICIDIL
ISOCIANURATO POR CG-FID**

Santo André
Novembro - 2021

Anaís Ribeiro Ferreira

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS ANALÍTICOS
PARA DETERMINAÇÃO DE 1,3,5-TRIGLICIDIL
ISOCIANURATO POR CG-FID**

Monografia de Trabalho de Conclusão
de Curso, apresentado ao Bacharelado
em Química da UFABC para obtenção
do título de Graduado em Química.
Orientador: Bruno Lemos Batista

Santo André
Novembro - 2021

FOLHA DE APROVAÇÃO

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Trabalho de Conclusão de Curso de ANAÍÍS RIBEIRO FERREIRA, realizada em 8 de novembro de 2021.

Professor Dr. Bruno Lemos Batista
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Professora Dra. Heloisa França Maltez
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Professor Dr. André Sarto Polo
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer minha família, que do jeito deles, me tornaram quem sou hoje.

Ao Mozão, meu eterno companheiro, que acredita mais em mim do que eu mesma.

A Solutech, que me permitiu realizar as análises deste estudo.

A todos os analistas químicos que já passaram pela minha vida: meus colegas de trabalho, especialmente aos analistas da cromatografia, vocês com certeza me ensinaram muito; meus amigos do técnico e faculdade que me inspiram com suas conquistas; meus professores de química analítica, um abraço especial ao professor Bruno.

Se faltasse um de vocês no quebra-cabeça da minha jornada, talvez esse trabalho não existisse.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo verificar a metodologia analítica estabelecida pelo *Occupational Safety and Health Administration*, órgão americano que regulamente o setor de Higiene Ocupacional dos Estados Unidos da América, para a determinação de 1,3,5 Triglicidil Isocianurato coletado em ar atmosférico por cromatografia a gás com detector de ionização de chama. O Triglicidil é utilizado na indústria como agente de cura em revestimentos em pó, sendo dispersado na atmosfera do ambiente de trabalho no momento de sua produção ou manuseio de produtos que o contenham. Foram utilizadas membranas de fibra de vidro de 1,0 μm de porosidade e 37 mm de diâmetro, fornecidas pela SKC (referência 225-7), para a impregnação das amostras do estudo, que foram extraídas com 3 mL de acetonitrila sendo mantidas sob agitação de 40 rpm por 60 minutos. Após esse período as amostras foram transferidas para frascos de injetor e analisadas em cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama e coluna HP-5 de 30 m, com diâmetro interno de 0,32 mm e filme de 0,25 μm . O limite de quantificação foi estabelecido em $0,56 \pm 0,04 \mu\text{g.mL}^{-1}$, enquanto o limite de detecção foi de $0,18 \mu\text{g.mL}^{-1}$, com faixa linear de trabalho até $23,01 \mu\text{g.mL}^{-1}$. A precisão foi de 7,8%, enquanto a recuperação foi calculada em $118 \pm 17\%$. Todos os parâmetros estudados apresentaram resultados satisfatórios, demonstrando que essa metodologia pode ser empregada na determinação deste agente químico em amostras de ar.

Palavras-Chave: cromatografia a gás; TGI; 1,3,5-Triglicidil Isocianurato

ABSTRACT

This study aims to verify the analytical methodology established by the Occupational Safety and Health Administration, an American body that regulates the Occupational Hygiene sector in the United States of America, for the determination of 1,3,5 Triglycidyl Isocyanurate collected in atmospheric air by chromatography gas with flame ionization detector. Triglycidyl is used in industry as a curing agent in powder coatings, being dispersed in the atmosphere of the work environment at the time of its production or handling of products that contain it. 1.0 μm porosity and 37 mm diameter glass fiber membranes, provided by SKC (reference 225-7), were used for impregnation of the study samples, which were extracted with 3 mL of acetonitrile and kept under stirring 40 rpm for 60 minutes. After this period, the samples were transferred to injector vials and analyzed in a gas chromatograph with a flame ionization detector and a 30 m HP-5 column, with an internal diameter of 0.32 mm and a 0.25 μm film. The limit of quantification was set at $0.56 \pm 0.04 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, while the limit of detection was $0.18 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, with a linear working range up to $23.01 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Accuracy was 7.8%, while recovery was calculated at $118 \pm 17\%$. All parameters studied showed satisfactory results, demonstrating that this methodology can be used in the determination of this chemical agent in air samples.

Key words: gas chromatography; TGIC; 1,3,5-triglycidyl isocyanurate

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura do TGI. Adaptado de Occupational Safety and Health Administration, 2020.	10
Figura 2 Etapas de preparo de amostra segundo método OSHA PV 2055	13
Figura 3 Cromatograma da análise de um branco de meio (A) e da análise de uma amostra fortificada nas condições cromatográficas estabelecidas (B)	25
Figura 4 Curva de Calibração obtida para o TGI	27
Figura 5 Residual dos níveis de calibração	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Preparação da Solução Estoque	18
Tabela 2 Preparação da Solução Estoque Intermediária	18
Tabela 3 Preparo das soluções de estudo.....	19
Tabela 4 Parâmetros instrumentais do CG-FID para determinação de TGI.....	20
Tabela 5 Dados obtidos para o Limite de Quantificação.....	26
Tabela 6 Dados obtidos para o Limite de Detecção	26
Tabela 7 Dados das replicatas do ponto 4 da curva de calibração.....	28
Tabela 8 Dados das replicatas de padrão preparado pelo analista 1	29
Tabela 9 Dados das replicatas de padrão preparado pelo analista 2.....	29
Tabela 10 Recuperação das amostras fortificadas	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIHA: Associação Americana de Higiene Industrial

ACGIH: Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais

TLV: Limite de Exposição

STEEL: Limite de Exposição Curto

TGI: 1,3,5-Triglicidil Isocianurato

FID: Detector de Ionização de Chama

ECD: Detector de Captura de Elétrons

LOQ: Limite de Quantificação

LQF: Limite de Quantificação Fortificado

LOD: Limite de Detecção

PC: Padrão de Calibração

CGCRE: Coordenação Geral de Acreditação

ED: Eficiência de Dessorção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	VERIFICAÇÃO DE MÉTODOS VALIDADOS	10
1.2	HIGIENE OCUPACIONAL	11
1.2.1	<i>OSHA PV 2055</i>	12
1.3	1,3,5-TRIGLICIDIL ISOCIANURATO	10
2	OBJETIVO.....	16
3	RELEVÂNCIA	15
4	MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1	PREPARO DOS PADRÕES	18
4.1.1	<i>Soluções estoque</i>	18
4.1.2	<i>Soluções intermediárias</i>	19
4.2	PREPARO DAS AMOSTRAS	19
4.3	CONDIÇÕES ANALÍTICAS	20
4.4	PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO	20
4.4.1	<i>Limite de quantificação</i>	20
4.4.2	<i>Limite de detecção</i>	21
4.4.3	<i>Faixa linear de trabalho</i>	21
4.4.4	<i>Precisão</i>	22
4.4.5	<i>Recuperação</i>	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5.1	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO	25
5.2	LIMITE DE DETECÇÃO	26
5.3	FAIXA LINEAR DE TRABALHO	26
5.4	PRECISÃO	28
5.4.1	<i>Repetibilidade</i>	28
5.4.2	<i>Precisão intermediária</i>	28
5.5	RECUPERAÇÃO	29
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	31
7	REFERÊNCIAS.....	32
	ANEXOS.....	29

1 Introdução

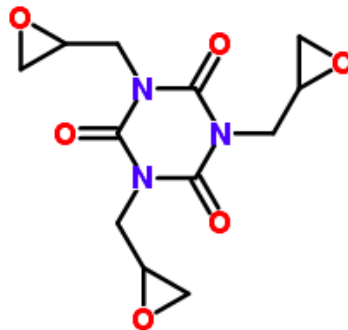
1.1 Verificação de métodos validados

Um laboratório atende requisitos para a criação e seleção de métodos de referência. A validação de métodos é o mecanismo para verificação da confiabilidade dos resultados obtidos com base nesses métodos. Caso o laboratório opte por utilizar um método já normalizado, é necessário que exista um estudo obrigatório de recuperação, faixa de trabalho, precisão e limites de detecção e quantificação (Coordenação Geral De Acreditação, 2020) para seu emprego no laboratório em questão. Por exemplo, a determinação de 1,3,5-Triglicidil Isocianurato (TGI), o analito de estudo do presente trabalho, pode ser realizada pelo método OSHA 1024, através do uso da cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, totalmente validado em 2020 pelo setor de Higiene Ocupacional dos Estados Unidos (Occupational Safety And Health Administration, 2020).

1.2 1,3,5-Triglicidil Isocianurato

O Triglicidil Isocianurato é um pó branco não encontrado na natureza, produzido pela reação entre ácido cianúrico e epícloridrina, cuja estrutura pode ser vista na figura 1. Ele constitui revestimentos sintéticos em pó, como agente de cura ou estruturante, em porcentagens que podem variar de 4 a 10% (Willcocks *et al* 1998).

Figura 1 Estrutura do TGI. Adaptado de Occupational Safety and Health Administration, 2020.



As tintas sintéticas em pó são aplicadas eletrostaticamente nos produtos, que são levados a fornos que derretem esse revestimento, transformando-o em uma cobertura dura e resistente. O

TGI reage com polímeros, formando uma rede polimérica muito estável (Powder Coating Institute, 2016).

A ACGIH (do inglês, *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*), uma instituição não governamental e sem fins lucrativos, compila informações e publica anualmente limites de exposição para diversos agentes químicos e biológicos, porém esses limites são sugestões e devem ser avaliados por profissionais da área de Higiene Ocupacional para guiar a determinação de riscos à saúde (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 2019).

Entre os diferentes tipos de limites, o TGI é regido pelo Limite de Exposição de Média Ponderada pelo Tempo (LE-MP), que estabelece o limite de exposição diária em uma jornada de 8 horas por dia e 40 horas semanais, sem causar efeitos adversos na saúde do colaborador. O LE-MP para o TGI é de $0,05 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, o que equivale a 0,004 ppm. Segundo a ACGIH, esse agente químico pode causar danos no sistema reprodutivo masculino (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 2021).

No ambiente de trabalho, a exposição ocorre durante o manuseio de produtos que contenham o TGI ou na sua produção (Sastre *et al*, 2010). Em estudos com animais, o TGI foi associado a danos sérios nos olhos e sensibilização da pele, além de causar a intoxicação de animais por ingestão e inalação. Em estudos de exposição repetida em roedores, entre o 5º e 7º dia houve danos aos rins, fígado, pulmões, trato gastrointestinal e células espermatogoniais de roedores. Em um estudo de 13 semanas, constatou-se redução do número de espermatozoides em roedores (Willcocks *et al* 1998).

1.3 Higiene ocupacional

OSHA, do inglês *Occupational Safety and Health Administration*, é um órgão americano que busca garantir a segurança no ambiente de trabalho, providenciando treinamentos, divulgações científicas e assistência para trabalhadores norte-americanos. São administrados pelo *United States Department of Labor*, que por sua vez está diretamente ligado ao gabinete do presidente dos Estados Unidos da América.

Apesar de não possuir uma política específica de qualidade do ar, a OSHA oferece uma série de materiais de referência sobre qualidade do ar, entre eles diversos métodos validados para a determinação de diversos agentes químicos no ambiente de trabalho (Occupational Safety and Health Administration, 2010).

1.3.1 OSHA PV 2055

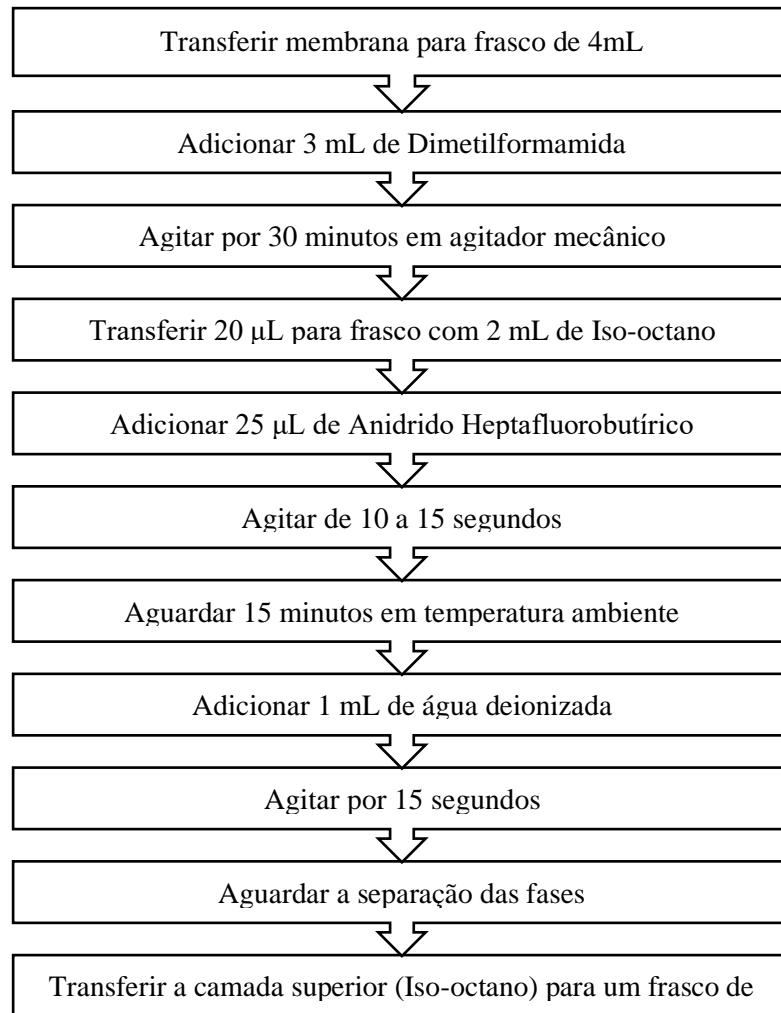
O OSHA PV 2055 foi um método parcialmente validado pela OSHA, que esteve em vigor de junho de 1988 a junho de 2020, referindo-se à quantificação de Triglicidil Isocianurato por cromatografia gasosa por detector de captura de elétrons (ECD, na sigla em inglês).

Esse método exigia a derivatização do TGI no amostrador: as membranas de coleta do analito precisavam ser anteriormente tratadas com ácido bromídrico e após a extração do analito com Dimetilformamida, era necessário reagir o TGI com Anidrido Heptafluorobutírico em Isooctano. O processo de preparo da amostra é descrito na figura 2, de acordo com o OSHA PV 2055. É interessante notar que o fluxograma descreve o processo exigido para cada amostra, branco, padrão de calibração ou verificação individualmente.

Antes da coleta, os filtros de fibra de vidro, também chamados de membranas, devem ser embebidos com 0,5 mL de solução de 25 % de Ácido Bromídrico em Acetonitrila e deixados em temperatura ambiente para secar. Posteriormente devem ser levados a 60° C em estufa a vácuo por duas horas (Occupational Safety and Health Administration , 1998).

Apesar da complexidade que demanda, o OSHA PV 2055 foi substituído após 32 anos em vigor, devido a constatação de que o TGI não era derivatizado na membrana durante e após a coleta, mas sim apenas no momento de preparo da amostra, tornando desnecessário o tratamento da membrana com ácido bromídrico e conseqüentemente levando pesquisadores a revisar o método (Occupational Safety and Health Administration , 2020).

Figura 2 Etapas de preparo de amostra segundo método OSHA PV 2055



1.4 Fundamentos e conceitos da cromatografia a gás com detecção de ionização por chama

A cromatografia é uma técnica de separação de componentes de misturas, baseada na migração dos seus componentes enquanto uma fase móvel se desloca através da uma fase estacionária. Mais especificamente, na cromatografia gasosa a fase móvel é constituída por um gás, enquanto a fase estacionária se encontra em estado sólido ou líquido (Collins *et al*, 2006).

A figura 3, apresenta um esquema de um cromatógrafo a gás: uma corrente de gás com vazão estabelecida, fornecida por um suprimento de gás (1) e um controlador de pressão (2), levam a amostra introduzida em (3) a percorrer a coluna cromatográfica (4); o tempo de percurso de cada componente da mistura é distinto, em virtude de suas características físico-químicas, assim,

chegam ao detector (5) em tempos específicos; as informações recebidas pelo sistema de detecção são registradas e tratadas em softwares de tratamentos de dados (6), que geram cromatogramas. A figura 4 mostra o cromatógrafo utilizado para o desenvolvimento do presente trabalho (Collins *et al*, 2006).

Figura 3 Esquema de um cromatógrafo a gás. Collins, *et al*, 2006.

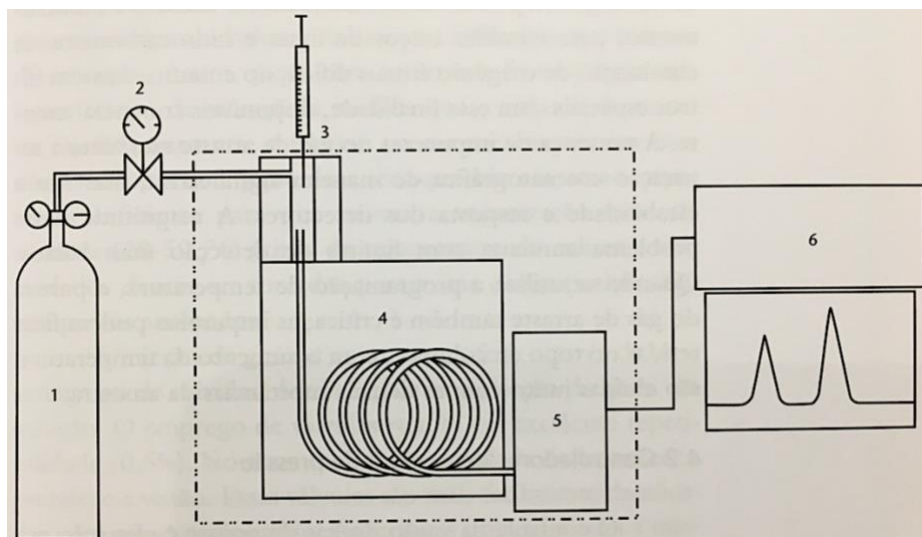


Figura 4 Cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama e injetor automático utilizado neste estudo



O detector de ionização de chama possui resposta quase universal. Em seu interior, existe uma chama que é mantida acessa pela combustão de ar e hidrogênio, que ioniza as impurezas do gás de arraste e pequenas quantidades da fase estacionária da coluna. Quando moléculas da amostra chegam ao detector, também são ionizadas e coletadas por um eletrodo e essa corrente é convertida em voltagem e registrada (Collins *et al*, 2006).

Por sua vez, o detector de captura de elétrons, apresenta boa resposta a compostos halogenados, nitrilas e aldeídos conjugados. Quando o gás de arraste passa pelo detector, é ionizado por partículas beta emitidas por uma fonte de níquel, gerando uma corrente coletada por um eletrodo. Quando uma molécula eletronegativa chega ao detector, a corrente gerada pelo gás de arraste diminui, gerando um sinal proporcional a sua concentração, que é coletado e registrado (Collins *et al*, 2006).

2 Objetivo

Verificar a metodologia analítica para a determinação 1,3,5-Triglicidil Isocianurato em ar por Cromatografia de Gás com detector de Ionização por Chama (GC-FID), baseado no método validado OSHA 1024, através dos parâmetros de recuperação, faixa de trabalho, precisão e limites de detecção e quantificação, evidenciando a eficiência do método aplicado para sua utilização.

3 Justificava

A validação de um método é imprescindível pois determina as limitações de uma metodologia, além de prever os níveis de exatidão e precisão dos resultados. É com base nessas problemáticas que os métodos devem ser desenvolvidos e escolhidos por um analista químico: é necessário avaliar se as condições do método são adequadas às amostras disponíveis e os resultados necessários (Krug e Rocha, 2019).

Na sequência analítica, a etapa de preparo das amostras é a mais custosa e constitui a maior fonte de erros de um método. Entre os erros mais importantes no preparo de amostras, pode-se citar reações químicas incompletas; contaminação das amostras e soluções e perda do analito por volatilização; entre outros. Assim, minimizar as etapas do preparo de uma amostra representa menor custo, maior economia de tempo e redução dos possíveis erros sistemáticos (Krug e Rocha, 2019).

Uma vez que o método OSHA PV 2055 foi substituído por um método mais simples, este novo método precisa ser verificado pelo laboratório que irá utilizá-lo, para a comprovação de que assim como o laboratório responsável pela validação, este também pode quantificar o agente químico com parâmetros estatisticamente aceitáveis.

Por fim, a determinação deste agente químico no ar é importante pois estudos mostraram que após a polimerização, não existe volatilização ou lixiviação do TGI, por isso o foco do setor de Segurança no Trabalho deve ser a exposição dos colaboradores nos setores de produção e não a exposição de consumidores a produtos acabados (Powder Coating Institute, 2016).

4 Materiais e métodos

As análises foram realizadas em Cromatógrafo a gás (modelo 7890A, Agilent, China) com detector de Ionização por Chama, com coluna HP-5 de 30 m, com diâmetro interno de 0,32 mm e filme de 0,25 μm . Foram utilizadas microseringas para líquidos em diversas capacidades, além de frascos de vidro de 2 mL para injetor e frascos de vidro de 50 mL com tampas. Para o preparo das amostras foi utilizado um agitador com temporizador. Para o preparo das soluções de estudo foi utilizado Triglicidil puro, fornecido pela Sigma-Aldrich e Acetonitrila grau HPLC, fornecida pela Merck, manipulada em dispensador com capacidade variável de 1 a 10mL. O cromatógrafo, a balança analítica (modelo AY220, Shimadzu, Filipinas) e o dispensador variável (modelo Brinkmann Dispensette, Brand, Alemanha) utilizados estavam devidamente verificados por laboratórios externos, certificados pelo Inmetro.

4.1 Preparo dos padrões

4.1.1 Soluções estoque

As soluções estoque foram preparadas a partir da dissolução de 0,1 g de TGI em balão volumétrico de 10 mL (tabela 1). Desta solução, uma alíquota de 4 μL foi adicionada a um frasco contendo 1 mL de Acetonitrila, sendo esta chamada de solução estoque intermediária (tabela 2).

Tabela 1 Preparação da Solução Estoque

Padrão	Estoque
Massa (g)	0,1057
Volume final (mL)	10
Concentração final ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	10570,0

Tabela 2 Preparação da Solução Estoque Intermediária

Padrão	Estoque intermediária
Alíquota da Estoque (mL)	0,040
Volume final (mL)	1,040
Concentração final ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	406,54

4.1.2 Soluções intermediárias

A partir das soluções estoque intermediárias, foram preparados padrões de calibração, soluções para cálculo do limite de quantificação e de detecção e preparo de amostras fortificadas. A tabela 3 apresenta alíquotas adicionais e respectivas concentrações calculadas (concentrações teóricas) para cada parâmetro. Os padrões de calibração (PC) foram preparados em concentrações equivalentes a 10, 25, 50 e 100% da faixa de trabalho estudada, assim como os padrões para eficiência de dessorção (ED).

Tabela 3 Preparo das soluções de utilizadas na verificação e concentração final teórica.

Padrão	Alíquotas (µL)	Origem	Volume final (mL)	Concentração final (µg.mL⁻¹)	
PC10	10	Estoque intermediária	1,010	4,03	
PC25	20		1,020	7,97	
PC50	30		1,030	11,84	
PC100	60		1,060	23,01	
ED10	30		3,000	4,07	
ED25	60		3,000	8,13	
ED50	90		3,000	12,20	
ED100	180		3,000	24,39	
LOQ	25		PC100	1,025	0,56
LQF	75			3,000	0,58
LOD	8	1,008		0,18	

4.2 Preparo das amostras

Segundo o método de referência, as amostras devem ser coletadas passando um volume conhecido de ar atmosférico por determinado tempo através de uma membrana. Essa membrana possui características que retém o analito de interesse. Para essa verificação, dois analistas impregnaram membranas de fibra de vidro de 1,0 µm de porosidade e 37 mm de diâmetro, fornecidas pela SKC (referência 225-7), lote 19422-7E2-330. Alíquotas da solução estoque intermediária de TGI foram adicionadas às membranas, de acordo com o limite de quantificação e as concentrações dos pontos da curva de calibração. Após 16 horas sob refrigeração (abaixo de 5°C), as membranas impregnadas e uma membrana limpa (branco de meio) foram transferidas para

frascos de 50 mL contendo 3 mL de Acetonitrila, onde permaneceram aplainadas sobre o fundo do frasco, em agitação de 40 rotações por minuto por 60 minutos.

4.3 Condições analíticas

Todos os brancos, padrões de calibração, padrões verificação e amostras foram analisados com temperatura inicial de 80°C por 1 minuto, rampa de 20°C por minuto até 280°C, onde permaneceu por 1 minuto. A tabela 4 apresenta os demais parâmetros instrumentais.

Tabela 4 Parâmetros instrumentais do CG-FID para determinação de TGI

Injetor	
Pressão	10 psi
Vazão da coluna	4,0 mL min ⁻¹
Split	20,0 mL min ⁻¹
Volume de injeção	2 µL
Temperatura	250°C
Detector	
Vazão de ar sintético	350 mL min ⁻¹
Vazão de hidrogênio	40 mL min ⁻¹
Vazão de make-up (nitrogênio)	25 mL min ⁻¹
Temperatura	300°C

4.4 Parâmetros analíticos verificados

4.4.1 Limite de quantificação

O Limite de Quantificação (LOQ) corresponde à menor concentração de analito que pode ser quantificada com confiança, possibilitando que os resultados da análise sejam expressos com valores significativamente diferentes de zero (Magnusson e Örnemark, 2014). Neste estudo o LOQ foi estabelecido pelo método de percepção visual, com realização de diluições seriais até ser quantificado com recuperação e precisão aceitáveis.

Segundo o manual de validação de métodos do CGCRE (Coordenação Geral De Acreditação, 2020), depois de estabelecido o valor do LOQ, devem ser realizadas ao mínimo seis replicatas nessa concentração e deve ser calculado a recuperação e o desvio padrão relativo. O desvio padrão relativo, expresso em porcentagem, é calculado com base na equação 1:

$$DPR = \frac{DP}{CMD} * 100 \quad (1)$$

Onde:

DP: desvio padrão;

CMD: concentração média determinada.

4.4.2 Limite de detecção

O Limite de Detecção (LOD) representa a menor concentração do analito que pode ser detectada sem confundir-se ao sinal analítico do instrumento (National Association Of Testing Authorities, 2018). Segundo a Orientação Sobre Validação De Métodos Analíticos do CGCRE (Coordenação Geral De Acreditação, 2020), é considerado adequado estimar o LOD por meio do Limite de Quantificação (LOQ), segundo a equação 2:

$$LOD = \frac{LOQ}{3,3} \quad (2)$$

Foram analisadas sete replicatas da concentração calculada com base no LOQ. Segundo o CGCRE, o analito deve ser detectado em todas as replicatas, caso contrário, o valor do LOD foi subestimado.

4.4.3 Faixa linear de trabalho

Faixa linear de trabalho é o intervalo de massa ou concentração em que um método fornece resultados com incertezas aceitáveis. Este parâmetro deve estabelecer o tipo de correlação entre a concentração e o sinal analito (linear, quadrática etc.) e confiar se não existem anomalias na detecção do analito na faixa definida pelo laboratório (Magnusson e Örnemark, 2014).

Para as curvas de calibração lineares, a equação da reta (3) estabelece a relação entre resposta analítica e a concentração (Coordenação Geral De Acreditação, 2020).

$$y = a + bx \quad (3)$$

Onde:

y: resposta instrumental;

x: concentração do analito;

a: coeficiente linear (interseção com o eixo y, quando $x = 0$);

b: coeficiente angular (inclinação da curva analítica).

Os coeficientes foram calculados com base nas equações (4) e (5).

$$b = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (5)$$

Onde:

x_i : valores individuais de concentração;

y_i : valores individuais de sinal instrumental;

\bar{x} : média de valores de x;

\bar{y} : média de valores de y.

Para este parâmetro, além da regressão linear de uma curva com cinco pontos, também foram calculados os resíduos (diferença entre valor calculado e valor observado de concentração) e o coeficiente de correlação linear (r) (Coordenação Geral De Acreditação, 2020). Segundo a Eurachem, a distribuição aleatória dos resíduos em torno de zero confirma a linearidade da curva de calibração (Magnusson e Örnemark, 2014).

4.4.4 Precisão

4.4.4.1 Repetibilidade

Este estudo, avalia as condições de medição em condições sem variações, as amostras devem ser preparadas pelo mesmo analista e analisadas no mesmo local, por exemplo. Para este parâmetro, foram analisadas sete replicatas de uma amostra fortificada com a concentração de um dos pontos da curva de calibração, preparadas pelo mesmo analista responsável pela calibração do equipamento. A partir dos resultados foram calculados o desvio padrão e desvio padrão relativo. Segundo o manual de validação de métodos do CGCRE, cabe ao laboratório estabelecer os critérios de aceitação para os desvios calculados (Coordenação Geral De Acreditação, 2020).

4.4.4.2 Precisão intermediária

Para o estudo deste parâmetro é necessário criar variações nas condições de análise. Assim, foram analisadas sete replicatas de uma amostra fortificada e preparada por um segundo analista. Para amostras idênticas ou padrões replicados menos de 15 vezes, a precisão intermediária é calculada pela equação (6) (Coordenação Geral De Acreditação, 2020).

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} + \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2} \quad (6)$$

Onde:

n: número de ensaios efetuados por amostra;

y_k : resultados individuais;

\bar{y} : média aritmética de cada resultado obtido.

4.4.5 Recuperação

Este parâmetro consiste na determinação da quantidade de analito que pode ser recuperado da amostra a partir de uma quantidade conhecida fortificada na matriz. Segundo o CGCRE, os limites de aceitação devem ser estabelecidos pela legislação normativa da área de aplicação do método. Sendo assim, no presente estudo foram utilizados os critérios de recuperação da 5ª edição

do Manual Métodos Analíticos do National Institute for Occupational Safety And Health (equação 7), que estabelece uma recuperação igual ou maior a 75% (National Institute for Occupational Safety And Health , 2020).

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C'}{C} \right) * 100 \quad (7)$$

Onde:

C': Massa de analito encontrada no amostrador após análise;

C: Massa de analito fortificada no amostrador.

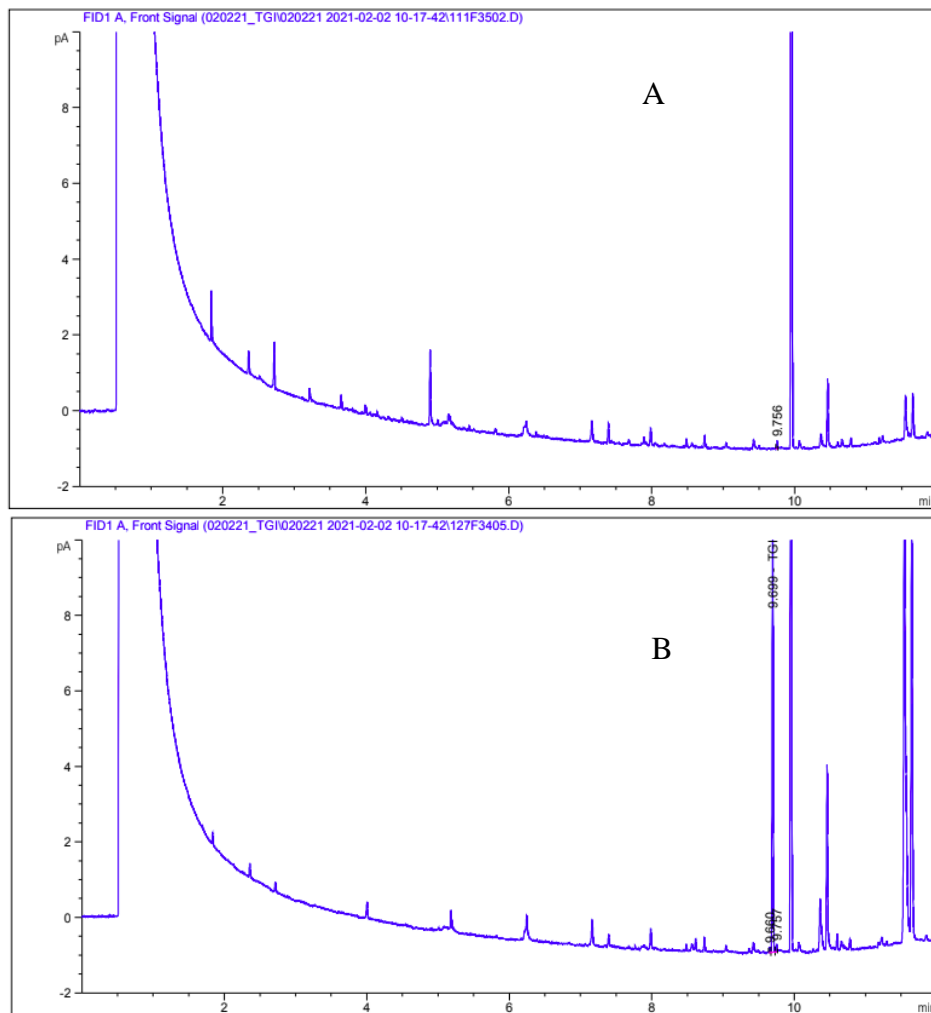
Foi impregnada uma amostra correspondente ao limite de quantificação, e mais duas amostras para cada concentrações dos níveis da curva de calibração.

5 Resultados e discussão

5.1 Limite de quantificação

A Figura 5 apresenta dois cromatogramas de uma análise por GC-FID de um branco de meio (3A) e de uma amostra fortificada (3B) nas condições cromatográficas estabelecidas na metodologia. Não foi constatada a presença de interferentes no tempo de retenção do analito de interesse.

Figura 5 Cromatogramas da análise de um branco de meio (A) e da análise de uma amostra fortificada nas condições cromatográficas estabelecidas (B)



O Limite de Quantificação (LOQ) estabelecido foi de $0,56 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Nas sete replicatas o LOQ foi detectado com valor médio de $0,70 \pm 0,04 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e coeficiente de variação de 5,7%, como pode ser visto na tabela 5.

Tabela 5 Dados obtidos para o estudo do Limite de Quantificação

Concentração teórica ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentração obtida ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
0,56	0,77
	0,73
	0,74
	0,70
	0,70
	0,67
	0,65
Média	0,71
Desvio padrão	0,04
Desvio Padrão Relativo	5,78

5.2 Limite de detecção

Com base no Limite de Quantificação estabelecido, o valor calculado para o Limite de Detecção foi de $0,19 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Nas sete replicatas analisadas essa concentração foi detectada, como por ser visto na tabela 6, logo o limite estabelecido não foi extrapolado.

Tabela 6 Dados obtidos para estudo do Limite de Detecção

Concentração teórica ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentração obtida ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
0,18	0,15
	0,20
	0,17
	0,14
	0,16
	0,19
	0,18

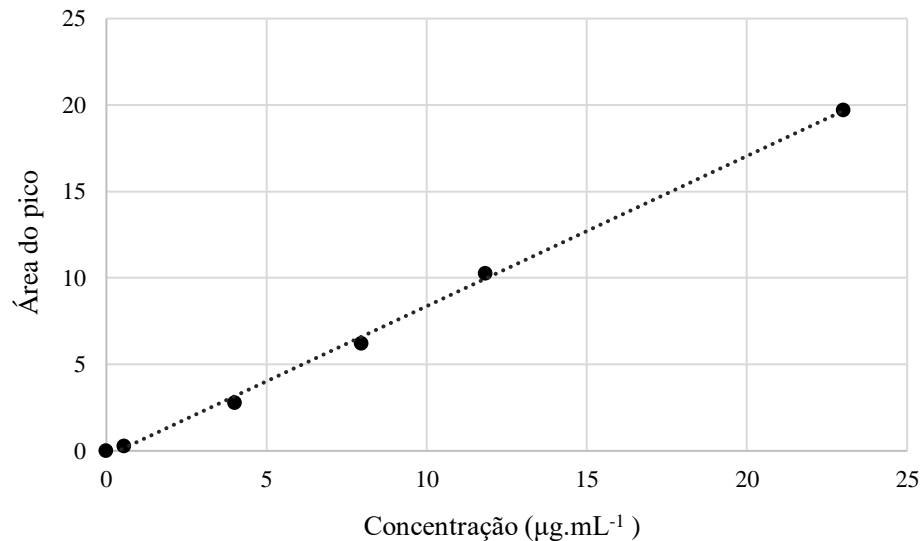
5.3 Faixa linear de trabalho

A curva de calibração construída, conforme figura 6, apresentou linearidade entre $0,56$ e $23,01 \mu\text{g.mL}^{-1}$. O coeficiente de correlação apresentou um valor de 0,998; sendo 1 correspondente

a uma correlação perfeita entre a resposta analítica e a concentração. A equação da reta obtida é apresentada na equação 8.

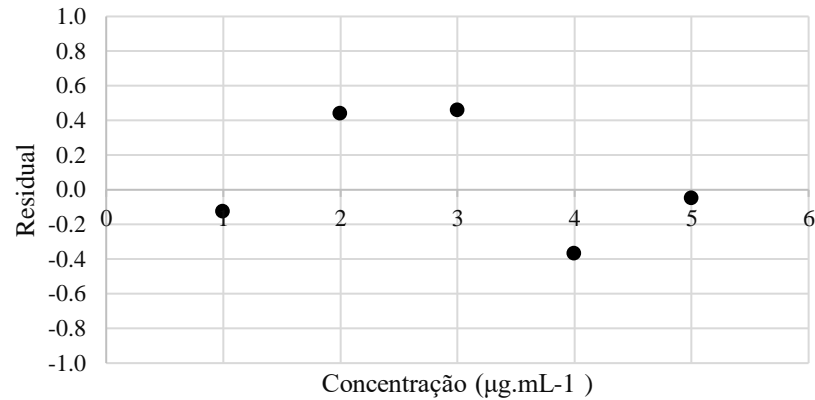
$$y = 0,8686x - 0,3174 \quad (8)$$

Figura 6 Curva de Calibração obtida para o TGI



O zero foi forçado na curva devido a análise das replicatas de branco de solvente e branco de meio não apresentarem respostas significativas no tempo de retenção do analito. Segundo o Guia de Preparação de Curvas de Calibração da *LGC Standards*, é esperado que não ocorra uma tendência na distribuição dos resíduos com relação à concentração (LGC Standards, 2003). A distribuição aleatória dos resíduos em torno de zero, vistos na figura 7, mostra que não houve prejuízo em incluir o zero na curva de calibração e reforça a linearidade da curva analisada.

Figura 7 Residual dos níveis de calibração



5.4 Precisão

5.4.1 Repetibilidade

O desvio padrão relativo, também chamado de coeficiente de variação, foi calculado em 5% para sete replicatas da mesma amostra fortificada, conforme tabela 7. Esse valor é um parâmetro mais consistente do que o desvio padrão em si e mostra que os valores das análises não estão altamente dispersos em relação a média.

Tabela 7 Dados das sete replicatas do ponto quatro da curva de calibração

Concentração teórica (µg.mL ⁻¹)	Concentração obtida (µg.mL ⁻¹)
12,20	14,65
	14,62
	15,61
	16,55
	14,56
	14,71
	15,78
Média	15,21
Desvio padrão	0,78
Desvio Padrão Relativo	5,11

5.4.2 Precisão intermediária

Para o estudo de precisão intermediária, foram analisadas sete replicatas do Limite de Quantificação Fortificado, preparadas por um analista químico, e sete replicatas da amostra

impregnada com 50% da faixa de trabalho, preparada por um segundo analista. Com base nesses dados, conforme tabelas 8 e 9, a precisão intermediária foi encontrada no valor de 7,8%.

Tabela 8 Dados das replicatas de padrão preparado pelo analista 1

Analista 1		
Padrão	Concentração teórica ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentração obtida ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
LQF	0,56	0,77
		0,73
		0,74
		0,70
		0,70
		0,67
		0,66
Média		0,71

Tabela 9 Dados das replicatas de padrão preparado pelo analista 2

Analista 2		
Padrão	Concentração teórica ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentração obtida ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
ED50%	12,20	14,65
		14,62
		15,61
		16,55
		14,56
		14,71
		15,78
Média		15,21

5.5 Recuperação

Para o estudo da recuperação, foram analisados 15 dados obtidos em diferentes concentrações dentro da faixa de trabalho. Foi encontrado um valor médio de $118 \pm 17\%$ de recuperação (tabela 10). Aplicando o Teste de Grubbs, não houve a presença de valores aberrantes dentro deste conjunto de dados para níveis de confiança de 99%. Essa recuperação encontrada está de acordo com o Manual Métodos Analíticos do NIOSH, um guia pertinente a área de Higiene Ocupacional, que estipula uma recuperação mínima de 75%.

Tabela 10 Recuperação das amostras fortificadas

Padrão	Concentração teórica ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentração obtida ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Recuperação
LQF	0,58	0,77	134
		0,73	127
		0,74	129
		0,70	121
		0,70	122
		0,67	117
		0,66	114
ED 10%	4,07	3,93	97
		3,22	79
ED25%	8,13	10,40	128
		8,41	103
ED50%	12,20	13,76	113
		13,17	108
ED100%	24,39	31,55	129
		36,17	148
Média			118
Desvio Padrão			17

6 Considerações finais

Após o desenvolvimento deste trabalho, pode-se concluir que utilizar o método OSHA 1024 para a determinação de 1,3,5-Triglicidil Isocianurato em ar demanda menos reagentes e tempo de preparo pois não há a necessidade de derivatização do analito; inclusive o tempo de preparo do meio de amostragem também diminuiu, pois os filtros não precisam ser impregnados com ácido bromídrico antes da coleta.

Além disso, existe a vantagem da troca do detector de captura de elétrons (ECD) pelo detector de ionização de chama (FID), sendo o segundo menos sensível, porém mais robusto e de manutenção mais barata e simples: o ECD emite partículas radioativas e sob hipótese alguma pode ser manipulado por qualquer analista sem treinamento e equipamentos adequados, enquanto o FID pode sofrer manutenções por qualquer analista com bons conhecimentos em cromatografia gasosa.

Por fim, o Limite de Detecção estimado foi detectado em todas as análises estudadas; o Limite de Quantificação e os estudos de repetibilidade e precisão intermediária mostraram coeficientes de variação satisfatórios (abaixo de 8%) e a recuperação atende a legislação vigente da área. Finalmente, os parâmetros estatísticos comprovam que o 1,3,5-Triglicidil Isocianurato pode ser quantificado em níveis superiores a $0,56 \pm 0,04 \mu\text{g.mL}^{-1}$ segundo a metodologia estabelecida no presente trabalho.

7 Referências

ACGIH, AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS *TLVs® and BEIs® - Threshold Limit Values and Biological Exposure*. Cincinnati, 2021. Traduzido pela Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais.

BARWICK, Vicki. **Preparation of Calibration Curves - A Guide to Best Practice**. LCG Standards, Setembro de 2003. Disponível em: <https://biosearch-cdn.azureedge.net/assetsv6/Calibration-curve-guide.pdf>. Acesso em: Setembro de 2021.

BORDIGNON-LUIZ, Marilde Terezinha *et al.* **Validação de uma metodologia analítica para determinação de cálcio em produtos cárneos**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 4, n. 28, p. 973-978, out. 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cta/a/HMCJZwdXrFC35C3Cnk5B9tc/?lang=pt>. Acesso em: janeiro de 2021.

BUSSAB, Wilton de O.; MORETTIN, Pedro A. **Estatística Básica**. 6 ed. São Paulo, 2010. 557 p.

CARDOSO, Maria Helena Wohlers Morelli *et al.* **Validação de método para determinação de resíduos de agrotóxicos em tomate: uma experiência laboratorial**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 30, p. 63-72, mai. 2010. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cta/a/mVKPJ9fwzTfyPctP39XkfrD/?lang=pt>. Acesso em: janeiro de 2021.

CCNH, CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E HUMANAS. **Orientações gerais sobre o Trabalho de Conclusão de Curso do Bacharelado em Química**. Universidade Federal do ABC, Coordenação do Bacharelado em Química, Santo André, 2019. Disponível em: http://ccnh.ufabc.edu.br/arquivos/CENTRAL/4.Ensino/1.Graduacao/4.BacQuimica/Orientacoes_para_TCC_v.23.08.19.pdf. Acesso em: janeiro de 2021

CGCRE, COORDENAÇÃO GERAL DE ACREDITAÇÃO. **Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos - Documento de caráter orientativo**. Brasil, 9 ed. Junho de 2020. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_05.pdf. Acesso em: maio de 2021.

COLLINS, Carol H *et al.* **Fundamentos de cromatografia**. Campinas, 2006. 453 p.

GONZÁLEZ, A. Gustavo; HERRADOR, M. Ángeles. **A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles**. *Trends In Analytical Chemistry*, Sevilha, v. 3, n. 26, p. 227-238, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165993607000118>. Acesso em: janeiro de 2021.

HSE, HEALTH AND SAFETY LABORATORY. **Triglycidyl isocyanurate (and coating powders containing triglycidyl isocyanurate) in air**. *Methods for the Determination of*

Hazardous Substances, Reino Unido, Março de 2015. Disponível em: <https://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs85-2.pdf>. Acesso em: Setembro de 2021.

KRUG, Francisco José; ROCHA, Fábio Rodrigo Piovezani (org.). **Métodos de Preparo de Amostras Para Análise Elementar**. 2. ed. São Paulo: SBQ, 2019. 590 p.

MAGNUSSON, B.; Örnemark, U. (ed.). **Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods**: a laboratory guide to method validation and related topics. 2. ed. Eurachem, 2014. 62 p. Disponível em: <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/mv>. Acesso em: janeiro de 2021.

NATA, NATIONAL ASSOCIATION OF TESTING AUTHORITIES. **General Accreditation Guidance - Validation and verification of quantitative and qualitative test methods**. Austrália, Janeiro de 2018. Disponível em: <https://nata.com.au/files/2021/05/Validation-and-Verification-of-Quantitative-and-Qualitative-Test-Methods.pdf>. Acesso em: maio de 2021.

NIOSH, NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. **Manual of Analytical Methods**. Estados Unidos da América, Fevereiro de 2020, 5 ed. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/nmam/default.html>. Acesso em: maio de 2021.

OSHA, OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION. **Validation Guidelines for Air Sampling Methods Utilizing Chromatographic Analysis**. Salt Lake, Maio de 2010, 3 ed. Disponível em: <https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/chromguide.pdf>. Acesso em: maio de 2021.

OSHA, OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION. **OSHA 1024: 1,3,5-Triglycidyl-s-triazinetriene**. 1 ed. Salt Lake, junho de 2020. 15 p. Disponível em: <https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/OSHA%201024.pdf>. Acesso em: fevereiro de 2021

OSHA, OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION. **OSHA PV 2055: 1,3,5-Triglycidyl Isocyanurate**. Salt Lake, junho de 1988. 9 p. Disponível em: <http://niosh.dnaci.com/nioshdb/oshameth/2055/2055.html>. Acesso em: fevereiro de 2021.

PCI, POWDER COATING INSTITUTE. **A Consumer's Guide to TGIC in Powder Coatings**. Estados Unidos da América, 2016. Disponível em: https://www.powdercoating.org/page/EnviroImpact?&hhsearchterms=%22guide+and+tgic%22&#rescol_3566682. Acesso em: março 2021.

SASTRE, Joaquín *et al.* **Occupational asthma caused by triglycidyl isocyanurate**. International Archives of Occupational and Environmental Health, [S.L.], v. 84, n. 5, p. 547-549, 18 ago. 2010. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/9179424/>. Acesso em: março de 2021.

WHITE, John. **Determination of Triglycidyl Isocyanurate from Powder Coatings in Occupational Hygiene Samples by Gas Chromatography with Mass Spectrometric**

Detection. The Annals of Occupational Hygiene, [S.L.], v. 48, n. 6, p. 555-563, 3 ago. 2004. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15292038/>. Acesso em: março de 2021.

WILLCOCKS, D. *et al.* **Triglycidyl Isocyanurate.** World Health Organization, Geneva, 1998. 25 p. Disponível em: <http://niosh.dnaci.h.com/nioshdb/oshameth/2055/2055.html>. Acesso em: fevereiro de 2021.

ZHAO, Zhen *et al.* **Microencapsulation of triglycidyl isocyanurate by solvent evaporation method for UV and thermal dual-cured coatings.** Journal Of Applied Polymer Science, [S.L.], v. 131, n. 21, p. 1-7, 13 jun. 2014. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.41008>. Acesso em: março de 2021.