

III SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL  
(SILUBESA)

QUALIDADE DA ÁGUA

APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA IÔNICA NO CONTROLE DA QUALIDADE DAS ÁGUAS

A. COSTA DUARTE e F. LEMOS AMADO

Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3800 Aveiro

E. FERREIRA SILVA e E. CARDOSO FONSECA

Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3800 Aveiro

**RESUMO-** Os sistemas de separação por cromatografia de troca iónica com detecção por condutividade, têm sido propostos recentemente como alternativas às técnicas clássicas, na determinação de espécies iónicas em soluções aquosas.

Este trabalho apresenta o desenvolvimento duma metodologia analítica conducente à optimização da técnica, para determinação de alguns aniões e catiões com interesse no controle da qualidade das águas. Como exemplo, apresentam-se os resultados obtidos em amostras de água colhidas no aquífero superficial da zona industrial de Estarreja ( Norte de Aveiro ).

**ABSTRACT-** Ion Chromatography, has been frequently suggested as an alternative to classical analytical methods for ion analysis in water samples.

This work presents the analytical methodology developed for the determination of anions and cations, with significance in water quality control. The results obtained for some water samples collected from wells sited within the industrial park area of Estarreja, are also presented.

## 1. INTRODUÇÃO

A determinação de várias espécies iónicas em soluções aquosas, continua a ser realizada a partir de técnicas de análise convencional tais como titulação, gravimetria, turbidimetria e espectrofotometria UV/VIS. Estas técnicas são de difícil automação e têm limites de detecção nem sempre satisfatórios.

SMALL et al (1975), sugeriram um novo método de análise instrumental, a Cromatografia Iónica ( IC-"Ion Chromatography" ou HPIC-"High Performance Ion Chromatography" ), para determinação de aniões e catiões em solução aquosa, utilizando um detector de condutividade e uma combinação de resinas de troca iónica, em que se separavam os iões de interesse e se neutralizava a condutividade do eluente, num processo *semi automático*.

Passado pouco mais de uma década após o aparecimento da técnica, esta tornou-se primeira escolha na análise de aniões, desempenhando actualmente um papel cada vez mais relevante na análise de catiões. Um dos factores que mais contribuiu para o crescente sucesso foi a introdução em 1981 por STEVENS et al , de um novo processo de atenuação da condutividade do eluente ( condutividade de fundo ) utilizando supressores de membrana, eliminando assim a necessidade de colunas supressoras com a inconveniente regeneração periódica das resinas. Este tipo de supressor tem sido objecto de continuo desenvolvimento, permitindo actualmente uma maior facilidade de utilização de electrólitos fortes como eluentes. Os materiais recentemente investigados para este tipo de instrumentação, permitem a regeneração de 83 % de uma solução 0.2 mol/dm<sup>3</sup> em NaOH (GUPTA and DASGUPTA, (1986)). No entanto, o recurso a outro tipo de colunas e eluentes tem sido comercialmente proposto como alternativa ao uso de supressores.

Um outro domínio de investigação tem sido a aplicação de detectores tais como UV/VIS (VONK,1984;SHINTANY,1985), fluorescência (KARCHER and KRULL,1987), detecção amperométrica (DIONEX,1987), espectrofotometria atómica (COLVOS et al,1981;NAKATA et al,1985) e índice de refração (VONK,1984), que ampliam a possibilidade de utilização do método a áreas de estudo até aqui inacessíveis.

Esta técnica é aceite e aconselhada como método padrão por organismos internacionais designadamente pela ASTM ( American Society for Testing and Materials-D4327-84) e EPA ( Environmental Protection Agency - 600/4-84-017), para determinação dos aniões F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Algumas das características que contribuíram para essa rápida aceitação, principalmente no domínio do controle da qualidade de águas naturais, são:

- a amostra é apenas sujeita a filtração
- a possibilidade de determinação de vários iões numa simples injeção
- possuir carácter quantitativo e qualitativo
- larga gama de detecção ( ng dm<sup>-3</sup> a centenas de µg dm<sup>-3</sup>)

Neste trabalho são apresentadas as condições de aplicação da cromatografia iónica à análise de águas provenientes de um aquífero superficial, sujeito à influência de efluentes industriais, em que

coexistem águas com índices de contaminação relativamente elevados e outras em que esse efeito é muito diluído ou mesmo inexistente.

## 2. INSTRUMENTAÇÃO E PROCEDIMENTO

Nos quadros I, II, III, apresentam-se o sistema cromatográfico e as condições experimentais usadas nas determinações analíticas de aniões e catiões :

Quadro I - Constituição do sistema cromatográfico

CROMATÓGRAFO DIONEX / MODELO 4000 i			
DETECTOR - Condutividade			
INTEGRADOR - Spectra Physics SP 4290			
		- Velocidade do papel	1,0 cm min <sup>-1</sup>
		- Atenuação	1024
ANIÕES :			
PRÉ COLUNA	- HPIC-AG4A	P/N 037042	4 mm x 50 mm
COLUNA	- HPIC-AS4A	P/N 037041	4 mm x 250 mm
SUPRESSOR - AMMS (Anion Micromembrane Suppressor )			
CATIÕES :			
PRÉ COLUNA	- HPIC-6C3	P/N 037025	4 mm x 50 mm
COLUNA	- HPIC-CS3	P/N 037024	4 mm x 250 mm
SUPRESSOR - CMMS (Cation Micromembrane Suppressor )			

Quadro II - Condições experimentais para análise de aniões

ELUENTE - 50 % de NaHCO <sub>3</sub> 17 mmol dm <sup>-3</sup> / Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 18 mmol dm <sup>-3</sup> e 50 % de H <sub>2</sub> O	
FLUXO - 2 ml min <sup>-1</sup>	
REGENERADOR - H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 mmol dm <sup>-3</sup>	
FLUXO - 3 ml min <sup>-1</sup>	

### Quadro III- Condições experimentais para análise de cátions

I- <u>Cátions monovalentes e bivalentes</u>
ELUENTE 1 - HCL 25 mmol dm <sup>-3</sup> / DAP-HCl 8 mmol dm <sup>-3</sup>
FLUXO - 1 ml min <sup>-1</sup>
REGENERADOR - KOH 80 mmol dm <sup>-3</sup>
FLUXO - 3,5 ml min <sup>-1</sup>
II- <u>Cátions monovalentes</u>
ELUENTE 2 - HCl 25 mmol dm <sup>-3</sup> / DAP-HCl 0,25 mmol dm <sup>-3</sup>
FLUXO - 1 ml min <sup>-1</sup>
REGENERADOR - KOH 80 mmol dm <sup>-3</sup>
FLUXO - 3,5 ml min <sup>-1</sup>

A recolha das amostras de águas em poços, foi efectuada a 1.5 m abaixo do nível superficial da água e à distância mínima de 1 m da parede dos poços, com a finalidade de se evitarem possíveis contaminações e de realizar uma amostragem homogénea. Utilizaram-se para isso recipientes de polietileno de capacidade aproximada de 1 dm<sup>3</sup>, previamente passados com HNO<sub>3</sub> 4 M, com água destilada e três vezes com a água a analisar, sendo transportados para o laboratório em caixas térmicas a temperatura inferior a 4º C.

Filtraram-se volumes de cerca de 10 ml de cada amostra por filtros Sartorius de poro 0.22 µm, realizando-se as respectivas análises em períodos inferiores a 24 horas após a colheita.

Todos os reagentes utilizados foram de qualidade analítica.

Na preparação de soluções padrão, foram utilizados sais sódicos (para os aniões), soluções padrão comerciais de espectrofotometria de absorção atómica (para os cátions), e água com características do tipo II segundo ASTM ( D 1193/77/83 ).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 ANIÕES

#### 3.1.1 Análise quantitativa

Para efectuar a separação e determinação de seis aniões, utilizou-se como eluente uma solução de NaHCO<sub>3</sub> 17 mmol dm<sup>-3</sup> / Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 18 mmol dm<sup>-3</sup>, o que permitiu realizar a análise num período de tempo inferior a 7 minutos. Da observação da figura 1, obtida a partir de padrões compostos

pode-se verificar uma boa resolução para os iões indicados. No entanto, dado que nas amostras naturais existem concentrações que mascaram a existência de possíveis aniões, para a obtenção de uma boa resolução foi necessário sacrificar o tempo de análise, diminuindo para o efeito a concentração do eluente para cerca de 50 % (Quadro II). Os resultados apresentados na figura 2 são testemunho desta metodologia.

Saliente-se que no decorrer deste estudo, um volume de injeção de 10  $\mu\text{l}$  mostrou ser o mais aconselhável, que, conjugado com a variação de sensibilidade do detector, diminuiu o tratamento para 93 % das amostras, a simples filtração sem necessidade de diluição.

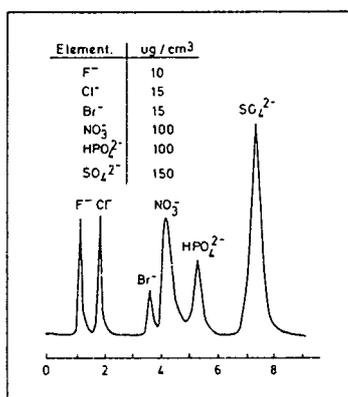


Figura 1 - Cromatograma de um padrão composto usando como eluente  $\text{NaHCO}_3$  17  $\text{mmol dm}^{-3}$  /  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  18  $\text{mmol dm}^{-3}$

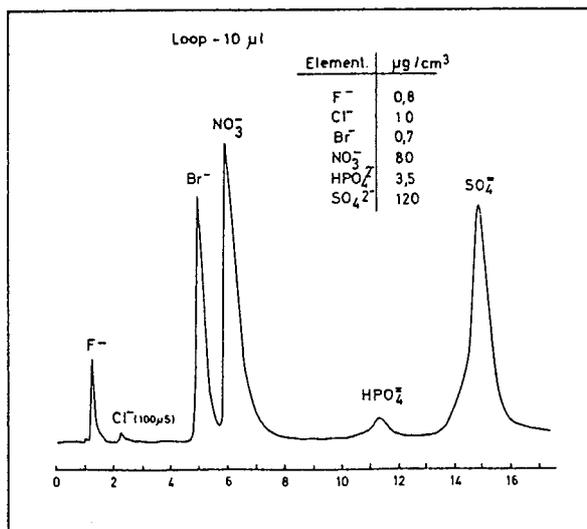


Figura 2 - Cromatograma de um padrão composto usando eluente 50 % de  $\text{NaHCO}_3$  17  $\text{mmol dm}^{-3}$  /  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  18  $\text{mmol dm}^{-3}$  50 % de  $\text{H}_2\text{O}$

Na prossecução do estudo, construíram-se curvas de calibração (ALTURA DE PICO vs TEORES) para cada um dos elementos a analisar, a partir de 6 padrões compostos.

No Quadro IV são apresentados os coeficientes de correlação e outras características de calibração, que comprovam um bom ajustamento da recta aos pontos experimentais.

Quadro IV - Parâmetros das curvas de calibração  
(ALTURA DE PICO versus TEORES)

	Fluoretos	Cloratos	Bromatos	Nitratos	Fosfatos	Sulfatos
Sensibilidade $\mu\text{S}$	10	100	10	10	10	10
Gama padrões $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	0.2-1.0	50-200	0.3-1.0	10-80	0.5-5.0	15-120
Coefic. de Correlação	0.9992	0.9993	0.9990	0.9993	0.9970	0.9985
Derlive	47607.88	5330.14	11074.68	9903.49	2963.56	7626.08
Desv padrão do declive	1031.69	189.096	349.54	367.84	124.16	295.29
Ordenada na origem	16015.41	4407.63	145.08	176307.94	1736.45	122257.53
Desv padrão ord. origem	684.34	25015	236.42	120147.52	376.60	122415.63

Em face dos resultados obtidos, efectuou-se a determinação dos teores dos vários iões em amostras de água do aquífero superficial de Estarreja, apresentando-se para o efeito os cromatogramas e respectivos teores.

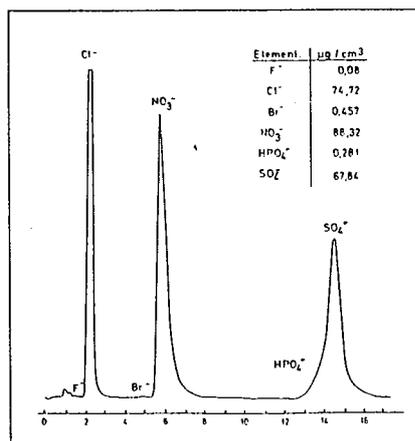
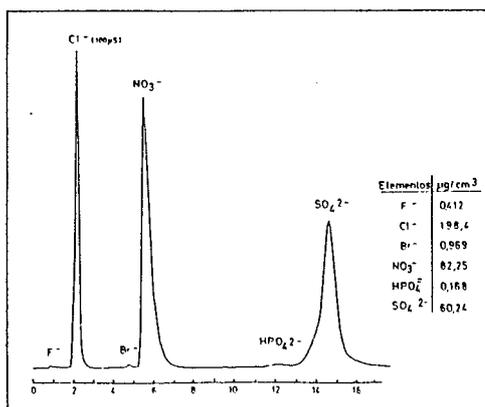


Figura 3 -Cromatogramas de águas do aquífero superficial de Estarreja

A simples comparação dos cromatogramas apresentados, mostra que se podem determinar quantidades do mesmo elemento numa gama alargada de valores e que entre aniões de espécies distintas, é possível determinar e quantificar concentrações diferentes (centenas de  $\text{ng cm}^{-3}$  a dezenas de  $\mu\text{g cm}^{-3}$ ) num mesmo cromatograma.

### 3.1.2 Análise qualitativa

A figura 4 apresenta um cromatograma de um padrão de aniões cujas quantidades são da ordem dos  $\text{pg cm}^{-3}$ , sem pré concentração, utilizando um volume de injeção de 200  $\mu\text{l}$ .

Este tipo de análise embora com pouca fiabilidade em termos quantitativos, pode ser muito útil para estudos prévios em termos qualitativos.

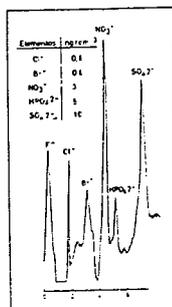


Figura 4 - Análise qualitativa de aniões

Assim da observação da figura 4, verifica-se que a metodologia empregue é capaz de efectuar uma separação razoável dentro dos limites existentes na zona em estudo.

### 3.2 CATIONES

Foi efectuada a separação simultânea, em menos de 30 minutos, de cationes monovalentes e bivalentes (fig 5), em condições isocráticas (Quadro III) .

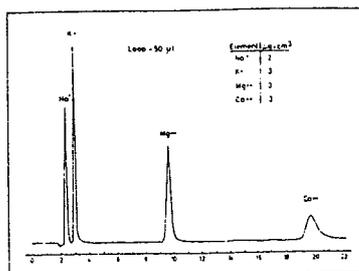


Figura 5 - Separação simultânea de cationes monovalentes e bivalentes

A análise da figura 5 indica-nos uma boa separação dos iões  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ , pela ordem indicada, verificando-se contudo um tempo de análise elevado, em relação a outras técnicas analíticas nomeadamente a espectrofotometria atómica.

Usando um padrão composto de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  nas condições referidas no Quadro III, testou-se a capacidade de separação da coluna conseguindo-se uma boa resolução em menos de 7 minutos, como se poderá comprovar pela fig 6..

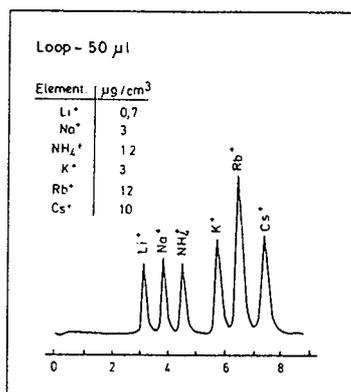


Figura 6 - Separação de catiões monovalentes

#### 4. CONCLUSÕES

O estudo da aplicação da cromatografia iónica em águas de aquíferos superficiais, demonstrou que para a análise de catiões, o método é sensível, versátil, mas lento em comparação com os métodos normalmente utilizados.

Na análise dos aniões, além da versatilidade e sensibilidade é importante referir a rapidez de execução, bem como a possibilidade de determinação simultânea ( quantitativa e qualitativa ) de vários aniões numa mesma solução, o que não é obtido utilizando técnicas clássicas.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Agradece-se à Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica (JNICT) o subsídio concedido ao abrigo do Programa de Infraestruturas em Ciência e Tecnologia que permitiu apoiar a aquisição do equipamento utilizado neste trabalho.

## 6. REFERÊNCIAS

- ASTM (1984), *American Society for Testing and Materials*, Annual Book of ASTM Standards, *Water Environmental Technology*, Volume 11.01.
- COLVOS, G; HESTER, N.H; RICCI, G.A and SHEPARD, L.S (1981), *Ion Chromatography with Atomic Absorption Spectrometric Detection for Determination of Organic and Inorganic Arsenic Species*, *Anal. Chem.*, 53(4), 610-613.
- DIONEX CORP.(1987), *Technical Note(TN20) Carbohydrate Determination by Anion Exchange with Pulsed Amperometric Detection*.
- EPA, *Environmental Protection Agency* (1984), *Test Method , The Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography , Method 300.0*.
- GUPTA, S and DASGUPTA, P.K (1986), *Advances in Membrane Suppressor for Ion Chromatography*, *Journal of Chromatographic Science*, 26, 34-38.
- NAKATA, F; HARA, S; MATSUO, H; KUMAMARU, T; MATSUSHITA, S (1985), *Fractional Determination of Chromium (III) and Chromium (VI), via Ion Chromatography with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Detection*, *Anal. Sci.*, 1(2), 157-160.
- KARCHER, B.D and KRULL, I.S (1987), *Fluorescence Detection of Metal Ions Separated on a Silica-Based HPLC Reversed-Phase Support*, *J. Chromatogr. Sci.*, 25(10), 472,478.
- SMALL, H; STEVENS, T.S and BAUMAN, W.C. (1975), *Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection*, *Anal. Chem.*, 47, 1801-1809.
- SHINTANI, H (1985), *Improvement of Chromatography with Ultraviolet Photometric Detection and Comparison with Conductivity Detection for the Determination of Serum Cations*, *Journal of Chromatography*, 341, 53-63.
- STEVENS, T.S, DAVIS, J.C. and SMALL, H (1981), *Hollow Fiber Ion Exchange Suppressor for Ion Chromatography*, *Anal. Chem.*, 53, 1488.
- VONK, N (1984), *Ion Chromatography with a High-Capacity Ion-Exchanger and Refractive Index, Ultraviolet and Conductivity Detection Systems*, *European Spectroscopy News*, 53, 25-27.