

ATENÇÃO

O ORIGINAL DESTE ÍTEM NÃO FORNECE CONDIÇÕES
PARA OBTER UMA CÓPIA DIGITALIZADA COM
MELHOR QUALIDADE



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CROMATOGRAFIA DE ÍONS APLICADA NA ESPECIAÇÃO
DE CRÔMIO HEXAVALENTE EM AMOSTRAS DE
INTERESSE AMBIENTAL

MARIA NOGUEIRA MARQUES

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Aplicações.

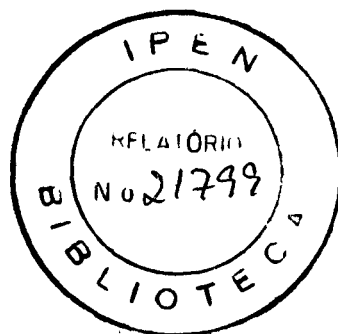
Orientadora:
Dra. Maria Aparecida Faustino Pires

São Paulo
1999

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**CROMATOGRAFIA DE ÍONS APLICADA NA ESPECIAÇÃO DE
CRÔMIO HEXAVALENTE EM AMOSTRAS DE INTERESSE
AMBIENTAL**

MARIA NOGUEIRA MARQUES



**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Tecnologia de Materiais
Nucleares.**

**Orientador:
Dr^a. Maria Aparecida Faustino Pires**

SÃO PAULO

1999

*À Deus e aos meus pais, que sempre
estiveram comigo durante a
realização deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares.

À Dra. Maria Aparecida Faustino Pires, pela orientação atenta, pelo incentivo, compreensão e amizade ao longo de todo o trabalho.

À Dra. Elizabeth Sonoda Keiko Dantas, pelo apoio e suporte técnico, horas de discussão e amizade.

Aos membros da Divisão de Caracterização de Materiais, em especial as equipes do Laboratório Instrumental e Laboratório Analítico, por toda a ajuda durante as mais diversas fases deste trabalho e principalmente pela grande amizade.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro recebido durante este trabalho.

À minha mãe, Nair Nogueira Marques, pelo incentivo, apoio e compreensão.

Aos meus amigos e familiares que direta ou indiretamente muito colaboraram para a realização deste trabalho.

CROMATOGRAFIA DE ÍONS APLICADA NA ESPECIAÇÃO DE CRÔMIO HEXAVALENTE EM AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL

Maria Nogueira Marques

RESUMO

Estudou-se a aplicação da cromatografia de íons (IC), com detecção condutimétrica, como técnica analítica para a especiação de crômio hexavalente em amostras ambientais.

Foram estudados e comparados diferentes sistemas supressores químicos utilizados em cromatografia de íons.

Estudou-se a variação do tempo de retenção da espécie de interesse em função da concentração do eluente carbonato e bicarbonato de sódio e da concentração de p-cianofenol.

Avaliou-se também o desempenho da separação frente a diversos interferentes com comportamento aniônico semelhante ao do íon cromato, como os oxiânions tungstato e molibdato e as espécies fluoreto, cloreto, nitrato e sulfato.

Para a eluição do Cr VI usou-se como agente complexante o p-cianofenol no eluente. Realizaram-se diversos experimentos nos quais a variável operacional foi a composição do eluente. Discute-se a otimização da separação analítica por meio dos diagramas do tipo janela, assim como também a linearidade e a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

Estabeleceram-se as condições mais favoráveis para a determinação do Cr VI em termos de concentração de interferentes e concentração de eluente.

As características analíticas encontradas para a determinação do Cr VI,

trabalhando-se com 2,8mM NaHCO₃ / 2,2 mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol, foram: fluxo do eluente de 1,50mL.min⁻¹, limite de detecção de 0,014 mg.L⁻¹, de determinação 0,033mg.L⁻¹, precisão para 0,05mg.L⁻¹ de 14,7% e para 1,0mg.L⁻¹ de 2,4%, coeficiente de correlação de regressão linear de 0,999.

A presença de crômio III não interfere na determinação do crômio VI. Altas concentrações do cloreto, fluoreto, nitrato e sulfato (> 400mg.L⁻¹) causam significativa interferência na determinação do Cr VI.

O tempo de retenção obtido para o CrO₄²⁻ foi 6:50 minutos, não apresentando interferência das espécies WO₄²⁻ e MoO₄²⁻ cujo os tempos de retenção foram 4:10 e 4:40 minutos, respectivamente.

O estudo foi aplicado na determinação de crômio VI em amostras simuladas, efluentes galvânicos e amostras de água deionizada, água de abastecimento e água de rio, com bons resultados.

Como técnica comparativa, estudou-se também a determinação do Cr VI por espectrofotometria de absorção molecular associada a cromatografia de troca iônica. Propõe-se, também, um método rápido para a determinação de Cr VI em matriz de urânio.

THE ION CHROMATOGRAPHY METHOD APPLIED TO HEXAVALENT CHROMIUM SPECIATION FROM ENVIRONMENTAL SAMPLES

Maria Nogueira Marques

ABSTRACT

The present work concerns to ion chromatography (IC) with conductometric detection as analytical technique for speciation of dissolved hexavalent chromium in natural waters.

Different chemical suppressors systems used in ion chromatography were studied and compared.

The variation of the retention time of the interesting species was studied in function of the sodium carbonate and bicarbonate and p-cyanophenol concentration.

The performance of separation in relation to interfering elements were evaluated. The elements considered as interfering were those which present similar behavior for specie chromate ion as oxianions tungstate and molybdate and common anions fluoride, chloride, nitrate and sulphate species.

The p-cyanophenol was used as complexing agent in eluent for the element studied. The optimization of the analytical separation was studied by means of the window diagrams. The linearity as well as the reproducibility of results are discussed. The more favourable conditions to the Cr VI determination were established in terms of the interferent concentration and eluent concentration.

The analytical characteristics evaluated, with 2.8mM NaHCO₃/2.2mM Na₂CO₃/100mg.L⁻¹ p-cyanophenol as eluent, showed: a flow rate 1,50mL.min⁻¹, detection limit 0.014mg.L⁻¹, quantification limit 0.033mg.L⁻¹, precision 14,7% for 0.05 mg.L⁻¹ and precision 2,4% for 1,0mg.L⁻¹, correlation coefficient of linear regression 0,999.

Relatively high concentration of Cr III does not interfere in the determination of hexavalent chromium. Fluoride, chloride, nitrate and sulphate ($>400\text{mg.L}^{-1}$) concentration cause a significant interference in the Cr VI determination.

Elution of peak for the species tungstate, molybdate and chromate occurs at 4:10; 4:40 and 6:50 minute, respectively,

The analytical method was applied to the determination of Cr VI in galvanic effluent, deionized water and natural waters, as well as in simulate samples.

Molecular absorption spectrophotometry associated at ion exchange chromatography also was studied as comparative technique for Cr VI determination. A fast method for determining Cr VI in uranium matrix is also proposed.

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	iii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.2. Objetivos.....	4
2. CRÔMIO – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	6
2.1. Toxicidade.....	8
2.2. Distribuição relativa das espécies de cromo nos solos, águas, efluentes e sedimentos.....	10
2.3. Métodos analíticos e especiação.....	13
2.3.1. Determinação de cromo em amostras ambientais.....	14
2.3.2. Cromatografia de íons.....	17
2.3.3. Espectrometria de absorção atômica.....	20
2.3.4. Espectrometria de absorção molecular.....	22
3. PRINCÍPIOS BÁSICOS DA CROMATOLOGRAFIA DE ÍONS.....	25
3.1. Introdução.....	25
3.2. Parâmetros cromatográficos.....	26
3.2.1. Parâmetros para a avaliação da separação.....	28
3.3. Cromatografia de íons.....	30
3.4. Fase estacionária.....	32
3.5. Sistema supressor.....	35
3.6. Coluna DIONEX – AS5.....	38
3.7. Determinação do cromo por cromatografia de íons.....	38
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	40
4.1. Equipamentos.....	41
4.2. Materiais e reagentes.....	41
4.3. Padrões e soluções.....	42

4.3.1.	Preparo das soluções – estoque e padrões.....	43
4.3.2.	Preparo dos eluentes.....	44
4.3.3.	Observações e cuidados especiais.....	46
4.4.	Estudos de especiação do crômio VI utilizando cromatografia de íons com detecção condutimétrica.....	46
4.4.1.	Estudo do tempo de retenção e altura do pico.....	47
4.4.2.	Linearidade de resposta do sistema.....	48
5.	SISTEMAS SUPRESSORES ALTERNATIVOS E ESTUDOS DOS INTERFERENTES.....	53
5.1.	Sistemas supressores alternativos.....	53
5.1.1.	Coluna de troca iônica com resina Dowex 50W – X12.....	53
5.1.2.	Sistema supressor auto-regenerante com membrana semi-permeável.....	58
5.2.	Substituição do equipamento.....	66
5.3.	Efeito da variação dos parâmetros na determinação do crômio VI	67
5.3.1.	Avaliação do comportamento do crômio III na determinação do crômio VI.....	69
5.4.	Estudo de interferentes.....	70
5.4.1.	Interferência dos ânions F^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} em várias concentrações	71
5.4.2.	Interferência dos ânions MoO_4^{2-} e WO_4^{2-}	75
6.	DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CRÔMIO VI UTILIZANDO PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR TROCA IÔNICA.....	83
6.1.	Linearidade da curva analítica.....	84
6.2.	Influência do pH na determinação de crômio por espectrometria de absorção molecular.....	85
6.3.	Interferência do crômio III na determinação do crômio VI com difenilcarbazida.....	87
6.4.	Estudo da pré-concentração do crômio VI utilizando resina de troca iônica.....	88
6.4.1.	Preparação da coluna.....	90

6.4.2. Estudos de retenção e eluição do crômio VI.....	90
6.4.3. Reprodutibilidade.....	91
7. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	94
7.1. Estudo da otimização da separação do CrO_4^{2-} do MoO_4^{2-} e do WO_4^{2-}	94
7.2. Interferentes.....	96
7.3. Comparação entre os sistemas de supressão.....	97
7.4. Linearidade, precisão, exatidão e respectivos limites de determinação e detecção.....	98
7.5. Comparação entre cromatografia de íons e espectrofotometria de absorção molecular.....	101
8. APLICAÇÕES DA METODOLOGIA.....	103
8.1. Aplicação da cromatografia de íons para determinação do Cr VI em amostras ambientais e efluentes industriais.....	103
8.1.1. Águas superficiais.....	104
8.1.2. Efluente galvânico.....	105
8.2. Determinação espectrofotométrica de crômio em compostos de urânio utilizando pré-separação da matriz por troca iônica.....	107
8.2.1. Interferência do urânio no espectro de absorção do complexo crômio-difenilcarbazida.....	110
8.2.2. Separação química da matriz utilizando troca iônica.....	112
8.2.3. Discussões e conclusões.....	113
9. COMENTÁRIOS FINAIS.....	115
9.1. Vantagens da cromatografia de íons.....	118
9.2. Sugestões para atividades futuras.....	118
APÊNDICE 1 – Normas ambientais vigentes no Brasil.....	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	130

ÍNDICE FIGURAS

<i>FIGURA 2.1.</i>	Distribuição relativa das espécies de Cr VI em água.....	11
<i>FIGURA 3.1.</i>	Métodos cromatográficos.....	27
<i>FIGURA 3.2</i>	Representação esquemática de um cromatograma.....	28
<i>FIGURA 3.3.</i>	Fluxograma da configuração da técnica de cromatografia de íons com supressor de condutividade.....	33
<i>FIGURA 3.4.</i>	Estrutura de uma resina aniônica com partícula de látex.....	34
<i>FIGURA 3.5.</i>	Estrutura de uma resina de troca catiônica de superfície sulfonada.....	35
<i>FIGURA 3.6.</i>	Supressão auto-regenerante com membrana semi-permeável.....	36
<i>FIGURA 3.7.</i>	Diagrama de um sistema cromatográfico utilizando o sistema de supressão auto-regenerante com controlador..	37
<i>FIGURA 4.1.</i>	a) Cromatograma de uma amostra de água deionizada b) Cromatograma do cromato (concentração 2mg.L ⁻¹)	48
<i>FIGURA 4.2.</i>	Curva analítica do crômio VI . Faixa de concentração 0,02 – 0,20 mg. L ⁻¹	50
<i>FIGURA 4.3.</i>	Curva analítica do crômio VI. Faixa de concentração 0,20 – 8,00 mg. L ⁻¹	51
<i>FIGURA 4.4</i>	Curva analítica do crômio VI. Faixa de concentração 8,00 – 20,00 mg. L ⁻¹	52
<i>FIGURA 5.1.</i>	Cromatograma de separação dos ânions F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ e SO ₄ ²⁻ , utilizando como sistema supressor uma coluna contendo resina Dowex 50W – X12.....	55
<i>FIGURA 5.2.</i>	a) Curva analítica do íon fluoreto, utilizando como sistema supressor uma coluna contendo resina Dowex 50W – X12..	56
<i>FIGURA 5.2.</i>	b) Curva analítica do íon cloreto, utilizando como sistema supressor uma coluna contendo resina Dowex 50W – X12..	56

<i>FIGURA 5.2.</i>	c) Curva analítica do íon nitrato, utilizando como sistema supressor uma coluna contendo resina Dowex 50W – X12..	57
<i>FIGURA 5.2.</i>	d) Curva analítica do íon fluoreto, utilizando como sistema supressor uma coluna contendo resina Dowex 50W – X12..	57
<i>FIGURA 5.3.</i>	Cromatograma de separação dos ânions F^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} , utilizando o sistema supressor auto-regenerante.....	59
<i>FIGURA 5.4.</i>	Curva analítica do íon sulfato, utilizando o sistema supressor auto-regenerante.....	60
<i>FIGURA 5.5.</i>	Curva analítica do Cr VI, faixa de concentração de 0,20 – 1,00 $mg.L^{-1}$, utilizando o sistema supressor auto-regenerante.....	61
<i>FIGURA 5.6.</i>	Curva analítica do Cr VI, faixa de concentração de 0,02 – 0,10 $mg.L^{-1}$, utilizando o sistema supressor auto-regenerante.....	62
<i>FIGURA 5.7.</i>	Cromatograma de 0,02 $mg.L^{-1}$	65
<i>FIGURA 5.8.</i>	Curva analítica do Cr VI, faixa de concentração de 0,10 – 1,00 $mg.L^{-1}$, utilizando o sistema supressor auto-regenerante.....	66
<i>FIGURA 5.9.</i>	Variação do tempo de retenção do Cr VI em função da concentração de p-cianofenol.....	68
<i>FIGURA 5.10.</i>	Variação do tempo de retenção do Cr VI em função da concentração do bicarbonato de sódio.....	69
<i>FIGURA 5.11.</i>	Cromatograma de 1,0 $mg Cr VI.L^{-1}$ com 1,2 $mg F^- .L^{-1}$, 1,6 $mg Cl^- .L^{-1}$, 12,0 $mg NO_3^- .L^{-1}$ 20,0 $mg SO_4^{2-} .L^{-1}$	73
<i>FIGURA 5.12.</i>	Cromatograma de 1,0 $mg Cr VI.L^{-1}$ com 3,0 $mg F^- .L^{-1}$, 4,0 $mg Cl^- .L^{-1}$, 30,0 $mg NO_3^- .L^{-1}$ 50,0 $mg SO_4^{2-} .L^{-1}$	74
<i>FIGURA 5.13.</i>	Curva analítica do Mo VI por cromatografia de íons.....	76
<i>FIGURA 5.14.</i>	Curva analítica do W VI por cromatografia de íons.....	77
<i>FIGURA 5.15.</i>	Cromatograma de separação dos ânions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e WO_4^{2-}	78

<i>FIGURA 5.16.</i>	Cromatograma de separação dos ânions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e WO_4^{2-}	79
<i>FIGURA 5.17.</i>	Cromatograma de separação dos ânions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e WO_4^{2-}	80
<i>FIGURA 5.18.</i>	Cromatograma de separação dos ânions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e WO_4^{2-}	81
<i>FIGURA 5.19.</i>	Cromatograma de separação dos ânions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e WO_4^{2-}	82
<i>FIGURA 6.1.</i>	Curva analítica do Cr VI, na forma de CrO_4^{2-} , por espectrofotometria de absorção molecular utilizando difenilcarbazida como agente complexante.....	85
<i>FIGURA 6.2.</i>	Influência do pH na complexação Cr VI:DPC.....	86
<i>FIGURA 6.3.</i>	Curva analítica do Cr VI - DPC, na presença de 50% (V/V) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / NH_4OH :água.....	89
<i>FIGURA 6.4.</i>	Curva de eluição do Cr VI.....	91
<i>FIGURA 7.1.</i>	Seletividade dos pares $\text{CrO}_4^{2-}/\text{MoO}_4^{2-}$, $\text{CrO}_4^{2-}/\text{WO}_4^{2-}$ e $\text{MoO}_4^{2-}/\text{WO}_4^{2-}$	96
<i>FIGURA 8.1.</i>	a) Eficiência da recuperação em função do pH b) Predominância da espécie hidrolisada em função do pH.	111
<i>FIGURA 8.2.</i>	Espectros de absorção do urânio e do Crômio VI na presença de difenilcarbazida.....	112

ÍNDICE DE TABELAS

<i>TABELA 2.1.</i>	Limite de detecção das técnicas comumente utilizadas na determinação do cromo total.....	24
<i>TABELA 3.1.</i>	Características das colunas de troca aniônica DIONEX.....	38
<i>TABELA 3.2.</i>	Aplicação da cromatografia de íons em amostras ambientais.....	39
<i>TABELA 4.1.</i>	Repetibilidade do tempo de retenção e altura do pico do cromato.....	47
<i>TABELA 5.1.</i>	Repetibilidade da altura do pico do sulfato por cromatografia de íons com sistema supressor auto-regenerante.....	58
<i>TABELA 5.2.</i>	Repetibilidade do tempo de retenção e altura do pico do cromato por cromatografia de íons com sistema supresso auto-regenerante em diferentes concentrações.....	63
<i>TABELA 5.3.</i>	Repetibilidade do tempo de retenção e altura do pico do cromato por cromatografia de íons, na concentração de 1,0mg .L ⁻¹ de Cr VI.....	64
<i>TABELA 5.4.</i>	Variação do tempo de retenção do Cr VI em função da concentração do p-cianofenol no eluente.....	67
<i>TABELA 5.5.</i>	Variação do tempo de retenção do Cr VI em função da concentração de NaHCO ₃ / Na ₂ CO ₃	68
<i>TABELA 5.6.</i>	Estudo da interferência do Cr III na determinação do Cr VI por cromatografia de íons.....	70
<i>TABELA 5.7.</i>	Interferência dos ânions F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ e SO ₄ ²⁻ na determinação do Cr VI por cromatografia de íons.....	72
<i>TABELA 6.1.</i>	Influência do pH na formação do complexo de Cr VI:DPC....	86
<i>TABELA 6.2.</i>	Comportamento do Cr III na presença de difenilcarbazida....	87
<i>TABELA 6.3.</i>	Determinação do Cr VI na presença de 0,20mg Cr III.....	87
<i>TABELA 6.4.</i>	Reprodutibilidade da etapa de pré-concentração do Cr VI por troca iônica.....	92

<i>TABELA 7.1.</i>	Estudo da separação do CrO_4^{2-} do MoO_4^{2-} e do WO_4^{2-}	95
<i>TABELA 7.2.</i>	Análise estatística da curva analítica e sensibilidade no intervalo de 0,02 – 20,0 mg. L^{-1} de Cr VI.....	99
<i>TABELA 7.3.</i>	Limite de determinação e detecção calculados por meio da equação de Nalimov.....	101
<i>TABELA 7.4.</i>	Comparação da determinação do cromo por cromatografia de íons (IC), espectrofotometria de absorção molecular (MAS) e espectrometria de absorção atômica (AAS).....	102
<i>TABELA 8.1.</i>	Condições aplicadas, no cromatógrafo de íons DIONEX DX-120, para a determinação do Cr VI.....	103
<i>TABELA 8.2.</i>	Determinação de cromo VI em amostras de água deionizada.....	104
<i>TABELA 8.3.</i>	Estudo da reprodutibilidade na detecção do Cr VI em água tratada.....	105
<i>TABELA 8.4.</i>	Determinação de Cr VI por cromatografia de íons em amostras ambientais e efluentes galvânicos.....	106
<i>TABELA 8.5.</i>	Concentração máxima de diversos elementos conforme as especificações padrão C 753 – 88, C 776 – 89 da ASTM e a especificação do pó de U_3O_8 utilizado em placas do elemento combustível padrão do reator IEA – R1 do IPEN...	108
<i>TABELA 8.6.</i>	Influência do Urânio na determinação direta do cromo por espectrofotometria.....	110
<i>TABELA 8.7.</i>	Recuperação do cromo hexavalente após a separação do urânio por troca iônica.....	113

CROMATOGRAFIA DE ÍONS APLICADA NA ESPECIAÇÃO DE CRÔMIO HEXAVALENTE EM AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

As constantes agressões ao meio ambiente, originada pelo crescimento acelerado das áreas urbanas e parques industriais e a grande utilização de produtos agroquímicos e pesticidas nas áreas rurais, vem preocupando muito as organizações responsáveis pela preservação do meio ambiente.

Em consequência disso, a necessidade de se desenvolver métodos rápidos e precisos para a detecção de metais tóxicos e outros poluentes químicos, no meio ambiente, vem aumentando gradualmente.

Entre os ecossistemas, os aquáticos acabam de uma forma ou de outra, constituindo um receptáculo temporário ou final de uma grande variedade e quantidade de poluentes, sejam estes lançados ao ar, ao solo ou diretamente nos corpos de água. O risco que um agente químico impõe no ambiente aquático é avaliado através do julgamento científico da probabilidade dos danos que suas concentrações ambientais, conhecidas ou estimadas, possam causar.

Outro fator importante na avaliação de amostras ambientais, principalmente nas últimas décadas, é a especiação química pois, somente o conhecimento das espécies promove informações sobre a biodisponibilidade dos metais e sua toxicidade ou, o quanto estas são essenciais ao meio (MICHALKE, 1994).

Tanto a capacidade de atravessar as membranas biológicas e ser absorvido por organismos vivos quanto a toxicidade são propriedades de

espécies específicas, ou seja, são características da forma físico-química sob a qual o elemento estudado se encontra.

Um exemplo típico do exposto é o caso das espécies de crômio:

- a espécie trivalente é considerada um micronutriente, essencial ao homem, que atua no metabolismo da glicose, do colesterol e dos ácidos graxos (MERTZ, 1969);
- a espécie hexavalente, por ser um oxidante forte, é considerada tóxica ao meio ambiente e a sistemas biológicos, apresenta efeitos crônicos a saúde provocando pneumonia química, ulcerações e perfuração no septo nasal, dermatites e câncer pulmonar, Instituto Nacional para Saúde e Segurança (NIOSH, 1973) (IARC, 1973; FRACHINI, et al., 1983).

Deste modo, a determinação da concentração total de um elemento químico, normalmente, não é suficiente para uma avaliação de seus efeitos sobre aquele meio, exigindo informações adicionais sob as várias formas físico-químicas presentes e suas concentrações, ou seja, conhecer a sua especiação físico-química (MOREIRA et al., 1996).

No estudo dos organismos vivos a especiação auxilia na investigação entre os elementos e os ligantes disponíveis como proteínas e compostos de baixo peso molecular, baseado na cinética e nos estudos metabólicos (MOREIRA et al., 1996).

FRIMMEL et al. (1994) discutem em seu trabalho a importância da especiação na análise de água e comentam a ausência desta nas normas e recomendações da qualidade da água. Os autores concluem que a especiação influencia alguns aspectos importantes do sistema aquático como: toxicidade, reações de complexação, solubilidade e biodisponibilidade.

URE (1990) define a especiação como a identificação e quantificação das diferentes espécies definidas, formas ou fases nas quais o elemento ocorre. O estudo da especiação de um determinado elemento leva a uma maior

compreensão dos fenômenos que ocorrem nos mais diversos campos de atividade industriais, legais, médicas e/ou toxicológicas (MOREIRA et al., 1996).

Muitas técnicas são empregadas na determinação de metais em amostras ambientais como a espectrometria de absorção atômica (AAS), a espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES), a voltamétrica e outras. Porém, nenhuma destas técnicas permite a especiação direta, sendo geralmente aplicado métodos de separação e pré-concentração como co-precipitação, extração com solventes e troca iônica (LUND, 1990; RODARDS et al., 1991).

A técnica denominada cromatografia de íons (IC), desenvolvida por SMALL e STEVENS (1975), possibilitou a resolução de muitos problemas relacionados com a determinação de espécies iônicas em solução. Devido à sua resposta universal, essa técnica é ideal para avaliar espécies iônicas uma vez que combina a capacidade de separação da cromatografia de troca iônica com a detecção condutimétrica.

A cromatografia de íons é considerada uma técnica versátil, sensível e seletiva para separação e determinação de uma série de íons presentes em baixas concentrações, além de permitir a especiação de contaminantes ambientais. Devido a essas características a IC vem sendo aplicada para resolver uma série de problemas referentes à análise de íons nas várias áreas como: clínica, alimentícia, farmacêutica e ambiental. Nos anos 70 as primeiras publicações de trabalhos com IC descreveram aplicações ambientais (FRANKENBERGER Jr. et al., 1990).

Da implantação da técnica de cromatografia de íons, com sistema supressor tipo coluna e detecção condutométrica (1982) nos laboratórios do IPEN vários procedimentos analíticos foram desenvolvidos para a determinação de ânions, cátions e metais em diversos materiais utilizados na indústria nuclear, em materiais cerâmicos (PIRES et al., 1992), em solventes e reagentes químicos e industriais (PIRES, 1983), em amostras biológicas (HABER, 1984) e em matrizes ambientais (PIRES, 1993). Seguindo uma linha similar aplicou-se a cromatografia de íons sem supressão química para a determinação individual de terras raras e do ítrio em seus concentrados de terras e óxidos (PIRES, 1989). Em uma

comparação realizada entre a cromatografia de íons e a análise por ativação, na determinação de sódio e potássio em amostra biológica padrão, os métodos apresentaram-se igualmente precisos, exatos e estatisticamente iguais, sendo a cromatografia mais sensível (10^{-8} g Na⁺) (HABER, 1984).

Em vista das características da técnica de cromatografia de íons, procurou-se neste trabalho, como principal objetivo, estabelecer as condições que favoreçam a separação de oxianions, especialmente a espécie cromato (crômio hexavalente) e sua determinação.

O estudo está voltado para a determinação do crômio VI devido as razões já descritas.

Paralelamente, estudou-se a especiação do Cr VI utilizando-se colunas de troca iônica convencional e determinação espectrofotométrica após reação com 1,5-difenilcarbazida (STANDARD METHODS, 1989).

Neste trabalho procurou-se explorar as possibilidades oferecidas pela cromatografia de íons e aplicá-las a soluções de problemas ambientais. Estudou-se e comparou-se diferentes sistemas supressores aplicados à técnica.

1.2. OBJETIVOS

O principal objetivo desse trabalho é desenvolver uma metodologia para a determinação de crômio em amostras ambientais, visando a especiação deste, aplicando a técnica de cromatografia de íons com detecção condutimétrica e comparativamente a espectrofotometria de absorção molecular precedida por pré-concentração com troca iônica.

Este trabalho abrange vários tópicos experimentais:

- Verificar a linearidade de resposta do detetor, o limite de detecção e de determinação e a reprodutibilidade do tempo de retenção e da altura do

pico para a identificação e determinação do crômio hexavalente (CrO_4^{2-});

- Estudar a composição e concentração de eluentes para reduzir ou eliminar a interferência de oxiânions como molibdato (MoO_4^{2-}) e tungstato (WO_4^{2-}) e de ânions comuns como fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-});
- Avaliar sistemas supressores utilizados em cromatografia de íons, para diminuir o ruído da linha base (coluna supressora com resina de troca iônica de regeneração periódica e sistema com membranas semi-permeáveis auto-regenerante);
- Realizar estudos para a determinação do Cr VI por espectrofotometria de absorção molecular; utilizando metodologia proposta pelo Standard Methods;
- Avaliar a determinação espectrofotométrica de Cr VI com difenilcarbazida utilizando pré-concentração por troca iônica;
- Aplicar a metodologia para a especiação de crômio, em amostras de água natural e potável, proveniente de áreas de captação superficial de águas para abastecimento público, e de efluentes de processos e águas residuárias de uma indústria galvânica.

CAPÍTULO 2

2. CRÔMIO – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Certos metais em concentrações na ordem de ppb ($<1,00\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ou mL^{-1}) fazem parte dos elementos essenciais à vida, porém, em concentrações maiores, podem ser prejudiciais. O crômio é um desses elementos, dependendo do estado de oxidação e da concentração pode ser considerado tóxico ou micro - nutriente. Amplamente distribuído na natureza, com massa atômica $51,996\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ponto de fusão $1.857\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ponto de ebulição $2.672\text{ }^{\circ}\text{C}$, ocorre nos estados de oxidação de Cr II a Cr VI, sendo que somente as formas trivalente e hexavalente tem significância biológica (CASSERET et al., 1991; HANDBOOK, 1993).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) (1995) a concentração total de crômio em águas de abastecimento apresenta habitualmente valor inferior a $2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, embora encontra-se registros com concentrações de até $120\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Em geral os alimentos são a principal fonte de ingestão desse elemento.

Na natureza, uma das principais fontes de crômio é o minério cromita ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$), sendo os maiores produtores mundiais: a África do Sul, a União Soviética, a Turquia, a Albânia, as Filipinas, a Finlândia e a Índia.

Devido às suas propriedades mecânicas como dureza e resistência ao atrito e, às propriedades químicas como resistência a corrosão e ao desgaste, cerca de 70% do volume total do crômio produzido é utilizado na fabricação de ligas metálicas (ligas ferrosas e não ferrosas) e de estruturas para a construção civil.

O crômio, como cromato (CrO_4^{2-}), é muito usado na indústria devido às suas características. São consideradas fontes (controláveis) de crômio para o meio ambiente o refino de minérios, a produção de ferro - crômio, processos

refratários e químicos, queima de combustíveis fósseis e rejeitos de indústrias de acabamento metálicos, têxteis e curtumes.

Entre os principais produtos químicos industriais contendo crômio destacam-se:

- óxido de crômio III (Cr_2O_3), usado em galvanoplastia (cromações) e como oxidantes e em fitas magnéticas;
- cromato de cálcio, usado como pigmentos e inibidor da corrosão;
- cromato de chumbo, cromato de potássio e zinco, usado como pigmentos em tintas antioxidantes;
- cromato de potássio, usado na produção de pigmentos, preservação da madeira e processos fotomecânicos,
- cromato de sódio, usado na produção de pigmentos, na produção de ácido crômico e curtição de couros e como preservativos para madeira;

Estima-se que a taxa de emissão (LANTZY et al., 1979) para as fontes naturais e artificiais relativas ao crômio são de $58.000 \text{ t.ano}^{-1}$ e $94.000 \text{ t.ano}^{-1}$, respectivamente, apresentando um fator de interferência – IF (relação entre as emissões artificiais e naturais) de 1,6. Apesar de apresentar um enriquecimento, esse valor é significativamente baixo quando comparado a outros metais pesados como o cádmio (IF=19), zinco (IF=23), mercúrio (IF=275) e o chumbo (IF=345).

A concentração de crômio em alimentos triviais, água e ar é baixa, com estimativa de consumo de 5 - $115 \mu\text{g}$ diárias (MICROMEDEX, 1998). A espécie trivalente não complexada é solúvel em meio ácido, como $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, e precipita na forma de hidróxido em soluções alcalinas (PANTSAR-KALLIO et al., 1996). A toxicidade relativa do crômio trivalente ao sistema biológico é baixa. Devido a sua cinética de troca de ligação ser lenta, esse torna-se parcialmente inerte ao meio.

2.1. TOXICIDADE

Toxicidade é a propriedade dos agentes tóxicos de promoverem efeitos nocivos às estruturas biológicas, através de interações físico-químicas. A toxicidade de qualquer substância depende da quantidade ingerida por um determinado organismo. A pele, os pulmões e o canal alimentar são as principais barreiras de separação entre os organismos superiores e o ambiente. As substâncias tóxicas precisam atravessar estas barreiras para serem absorvidas e exercer efeitos nocivos sobre o corpo. A utilização dos metais, para as diversas finalidades, exerce influência nos efeitos potenciais à saúde, através do transporte ambiental ou da contribuição antropogênica (ar, solo, água e alimento), e por alterações das espécies do elemento (MICROMEDEX, 1998; MERTZ, 1969).

A absorção de cromo pela via cutânea depende, fundamentalmente, do tipo de composto, de sua concentração e do tempo de contato com o tecido cutâneo. O cromo absorvido permanece por longo tempo retido na junção dermo-epidérmica (camada situada entre a pele e o tecido subcutâneo e o extrato superior da mesoderme).

Os cromatos solúveis são transportados pelas vias respiratórias e para o trato gastrointestinal por difusão simples. A via de adsorção é quase que exclusivamente a respiratória, sendo uma pequena parte adsorvida pela pele. Nos indivíduos expostos, os pulmões apresentam maiores concentrações que o baço, rins e fígado.

TEVES (1998) citou, em sua dissertação, que tanto a espécie trivalente como a hexavalente atravessam a barreira placentária. Após a absorção, o cromo é encontrado na forma trivalente sendo a maior parte do hexavalente eliminada através da urina (a meia-vida biológica é de 15 a 41 horas).

O cromo III, em baixas concentrações, é considerado essencial ao sistema biológico dos mamíferos, sendo um micronutriente, principalmente na manutenção de vários mecanismos metabólicos, como por exemplo na manutenção de um fator normal de tolerância da glicose. É um cofator da insulina e tem um papel nas atividades periféricas desse hormônio para a formação de um

complexo ternário com receptores de insulina. Atua também no metabolismo do colesterol e dos ácidos graxos (VOS, 1985; MERTZ, 1969; MICROMEDEX, 1998).

Em contraste, o Cr VI parece não ter função biológica benéfica aos organismos vivos. Ao contrário é altamente tóxico devido ao seu potencial de oxidação e sua fácil permeação nas membranas biológicas (MERTZ, 1969), usualmente assume-se que o Cr VI é quase que 100-1000 vezes mais tóxico que o Cr III. O câncer de trato respiratório em trabalhadores de indústria de pigmentação está associado a exposição de Cr VI. O Cr VI é corrosivo e causa ulceração e perfuração do septo nasal. Os compostos de Cr III possuem tolerância toxicológica maior, são menos irritantes e menos corrosivos (SILVA, 1991).

Com relação aos mecanismos de ação tóxica, as membranas biológicas são mais permeáveis ao Cr VI do que ao Cr III. A redução da espécie hexavalente para trivalente ocorre nas células hepáticas de ratos. A síndrome tóxica é caracterizada por: efeitos cutâneos, lesões nasais, efeitos bronco - pulmonares, efeitos gastrointestinais e efeitos carcinogênicos. Com relação aos compostos de Cr VI existem suficientes evidências de ação carcinogênica em humanos (pulmões), enquanto que o crômio metálico e compostos de Cr III não oferecem risco ao homem.

Quanto a relação dose - efeito tem-se que indivíduos expostos ao crômio em atividades com níveis ambientais de 0,06 a 2,8 mg Cr VI.m⁻³ apresentam irritação nasal. Um aumento de incidência de câncer pulmonar entre trabalhadores exercendo atividades na produção de pigmentos de crômio foi demonstrado na Alemanha, na Noruega e nos Estados Unidos da América. Trabalhadores que desenvolveram câncer pulmonar estavam expostos a concentrações de compostos de crômio hidrossolúveis de 0,01 a 0,15 mg.m⁻³, e de 0,1 a 0,58 mg Cr VI .m⁻³ de compostos não hidrossolúveis (TEVES, 1998).

"A ACGIH - USA (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists of United States*) adota a conotação de A₁ (carcinógeno confirmado ao

homem) para o minério cromita (cromato), e compostos hidrossolúveis e solúveis de Cr VI e conotação de A₄ (não carcinógeno ao homem) para o crômio metálico e o composto de Cr III. No Brasil, O Ministério do Trabalho na Norma Legal n^o 7 de 1983 (NR – anexo 11) estabelece como valor de referência para o crômio hexavalente na urina o valor de até 5µg Cr VI.g⁻¹ creatinina e como IBMP (índice biológico máximo permitido) o valor de 30µg Cr VI.g⁻¹ de creatinina”. (TEVES, 1998).

2.2 DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES DE CRÔMIO NOS SOLOS, ÁGUAS, EFLUENTES E SEDIMENTOS

A capacidade de oxidação do Cr VI é uma função do pH. Dependendo do pH o crômio hexavalente existe preferencialmente como ácido crômico (H₂CrO₄) e seus sais, como íons hidrogênio cromato (HCrO₄⁻) e íons cromato (CrO₄²⁻). A forma H₂CrO₄ predomina em pH < 1, a espécie HCrO₄⁻ entre 1 e 6, e a espécie CrO₄²⁻ em pH > 6. O poder de oxidação do Cr VI é uma função do pH, quanto menor o pH maior o seu poder de oxidação (DIONEX, 1987, 1990; ARAR et al., 1991).

Na Figura 2.1 tem-se a representação da distribuição relativa das espécies de Cr VI e, água em função do pH.

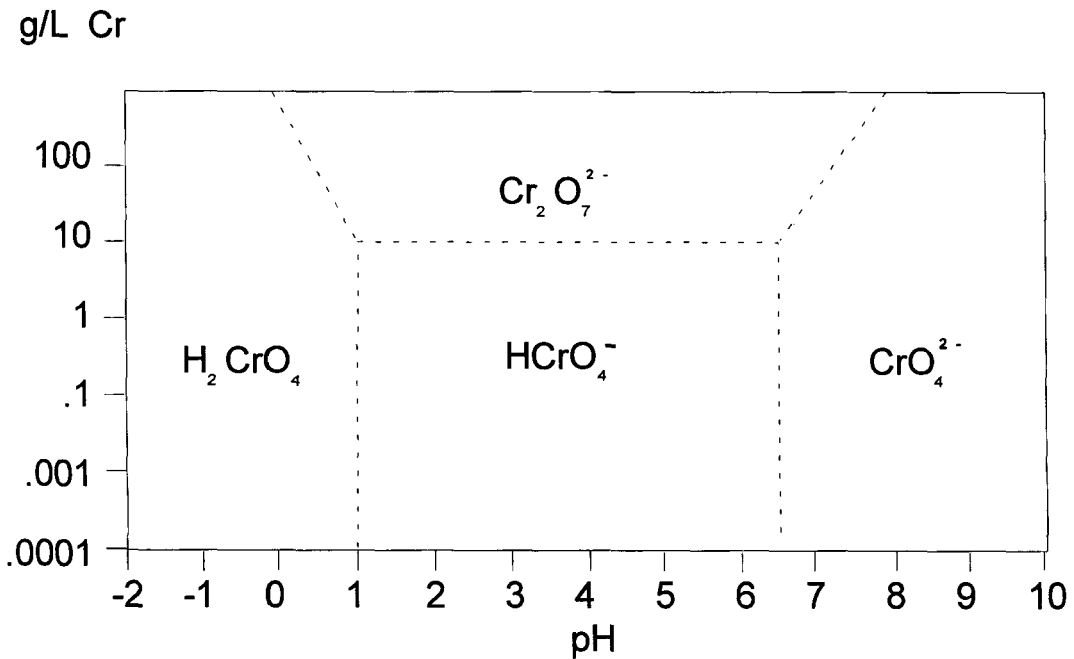


FIGURA 2.1- Distribuição Relativa das Espécies de Cr VI em água.

Fonte: DIONEX, 1990

O Cr III pode formar complexos inertes com uma grande variedade de ligantes orgânicos e inorgânicos. Emissões atmosféricas lançam em maior proporção o cromo no estado trivalente, atividade de eletrodeposição, tratamento de esgoto e outros focam principalmente o estado hexavalente.

No solo o cromo existe, preferencialmente na forma insolúvel com baixa mobilidade. A mobilidade da forma trivalente solúvel e do cromo hexavalente vai depender das características do solo, particularmente da presença de argila, ferro e orgânicos. O cromo trivalente solúvel e não adsorvido e os complexos hexavalente podem percolar pelo aquífero. O potencial percolante de cromo hexavalente aumenta com o aumento do valor do pH do solo, enquanto o valor baixo do pH da chuva ácida aumenta a probabilidade de percolação dos compostos de Cr III solúveis. O cromo trivalente torna-se novamente solúvel em valores de pH maiores que 9. O teor de cromo total em solos muito básicos é de 5 a 40 vezes maior que em solos ácidos.

Certos solos com teores de 0,2 a 0,4 % de cromo total são tidos como inférteis. A maior concentração em plantas germinadas em solos contendo altas

concentrações de crômio ocorre na raiz, com pequenas frações retidas nas partes comestíveis acima do solo (MICROMEDEX, 1997).

O crômio dissolvido na água é depositado nos sedimentos e não volatiliza da superfície da água. A espécie trivalente pode ser adsorvida na argila com materiais orgânicos ou óxido de ferro em água. A espécie hexavalente é reduzida à forma trivalente por materiais orgânicos. Na atmosfera, pode estar presente na forma particulada uma vez que a forma gasosa é rara. A deposição úmida aumenta com o tamanho da partícula e decresce com a intensidade de precipitação.

Em água de rio bem aerada o Cr III tende a oxidar-se a Cr VI pois, em sistemas poluídos, com baixas concentrações de oxigênio, a redução do Cr VI a Cr III é favorecida, o Cr III é facilmente adsorvido por partículas suspensas enquanto que o Cr VI é fracamente adsorvido pelo meio.

O fato do Cr VI ser um oxidante forte, portanto prejudicial ao sistema biológico, requer a sua regulamentação para o meio ambiente. A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 20/86 de 30/07/86 e a Lei Estadual de São Paulo nº 997 de 31/05/79, regulamentada pelo decreto nº 8.468, de 08/09/76 tratam os recursos hídricos por classes, diferenciando-as pelos padrões numéricos de emissão dos poluentes que podem ser lançados pelas indústrias. Com relação a emissão, os parâmetros atingem níveis de $0,1\text{mg.L}^{-1}$ para o Cr VI e $5,0\text{mg.L}^{-1}$ para crômio total. A Portaria nº 36 de 19/01/90 no que se refere ao padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano, determina como valor máximo permissível para o crômio total $0,05\text{mg.L}^{-1}$. Em anexo a este trabalho estão descritas, resumidamente, as normas ambientais vigentes no Brasil.

Os membros da “Comunidade Econômica Européia” (EEC-European Economic Community) e da Organização Mundial da Saúde (OMS, 1995) listam como concentração máxima admissível para o crômio total em água potável o valor de $0,05\text{mg.L}^{-1}$ (VERCOUTERE, 1996). Nos Estados Unidos da América, a Agência de Proteção do Meio Ambiente (Environmental Protection Agency – EPA,

1995) determina como meta o limite máximo de contaminação $0,1\text{mg.L}^{-1}$ de Cr VI para água potável.

Dada a carcinogenicidade do crômio VI quando se absorve por inalação e sua genotoxicidade, a OMS tem posto em dúvida o atual valor guia de $0,05\text{mg.L}^{-1}$, porém, com os dados toxicológicos disponíveis ainda não se justifica um novo cálculo do valor. Em princípio, se considerou que deviam ser determinado a valores guias distintos para o crômio III e o crômio VI (OMS, 1995).

2.3 MÉTODOS ANALÍTICOS E ESPECIAÇÃO

A determinação de elementos em amostras ambientais e principalmente sua especiação é dificultada por uma série de fatores como o efeito matriz, a presença de interferentes e por estes elementos se encontrarem em concentrações muito baixas, na sua grande maioria abaixo de parte por milhão (ppm). Outro fator importante é que um grande número de técnicas de detecção só quantificam e não especificam as espécies, tornando-se necessário o uso de técnicas para a separação.

A especiação de metais em matrizes ambientais, geológicas e biológicas tem particular importância no estudo da relação do metal com o meio ambiente, visto que os mecanismos de transporte dependem da forma físico-química em que se encontra o elemento. Medidas da concentração total de um nutriente ou elemento traço fornece pouca informação sobre a toxicidade, biodisponibilidade, bioacumulação e transporte geoquímico, uma vez que elementos essenciais existem em uma variedade de formas e sua assimilação pode variar.

FRIMMEL et al.(1994) descrevem sobre a importância de estudos de especiação em amostras de água, abordando os aspectos físicos, químicos e biológicos da especiação e sua aplicação no entendimento do funcionamento do ecossistema aquático.

2.3.1 DETERMINAÇÃO DE CRÔMIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

As técnicas instrumentais mais efetivas e comumente usadas para a determinação de crômio são: espectrometria de absorção atômica com forno de grafita (GFAAS) ou com chama (AAS) (MULLINS, 1984; VOS, 1985; ROEHL et al., 1990), espectrometria de absorção molecular (MAS) (ROEHL et al., 1990; FRITZ et al., 1972), espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES) (ROEHL et al., 1990), espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICP-MS) (HENSHAW et al., 1989; URE, 1990), cromatografia de íons (IC) (DIONEX, 1987, 1990), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e métodos polarográficos, voltamétricos e potenciométricos (DOBNEY et al., 1994; BOUSSEMART et al., 1994).

Com exceção dos métodos polarográficos e cromatográficos, a maioria das técnicas instrumentais determinam as concentrações totais dos elementos não fornecendo informações sobre suas formas químicas. Além disso, poucas técnicas instrumentais para a análise elementar têm sensibilidade e seletividade para a determinação direta de espécies metálicas individuais em concentrações de traços.

As técnicas de voltametria são muito sensíveis, oferecendo uma sensibilidade da ordem de 10^{-9} M.

DOBNEY et al. (1994) determinam crômio por voltametria. O íon metálico é complexado com ácido dietilenotriaminopentaacético e o complexo é absorvido, pela corrente de fluxo, na superfície do eletrodo de vidro-carbono a qual foi recoberta com mercúrio. A redução do complexo na presença de nitrato produz cataliticamente um aumento na corrente de redução em $-1,27$ V (Ag – AgCl). O limite de determinação obtido foi de $0,2 \text{ ng.L}^{-1}$ Cr VI (por 60s de deposição), com um desvio padrão relativo de 2-3% e um tempo de determinação menor que 3 min por amostra.

BOUSSEMART et al. (1994) determinaram crômio III em água do mar por meio de determinação voltamétrica após adsorção seletiva em partículas de sílica

ressuspendida. O Cr III adsorvido foi recuperado após oxidação a Cr VI em sistema se digestão por UV na presença de excesso de oxigênio. A concentração do crômio VI é determinada utilizando-se voltametria de redissolução catódica.

A análise de espécies químicas é particularmente aplicada a elementos traços onde as dificuldades analíticas estão relacionadas não só a escolha da técnica para medir a espécie individual mas também ao fato das concentrações dos elementos serem tão baixas que mesmo as determinações das concentrações totais são extremamente difíceis.

De um modo geral para se saber a forma química é necessário utilizar as técnicas instrumentais com outras operações analíticas como a extração com solvente, a cromatografia (de troca iônica, adsorção, quelação), eletroforese, ultra-filtragem, diálise e outros (URE, 1990)

Processos de extração líquido-líquido são empregados para a diferenciação de traços de elementos em diferentes estados de oxidação. O Cr VI é seletivamente extraído, de amostras de águas naturais, com complexantes como o dietilcarbamato de amônia e pirrolidina-metilisobutilcetona (APDC-MIBK) permanecendo o Cr III em solução aquosa (MULLINS, 1984; ROEHL et al., 1990). O crômio total é obtido após a oxidação do Cr III a Cr VI com Ce IV. A determinação, após a extração, geralmente é feita por absorção atômica, diluição isotópica ou espectrometria de massa (STANDARD METHODS, 1989)

O Cr VI reage com ferron atribuindo ao clorofórmio uma coloração rosa, quando extraído com este em meio ácido. ARYA et al.(1994) utilizou este processo para determinação do crômio por espectrometria, medindo a absorbância em 510nm. O método obedece a lei de Beer na faixa de 5 a 70 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e não sofre interferência dos íons dos metais comuns. O desvio padrão relativo obtido foi de 2,78%.

CRANSTON et al.(1978) determinaram as espécies de crômio em amostras de água natural utilizando a pré-concentração com hidróxido de ferro em pH neutro. Neste método o Cr III é determinado pela precipitação com hidróxido de ferro trivalente $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ e o crômio total pela precipitação e redução

com hidróxido de ferro bivalente $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$, sendo ambos analisados por AAS. O limite de detecção obtido foi de 0,02nM para uma faixa de concentração de 0,01-10nM tanto para o Cr III quanto para o Cr total.

Processos de co-precipitação também são utilizados. MULLINS (1984) separou Cr III de Cr VI por co-precipitação com óxido de ferro III hidratado e determinou ambos separadamente, após complexação e extração em sistema com dietilcarbamato de amônia e metil-isobutilcetona (APDC/MIBK), por AAS.

Processos utilizando a cromatografia de troca iônica (trocadores catiônicos ou aniônicos) também são aplicados para a pré - concentração e separação do Cr III e Cr VI (MARHOL, 1982; JOHNSON, 1990).

Os íons Cr III são fortemente adsorvidos em trocadores catiônicos fortes em meio ácido mineral diluído, sendo que a adsorção diminui rapidamente com o aumento da concentração do ácido. Os valores do coeficiente de distribuição para o Cr III, em meio ácido 0,1M são: 10^3 para o ácido clorídrico; 5×10^3 para o ácido nítrico e 2×10^2 para o ácido sulfúrico. Em concentrações maiores que 4,5M (em ácido clorídrico) dificilmente o Cr III será adsorvido, tanto em resina catiônica com aniônica (MARHOL, 1982).

O Cr III é fracamente adsorvido em trocadores aniônicos enquanto que o Cr VI apresenta elevada afinidade em meio ácido nítrico ou clorídrico diluído. O Cr VI também pode ser separado utilizando trocadores aniônicos em meio fortemente básico e solução com perclorato de sódio. São considerados eluentes satisfatórios soluções de carbonato de sódio 8-10% ou misturas carbonato/bicarbonato de sódio (FRITZ et al., 1972; MULOKOZI, 1972).

FRITZ et al.(1972) desenvolveram um método rápido, contínuo e de fácil automatização para a determinação de crômio total. O Cr III é oxidado a Cr VI com cério IV ou com persulfato. Em seguida o Cr VI é separado dos outros íons metálicos em uma coluna de troca iônica, eluído com uma solução de perclorato de sódio e determinado espectrofotometricamente com uma célula de fluxo contínuo.

MULOKOZI (1972) demonstrou que o Cr VI é quantitativamente retido em resinas aniônicas em meio alcalino, permitindo assim a separação deste de muitos elementos. Verificou também que o Cr VI pode ser quantitativamente removido da resina com solução de carbonato de sódio(Na_2CO_3) de 8 a 10 % ou mais satisfatoriamente com uma solução aquosa de hidrogênio carbonato de sódio(NaHCO_3) e carbonato de sódio(Na_2CO_3).

JOHNSON (1990) separou e pré - concentrou o Cr VI e Cr III presentes em amostras de água natural utilizando colunas de troca iônica e determinação por GFAAS. A recuperação do Cr VI e Cr III foi de $97,86 \pm 1,31\%$ e $102,36 \pm 1,25\%$, respectivamente. Os limites de detecção foram, respectivamente, 0,019 e $0,020 \mu\text{g.L}^{-1}$ para 200mL de amostra. O método é rápido e necessita de um mínimo de manuseio da amostra evitando problemas de contaminação.

2.3.2 CROMATOGRAFIA DE ÍONS

A especiação aplicando técnicas instrumentais diretas é possível utilizando-se a cromatografia de íons (NICKLESS, 1985; WEISS, 1988). ROEHL et al.(1990), realizaram um estudo no qual a cromatografia de íons foi acoplada a técnicas convencionais (AAS, ICP-AES, ICP-MS, etc.). O estudo permitiu a determinação simultânea de vários elementos com alta sensibilidade, possibilitando também a especiação.

Normalmente, o Cr VI é complexado em sistemas de reação pós-coluna, com difenilcarbazona (DPC) que absorve na faixa de 520-540 nm. A determinação do Cr VI com reação pós-coluna pode sofrer interferência de espécies como Fe III e Cu II ou de outras espécies, que reagem com a DPC, tais como molibdênio, vanádio e mercúrio. A presença de agentes redutores em soluções ácidas também interferem na detecção da espécie, pois essa é reduzida a Cr III. Agentes oxidantes, como os cloretos livres, que oxidam o Cr III a Cr VI também são sérios interferentes (ROEHL et al., 1990).

Em termos gerais, a cromatografia de íons inclui processos cromatográficos envolvendo diferentes mecanismos de separação ou combinação entre eles (troca iônica, exclusão de íons, partição, adsorção por iônico e fase reversa) com alta velocidade e alta eficiência com o detetor “on line” permitindo a determinação de espécies iônicas.

A moderna cromatografia de íons foi inicialmente aplicada para separação e determinação de ânions utilizando como eluente (fase móvel) soluções aquosas de hidróxidos, carbonatos e carbonatos ácidos em um sistema de coluna de troca aniônica acoplada a uma coluna supressora, esta permitiu que a medida por condutividade fosse sensível e seletiva. Trabalhos posteriores aplicaram a cromatografia iônica para a determinação de cátions dispensando o sistema supressor.

FRANKENBERGER Jr et al. (1990) justificaram o rápido desenvolvimento da técnica de cromatografia de íons por sua vasta aplicação na área ambiental. Enfatizaram ainda a especiação de íons e fizeram uma revisão dos trabalhos publicados aplicando a cromatografia de íons em diferentes tipos de amostras ambientais (água de chuva, água subterrânea, água de superfície, rejeitos aquosos, água potável, amostras de neblina, gelo, neve, solos, sedimentos, esgotos, plantas, ar, sistemas de exaustão, aerossóis, fumaça de chaminé, fuligem aérea, óleo combustível e petróleo).

Pesquisadores da DIONEX (1987) aplicaram três diferentes métodos de separação e determinação do cromo III e VI em vários tipos de matrizes:

- O primeiro aborda a necessidade das indústrias em fazer uma especiação rápida e determinar Cr III e Cr VI em baixas concentrações, parte por bilhão (ppb). Este método utiliza a reação pós-coluna com um reagente complexante formando um complexo colorido. O Cr III é separado do Cr VI em uma coluna de troca iônica utilizando o ácido piridino dicarboxílico (PDCA) como eluente e agente complexante do Cr III e a difenilcarbazona (DPC) como agente complexante do Cr VI. A detecção espectrofotométrica é realizada utilizando-se um $\lambda = 520\text{nm}$.

- O segundo método descreve a determinação do crômio total, como Cr VI, contido em rejeitos aquosos industriais e extratos de rejeitos sólido, utilizando o procedimento de digestão e oxidação. Este método também utiliza a reação pós - coluna com DPC como complexante. O limite de detecção obtido foi de 5ppb.
- O terceiro método determina o Cr VI na forma de CrO_4^{2-} , por cromatografia de troca iônica com supressão química e detecção condutimétrica. O limite de detecção para o Cr VI foi de 500ppb.

Outro trabalho aplicando a técnica de cromatografia iônica (DIONEX, 1990) permite a detecção do Cr VI presente na concentração de ppb em matrizes de alta força iônica. Esta análise é específica para Cr VI e Cr total. O Cr VI é separado como CrO_4^{2-} em uma coluna aniônica (Ion Pac-AS7) usando uma solução tampão de sulfato de amônio e hidróxido de amônio como eluente. Após a separação o Cr VI reage com a DPC, que é oxidada a difenilcarbazona e o Cr VI reduzido a Cr II. O Cr II é complexado pela difenilcarbazona e detectado por espectrometria em $\lambda = 520$ a 530nm . O tempo de análise é cerca de 5min. O método apresenta linearidade na resposta de detecção e limite de 1ppb, usando um volume de injeção fixo, loop, de $50\mu\text{L}$.

ARAR et al. (1991), aplicaram a cromatografia de íons para a determinação do Cr VI dissolvido em água potável, subterrânea e efluentes industriais. As amostras aquosas foram filtradas em filtros de $0,45\mu\text{m}$ e o pH ajustado entre 9,0-9,5 com uma solução tampão. O volume de amostra injetado variou de 50 a $250\mu\text{L}$. Uma coluna de guarda foi utilizada para remover os compostos orgânicos antes da separação do cromato na coluna separadora de troca aniônica. Após separação o crômio é complexado, com uma reação pós-coluna, com DPC e o complexo formado detectado em 530nm .

ROEHL et al.(1990) compararam o desempenho de dois diferentes tipos de detecção aplicando a cromatografia iônica para a separação do Cr VI. A cromatografia de íons acoplada ao ICP-MS foi comparado com a cromatografia de íons com reação pós-coluna e detecção espectrofotométrica. Tanto o limite de

detecção como a faixa de linearidade de resposta apresentaram-se similares para ambos os métodos de 1-2ppb e 2 - 40ppb, respectivamente.

SIRIRAKS et al. (1990) desenvolveram um novo método para a determinação de traços de metais de transição e terras raras. Utilizaram a cromatografia iônica de quelação para concentrar e separar estes elementos dos metais alcalinos e alcalino - terrosos bem como, dos outros componentes interferentes para então analisar as espécies de interesse por cromatografia de íons. A combinação da coluna de quelação com a cromatografia de íons permitiu determinar traços de elementos em matrizes complexas, que até então eram difíceis ou impossíveis de serem analisadas por cromatografia de íons ou por absorção atômica.

PANTSAR-KALLIO et al. (1996) descreveram um método utilizando o ICP-MS como um detetor seletivo da cromatografia iônica para a determinação das espécies do crômio em amostras de água. Utilizaram uma coluna de guarda catiônica e uma coluna separadora aniônica. Soluções de ácido nítrico foram usadas como eluentes. Os limites de detecção obtido para Cr III e Cr VI foram de 0,3 e 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

2.3.3 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Entre as técnicas instrumentais mais utilizadas para a determinação de crômio destaca-se a espectrometria de absorção atômica (RUBIO et al., 1992), por apresentar baixos limites de detecção e permitir a utilização de métodos de pré-concentração como: co-precipitação com hidróxido de ferro III; extração com MIBK após complexação com APDC (MULLINS, 1984); extração com 4-metil-penta 2-nona complexado com pentano 2,4-diona (JACKSON et al., 1980); co-precipitação com hidróxido de alumínio; pré-concentração com resina de troca iônica (CRANSTON et al., 1978) entre outros.

Esta técnica está fundamentada no fato que o átomo metálico no estado fundamental absorve energia em comprimentos de onda definidos e

característicos, que coincidem com as linhas do espectro de emissão do metal considerado. Uma vez que essa situação é instável, o átomo retornará imediatamente ao estado fundamental liberando energia. A energia absorvida é proporcional à concentração dos átomos¹.

O limite de detecção desta técnica varia de μg até ng dependendo do tipo de amostra, do equipamento e método de pré-concentração utilizado. Em alguns casos, utilizando-se forno de grafita e pré-concentração chega-se a detecção de pg (DAVIDSON et al., 1972).

Existe na literatura um número considerável de trabalhos sobre a determinação do cromo por espectrometria de absorção atômica (AAS) aplicada em amostras ambientais. (VOS, 1985; URE, 1990; MULLINS, 1984; RUBIO et al., 1992; PERKIN ELMER, 1973; CRANSTON et al., 1978; SILVA, 1991; JACKSON et al., 1980; DAVIDSON et al., 1972; BAFFI et al., 1992).

VOS (1985) utilizou um método simples e preciso para a separação e determinação do cromo hexavalente dissolvido em sistemas aquáticos. O Cr VI é quantitativamente co-precipitado com sulfato de chumbo e determinado por espectrometria de absorção atômica com forno de grafita (GFAAS) em 357,9 nm. A presença de Cr III não interfere, mesmo em quantidades relativamente altas. Concentrações elevadas de cloreto ($> 6\text{g.L}^{-1}$) e de sulfato ($>800\text{mg.L}^{-1}$) causam um decréscimo na recuperação do cromo. O método apresentou-se eficiente quando aplicado a amostras de águas de rio e efluentes aquosos porém, quando aplicado a amostras de água do mar a recuperação Cr VI foi incompleta (83%) provavelmente devido a interferência do sulfato durante o processo de co-precipitação.

VOS (1985) também estudou a relação entre a mudança do estado de oxidação do cromo em função do tipo de amostra e do tempo de estocagem.

MULLINS (1984) descreveu um procedimento para determinar as concentrações das espécies de cromo dissolvidas em água natural. O Cr III e Cr VI foram separados por co-precipitação utilizando o óxido de ferro III hidratado, e

¹ DANTA, E. S. K. Introdução à Absorção Atômica.

o cromo total foi determinado separadamente por conversão para Cr VI, extração com dietilcarbamato de amônia e metil-isobutilcetona (APDC-MIBK) e determinado por AAS. O limite de detecção obtido foi de 40ng.L^{-1} . O cromo dissolvido e não analisado pela separação e extração direta é calculado por diferença. A concentração de cromo total, nas amostras de água analisadas, foram relativamente altas ($1\text{-}5\mu\text{g.L}^{-1}$) sendo que a espécie predominante em todas as amostras foi o Cr VI com exceção de uma, onde predominou o cromo organicamente ligado.

RUBIO et al.(1992) realizaram um levantamento do estado da arte em relação a metodologia para a determinação de cromo em amostras ambientais e biológicas por espectroscopia de absorção atômica.

CESPÓN-ROMERO et al.(1996) determinaram cromo total e Cr III em água natural por AAS utilizando resina de troca iônica quelante e sistema de injeção de fluxo. A concentração de Cr VI foi calculada por diferença. O limite de detecção do cromo total e do Cr III foi de $0,2\mu\text{g.L}^{-1}$. A precisão do método para o Cr III e cromo total foi de $1,2\pm 5,9\%$ e $1,2\pm 5,7\%$, respectivamente.

2.3.4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR

A análise colorimétrica é baseada na variação da cor de um sistema, com a modificação da concentração de uma determinada substância. A cor é provocada pela formação de um composto colorido, resultante da adição de um reagente apropriado, ou pode ser intrínseca a substância analisada. A intensidade da cor pode ser comparada com a que se obtém pelo tratamento idêntico de uma quantidade conhecida da substância (VOGEL, 1992).

Pequenas quantidades de cromo podem ser determinadas espectrofotometricamente em soluções alcalinas sob forma de cromato. São interferentes o urânio e o cério. O vanádio tem pequena influência. Mede-se a transmitância da solução a $365 - 370\text{nm}$, ou com auxílio de um filtro com o máximo de transmissão na região violeta do espectro (VOGEL, 1992).

Um método mais sensível emprega a 1,5-difenilcarbazida $[\text{CO}(\text{NH}.\text{NHC}_6\text{H}_5)_2]$ em solução ácida (aproximadamente 0,2 M). Este reagente forma um composto solúvel, de cor violeta, com os cromatos, apresentando uma absorvância máxima em 540nm (STANDARD METHODS,1989). O molibdênio, o vanádio, o mercúrio e o ferro interferem. Os permanganatos, se estiverem presentes, podem ser removidos pela ebulição com etanol. Se a razão entre o vanádio e o crômio não for maior que 10:1, podem ser conseguidos resultados quase corretos se a solução permanecer em repouso durante 10 -15 minutos depois da adição do reagente, pois o complexo do vanádio com a difenilcarbazida perde a cor com bastante rapidez. O vanadato pode ser separado do cromato pela adição de oxina à solução de extração, num pH próximo a 4, com clorofôrmio; o cromato fica na solução aquosa. O vanádio e o ferro podem ser precipitados pelo cupferron, em solução ácida, e assim separados do crômio III (SANDELL, 1959).

Existe um amplo leque de métodos e técnicas aplicados para a determinação do crômio total porém, as técnicas cromatográficas são as mais freqüentemente utilizadas para a especiação uma vez que acoplam técnicas de separação e determinação. A Tabela 2.1 apresenta o limite de detecção das técnicas mais utilizadas.

TABELA 2.1: Limites de detecção das técnicas comumente utilizadas na determinação do cromo total.

TÉCNICAS	LIMITE DE DETECÇÃO ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	REFERÊNCIAS
GFAAS	0,0003	OLIVEIRA ²
AAS	0,003	OLIVEIRA ²
ICP-AES	0,001	OLIVEIRA ²
ICP-MS	0,0004	HENSHAW, 1989
IC*	0,092	MEHRA, 1989(b)
VOLTAMETRIA	0,002	DOBNEY, 1994

*com detecção condutimétrica-

² OLIVEIRA, E. Apostila do curso: Espectrometria de Plasma de Argônio Induzido, 1990. Instituto de Química – USP.

CAPÍTULO 3

3. PRINCÍPIOS BÁSICOS DA CROMATOGRAFIA DE ÍONS.

3.1. INTRODUÇÃO

Entre os métodos modernos de análise, a cromatografia ocupa um lugar de destaque devido a sua facilidade em efetuar a separação, identificação e quantificação das espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise (COLLINS et al., 1995).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC-*International Union of Pure and Applied Chemistry*) cromatografia é definida como um método físico-químico de separação nos quais os componentes de uma mistura a ser separados são distribuídos entre duas fases. Uma das fase permanece estacionária enquanto a outra move-se através dela em uma direção definida. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciadas destes componentes. (BRAITHWAITE et al., 1996:32)

A classificação das diferentes modalidades de cromatografia depende de vários critérios, sendo os mais comuns relacionados à técnica empregada, ao mecanismo de separação e aos diferentes tipos de fases utilizadas (JOHNSON et al., 1978).

A forma física do sistema de cromatografia define a técnica geral, que pode ser em coluna ou planar. Considerando o estado físico da fase móvel, distingue-se a cromatografia gasosa, onde a fase móvel é um gás, a cromatografia líquida, onde a fase móvel é um líquido, e a cromatografia supercrítica, onde a fase móvel é um vapor super pressurizado, em temperatura acima de sua temperatura crítica.

A Figura 3.1 apresenta a classificação dos métodos cromatográficos (BRAITHWAITE et al., 1996:10).

3.2. PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS

A cromatografia é uma técnica de separação onde os componentes (soluto) de uma mistura são transportados por uma fase móvel sobre uma fase estacionária. A fase móvel pode ser um gás ou um líquido e a fase estacionária pode ser um filme líquido em uma superfície de material inerte ou uma superfície sólida. O soluto, fase móvel e fase estacionária formam um sistema terciário. Assim que o soluto é distribuído entre as duas fases, acontece interações entre o soluto e fase estacionária. A atração do soluto pela fase estacionária resulta no retardamento do movimento através do sistema cromatográfico. Cada componente é distribuído entre as duas fase com um equilíbrio definido pelo coeficiente de distribuição (ou coeficiente de partição, K). Quanto maior o valor de K maior a afinidade do componente com a fase estacionária (PIRES, 1989; COLLINS et al., 1995; LOUGH et al., 1995).

A velocidade de migração dos componentes no sistema cromatográfico depende: (a) da composição e propriedades da fase móvel; (b) tipo e propriedade da fase estacionária; (c) forças intermoleculares entre os componentes e as fases estacionárias e móvel; (d) temperatura.

A fase móvel na cromatografia gasosa é freqüentemente um gás de arraste cuja função é simplesmente transportar os componentes através da coluna. Os fatores de controle são a escolha da fase estacionária e a temperatura da coluna.

Em cromatografia líquida tanto a fase móvel quanto a fase estacionária influenciam no coeficiente de distribuição.

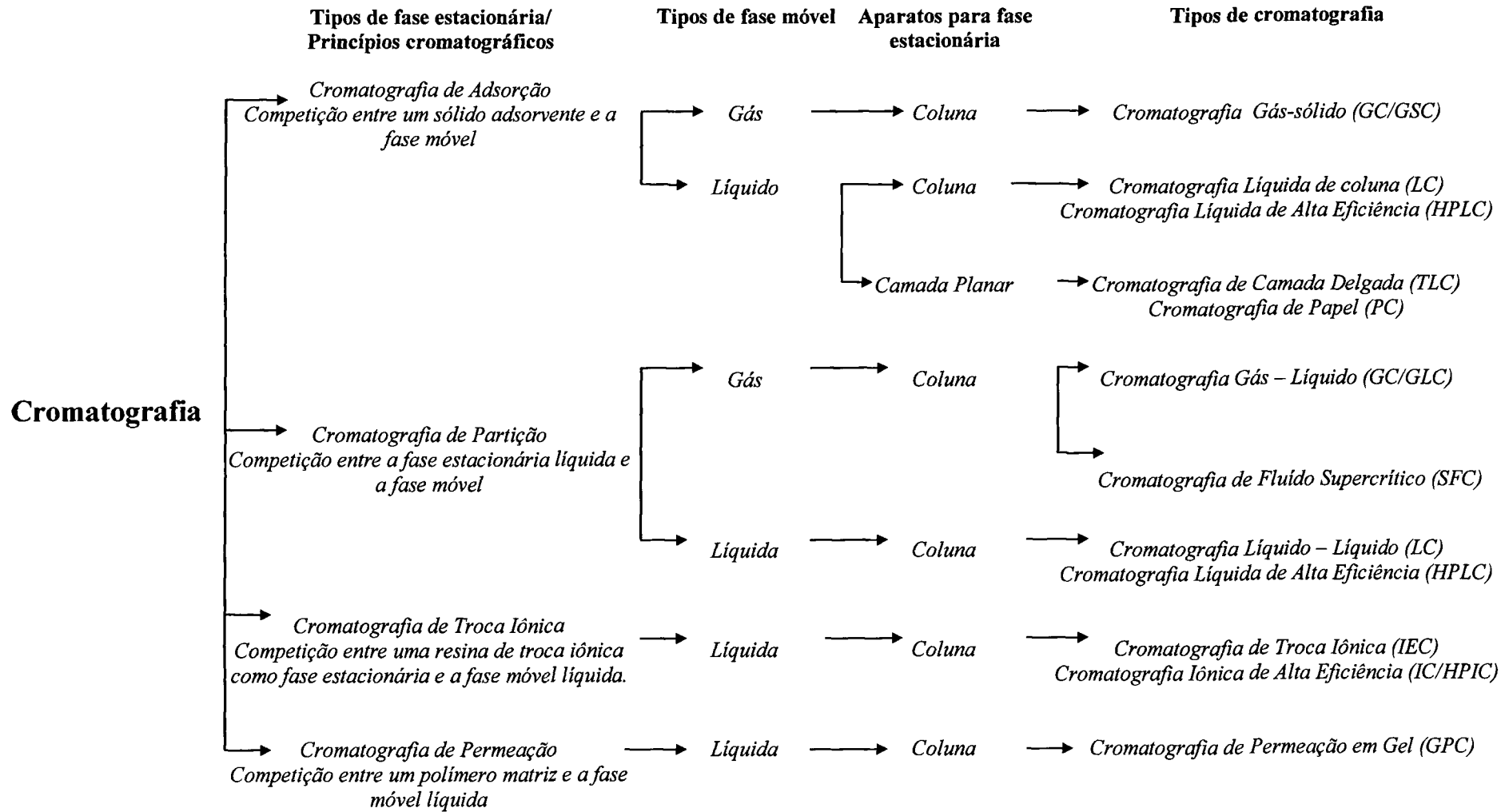


FIGURA3.1: Métodos Cromatográficos

Fonte: BRAITHWAITE et al., 1996:10.

3.2.1 PARÂMETROS PARA A AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO

O objetivo da cromatografia é separar os componentes da amostra, de acordo com sua migração ao longo da fase estacionária, obtendo-se, na detecção, picos separados. A Figura 3.2. representa os parâmetros que caracterizam uma separação cromatográfica.

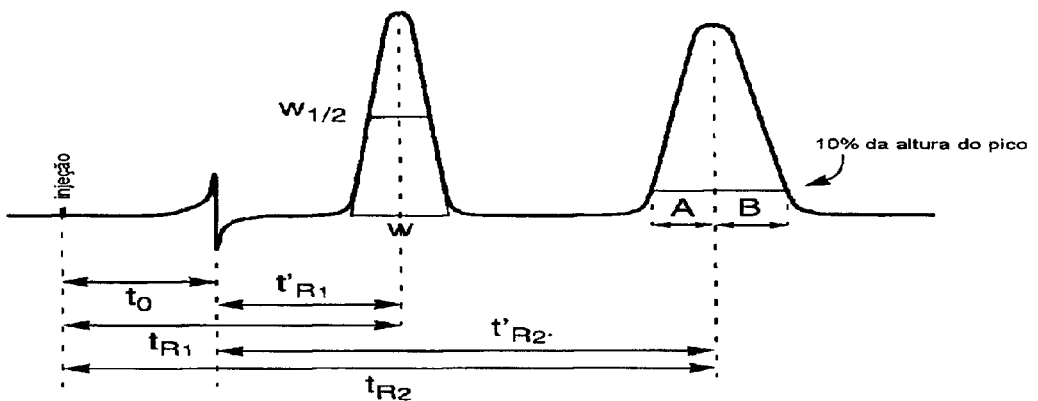


FIGURA 3.2.: Representação esquemática de um cromatograma.

Fonte: LOUGH et al., 1995.

Onde:

- w : largura do pico na base do cromatograma;
- $w_{1/2}$: largura do pico a meia altura;
- t_0 : tempo morto. É o tempo necessário para um composto inerte migrar do início (injeção) ao fim da coluna (detetor), sem sofrer qualquer interação com a fase estacionária;
- A e B : simetria do pico (medida à 10% da altura do pico). O valor da relação A/B deve aproximar-se de 1;

- t_R : tempo de retenção: É o tempo gasto desde o ato de injeção até a saída do componente do sistema;
- t'_R : tempo de retenção ajustado. Definido como o tempo médio que um composto permanece retido na fase estacionária. Calcula-se pela diferença entre o tempo de retenção e o tempo morto.

$$t'_R = t_R - t_0 \quad (3.1)$$

A seguir serão sumarizados alguns dos termos básicos freqüentemente utilizados em cromatografia:

- k' : razão de distribuição das massas (ou, como era definido fator de capacidade ou retenção). É a razão molar do composto nas fases estacionária e móvel. O fator de capacidade mede quanto tempo um componente permanece retido na fase estacionária comparado com o tempo que passa migrando na fase móvel durante a corrida. O k' indica o grau de afinidade que a coluna e a fase móvel possuem para aquele componente. Quanto maior k' mais demorada é a análise. O valor de k' depende exclusivamente da fase estacionária utilizada e dos solventes empregados. Pode ser expresso de várias formas, destacando-se:

$$k' = (t_{R1} - t_0) / t_0 \quad (3.2)$$

- α : seletividade ou coeficiente/fator de separação. É a medida do potencial do sistema cromatográfico para separar dois componentes. Se α igual a uma unidade, os picos são incidentes, não ocorrendo separação. Sendo o valor de α igual a 1,3 tem-se que a coluna retém 30 % mais um componente do que o outro. Quanto maior o valor de α , mais facilmente os componentes são separados, no entanto os valores entre 1,1 e 1,4 são recomendados.

$$\alpha = k_2/k_1 = (V_2 - V_0) / (V_1 - V_0) \quad (3.3)$$

- R_s : resolução. É calculada a partir da distância entre dois picos adjacentes dividida pela média das larguras de sua respectivas bases, w dos mesmos.

Quando o valor de R_s for igual ou maior que "1", os picos estão completamente separados. A resolução depende de três fatores importantes: coeficiente de separação, fator de capacidade e eficiência da coluna.

$$R_s = (t_{R2} - t_{R1}) / 0,5 (w_1 + w_2) \quad (3.4.)$$

- **N:** eficiência ou número de pratos teóricos. Caracteriza a eficiência da coluna, a qualidade do material que a preenche e o fenômeno de transferência de massas. Mede o alargamento do pico de um componente causado pelo sistema. Os fatores que influenciam no número de pratos teóricos são: comprimento da coluna, diâmetro da partícula da fase estacionária, fluxo da fase móvel e temperatura da coluna. Um prato teórico pode ser considerado equivalente a uma etapa de equilíbrio entre as duas fases. Quanto maior o número de pratos, mais equilíbrios existirão, maior será a eficiência e, portanto, melhor a separação.

$$N = 16 (t_{R1} / W)^2 \quad \text{Ou} \quad N = 5,54 (t_{R1} / W_{1/2})^2 \quad (3.5)$$

- **H:** Altura equivalente a um prato teórico. Compara a eficiência de duas colunas de diferentes comprimentos.

$$H = L/N \quad (3.6)$$

Onde, L é o comprimento da coluna em cm.

3.3 CROMATOGRAFIA DE ÍONS

Cromatografia líquida, como descrito, é um nome genérico usado para descrever alguns processos cromatográficos cuja fase móvel é um líquido. A cromatografia líquida de alta eficiência é um tipo de cromatografia líquida que emprega pequenas colunas, recheadas de materiais especialmente preparados e uma fase móvel que é eluída sob altas pressões.

Cromatografia de íons (Ion Chromatography – IC) é um termo geral utilizado para as várias técnicas de cromatografia líquida de coluna, utilizada para a análise de compostos iônicos ou ionizáveis. Fundamenta-se no fenômeno da troca iônica. Dos diversos módulos de detecção existentes destaca-se o detetor condutimétrico(PIRES, 1992). Este tipo de detecção geralmente envolve dois tipos de sistema:

(a) Cromatografia de íons com coluna simples.

Nesse sistema, a coluna analítica é ligada diretamente à célula condutimétrica e exige-se, como pré requisito, que o trocador tenha baixa capacidade de troca (0,007 – 0,09 meq/g) para que o eluente também tenha baixa força iônica e baixa condutividade, permitindo que os analitos sejam detectados somente com supressão eletrônica do sinal de condutividade da linha de base.

(b) Cromatografia de íons com supressão química.

Para baixas concentrações iônicas a condutividade é uma função da concentração. Porém, seu emprego sempre foi limitado na análise por troca iônica devido a alta condutividade do eletrólito eluente, necessitando de uma supressão química.

Baseado em uma patente da "Dow Chemical", obtida em 1975, esse sistema consiste em um dispositivo supressor de interferentes que remove o sinal elétrico do eluente, possibilitando que os sinais dos íons de interesse na amostra fossem detectados, mesmo com eluentes de alta condutividade. Isso eliminou a barreira que impedia a análise de íons por via cromatográfica, possibilitando a análise de amostras com concentrações muito baixas.

A técnica geralmente utiliza uma coluna separadora e um sistema supressor em série. A coluna separadora é uma coluna cromatográfica na qual resolve-se a mistura, separando-se os íons. O sistema supressor é acoplado à coluna de separação. A função do sistema supressor é suprimir ou neutralizar o

eluente, reduzindo quimicamente a condutividade dos íons no eluente e, ao mesmo tempo, converter as espécies de interesse numa forma mais condutiva, como ácidos ou bases, que são então monitorados pela célula condutimétrica.

A vantagem da cromatografia de íons comparada a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é a estabilidade da fase estacionária empregada. O copolímero estireno - divinilbenzeno (S/DVB) usado como material suporte em IC tem elevada estabilidade aos ácidos e às bases fortes e é menos afetado por matrizes complexas do que o material à base de sílica utilizado em HPLC.

Um esquema da técnica para análise de cátions e outro para a ânions é apresentado na Figura 3.3.

3.4 FASE ESTACIONÁRIA

A seleção da fase estacionária, bem como dos parâmetros cromatográficos, determina a qualidade da análise. A alta eficiência de separação na cromatografia de íons é devido às propriedades das resinas de separação. Entre os materiais utilizados como suportes da fase estacionária encontram-se as de sílica de fase normal ou reversa (separação por polaridade) e materiais de troca iônica (resinas de troca iônica) preparadas de poliestireno divinilbenzeno (DVB).

A moderna cromatografia de troca iônica, normalmente, utiliza três diferentes tipos de resina: resinas poliméricas macroporosas (ou macro-reticular); resinas poliméricas superficialmente porosas e peliculares (catiônicas e/ou aniônicas) e, resinas microporosas com fases ligadas.

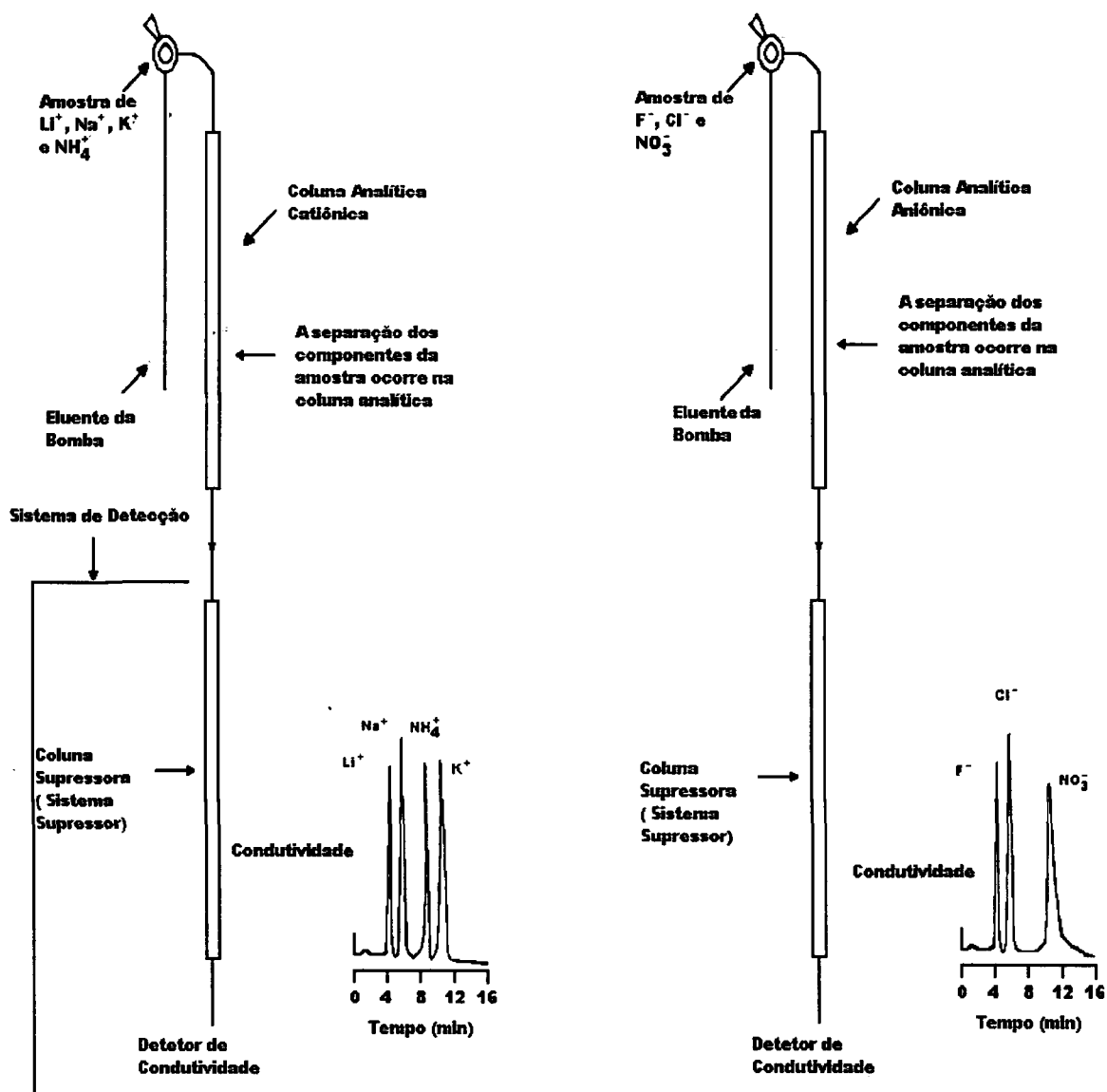


FIGURA 3.3.: Fluxograma da configuração da técnica de cromatografia de íons com supressor de condutividade.

As resinas de troca aniônica peliculares, também conhecidas como resinas de troca superficial ou de superfície modificada, são copolímeros de estireno e divinilbenzeno de superfície modificada, com tamanho de 40 a 60 μm . São compostas de uma parte interna inerte, mecanicamente estável, recoberta por um

filme fino de grupo sulfônico (10 a 25 μm) e partículas de látex totalmente aminadas com diâmetro de 0,1 μm e grupo funcional de troca $-\text{N}^+ \text{R}_3$ (Figura.3.4). A difusão na resina é determinada pelo tamanho da partícula de látex e pelo grau da superfície sulfonada. O material apresenta boa estabilidade, podendo-se trabalhar num intervalo de pH de 0 a 14.

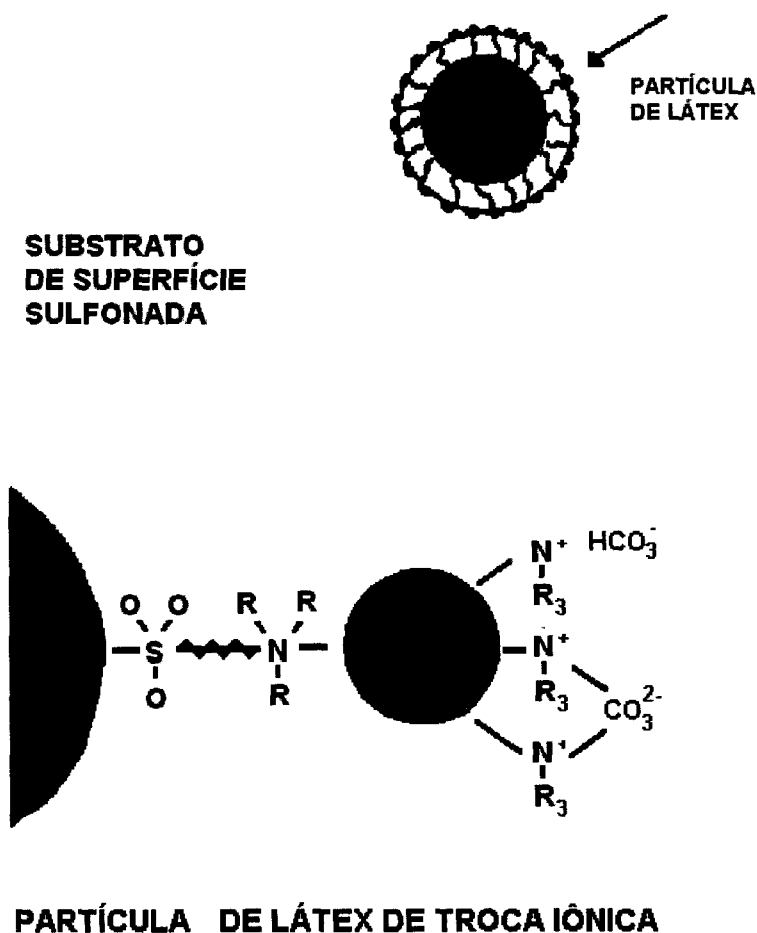


FIGURA 3.4 - Estrutura de uma resina aniônica com partícula de látex.

Fonte: PIRES, 1989

As resinas de troca catiônica peliculares possuem a mesma estrutura básica das resinas de troca aniônica peliculares, isto é, uma base inerte, mas com a superfície sulfonada para troca de cátions (Figura 3.5). Como a base da resina catiônica é fortemente hidrofóbica, a difusão de espécies altamente dissociadas e hidratadas na resina pode ser considerada desprezível. Dessa forma, os

caminhos de difusão são curtos e a eficiência é alta, quando comparada com a dos trocadores convencionais (PIRES, 1989).

Resinas macroporosas de superfície aminada ou sulfonada são trocadores aniônicos de utilizam XAD como base. São estáveis num intervalo de pH de 0 a 14 e análogas à resinas do tipo pelicular.

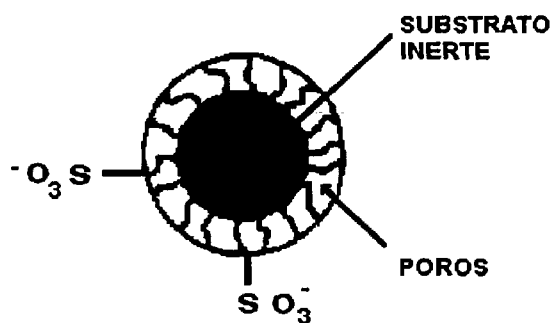


FIGURA 3.5.: Estrutura de uma resina de troca catiônica de superfície sulfonada.

Fonte: PIRES, 1989

3.5 SISTEMA SUPRESSOR

Os primeiros sistemas supressores foram colunas contendo resinas de troca iônica de alta capacidade de troca ($3 - 5 \text{ meq.g}^{-1}$) (PIRES, 1989). Esses sistemas, apesar de eficientes possuem a limitação da regeneração, limitando o número de amostras em função da capacidade de troca da resina.

Com o avanço das micro - membranas foram introduzidos supressores de membranas semi - permeáveis permitindo a utilização de sistemas de gradiente e com a vantagem de serem sistemas auto - regenerantes. Esse sistema apresenta a vantagem da auto-regeneração contínua, sem a necessidade de se interromper a análise para a regeneração, além de melhorar o limite de detecção, a capacidade dinâmica de supressão e possibilitando a utilização de alguns

solventes orgânicos. A Figura 3.6 apresenta alguns desses mecanismos de supressão.

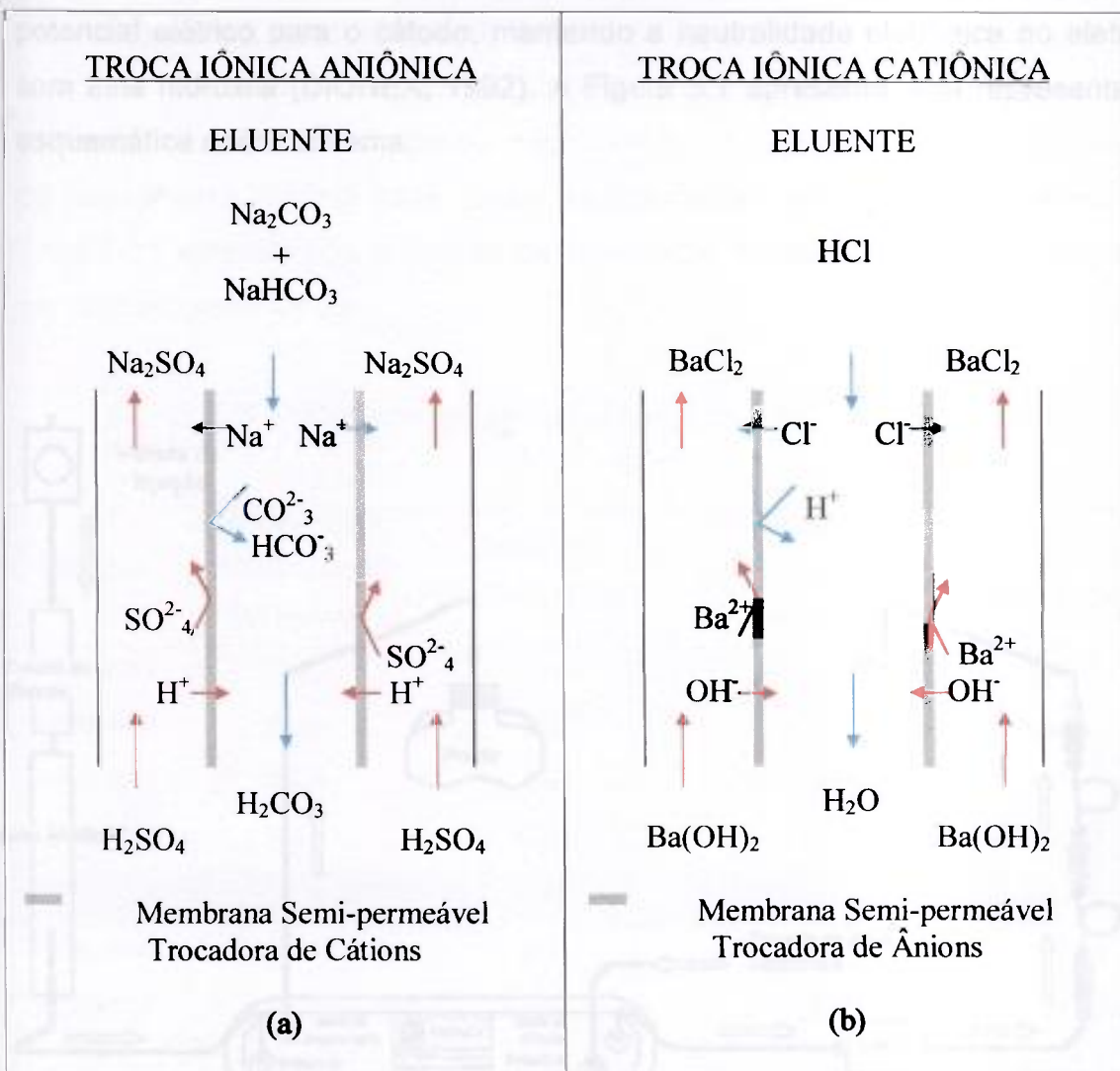


FIGURA 3.6.: Supressão auto-regenerantes com membrana semi-permeável

Fonte: DIONEX, 1992

O sistema ainda permite que seja acoplado um controlador de supressão eletrolítico, realizando a eletrólise do eluente ou da água, permitindo que este seja usado como regenerante. O supressor auto-regenerante aniônico necessita de uma alimentação constante de água na câmara regenerante. A água ao entrar no sistema sofre eletrólise formando hidrogênio (gás) e íons hidróxila na câmara

catódica. Os cátions em geral permeiam a membrana em direção do cátodo permitindo que os íons hidrônio se movam da câmara anódica até a câmara do eluente para neutralizar o íon hidroxila. Íons de sódio do eluente são atraídos pelo potencial elétrico para o cátodo, mantendo a neutralidade eletrônica no eletrodo com íons hidroxila (DIONEX, 1992). A Figura 3.7 apresenta uma representação esquemática desse sistema.

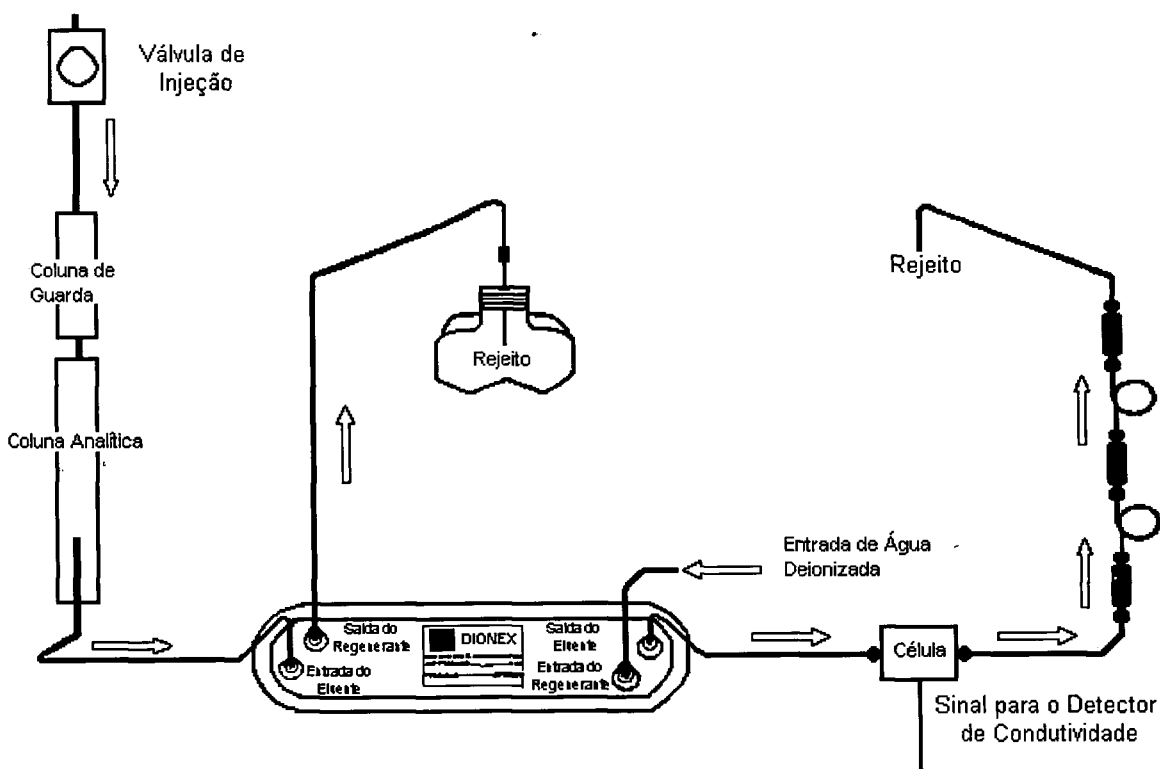


FIGURA 3.7.: Diagrama de um sistema cromatográfico utilizando o sistema de supressão auto-regenerante com controlador.

Fonte: DIONEX, 1992

3.6. COLUNA DIONEX HPIC-AS5

A coluna analítica utilizada neste trabalho foi uma coluna empacotada aniônica pelicular denominada HPIC-AS5, da DIONEX. Geralmente utilizada para a análise de ânions inorgânicos hidrofóbicos, pois os grupos funcionais das partículas de látex são menos hidrofóbicos. A seletividade das colunas é particularmente influenciada pelas características estruturais das resinas. A Tabela 3.1 apresenta as principais características de diferentes colunas utilizadas em cromatografia de íons.

TABELA 3.1.: Características das colunas de troca aniônica DIONEX.

COLUNA	TAMANHO DA PARTÍCULA DO MATERIAL	GRAU DE "CROSSLINKING"	TAMANHO DA PARTÍCULA DO LATEX	HIDROFOBICIDADE DO GRUPO FUNCIONAL
HPIC-AS1	25 μ m	5%	MÉDIA	MENOS
HPIC-AS2	25 μ m	5%	MÉDIA	MAIS
HPIC-AS3	25 μ m	2%	PEQUENA	MAIS
HPIC-AS4	15 μ m	3,5%	PEQUENA	MAIS
HPIC-AS5	15 μ m	1%	PEQUENA	MENOS
HPIC-AS6	10 μ m	5%	GRANDE	MAIS
HPIC-AS7	10 μ m	5%	GRANDE	MAIS

Fonte: WEISS, 1988

3.7. DETERMINAÇÃO DO CRÔMIO POR CROMATOGRÁFIA DE ÍONS

Encontramos na literatura vários trabalhos aplicando a cromatografia de íons para a determinação de crômio em amostras de água, água residual e resíduos sólidos sendo que alguns destes métodos permitem a especiação do crômio (DIONEX, 1987, 1990; ARA et al., 1991). A Tabela 3.2 apresenta algumas das aplicações da cromatografia de íons na área ambiental.

TABELA 3.2: Aplicações da cromatografia de íons em amostras ambientais

AMOSTRA	ÍONS	COLUNA ANALÍTICA	ELUENTE	DETETOR	COMENTÁRIOS
Água residual ⁽¹⁾	CrVI e CrIII	Dionex-CS5	2,0mM PDCA 2,0mM NaHPO ₄ 10mM NaI 50mM CH ₃ CO ₂ NH ₄ 2,8mM LiOH	Vis. 520nm,	Reação pós-coluna LD - 5µg/L
Água natural ⁽²⁾	MoO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻	Dionex troca aniônica	6,0mM Na ₂ CO ₃	Condutância	LD-1µg/L; DPR-15%; tempo de análise 17min
Água natural e industrial ⁽³⁾	CrVI e CrIII	Dionex-CS2 e Dionex-AS7	7,5mM citrato de tri lítio	Corrente de plasma direta ou AAS	LD-1µg/L; especificação de elemento; tempo de análise < 6min
Solos e Esgotos ⁽⁴⁾	CrO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Wescan base de resina (269-029)	5,0mM ác. p-Hidroxibenzóico (pH 8,5)	Condutância	Impurezas orgânicas removidas por extração da fase sólida; LD-92µg/L; DPR-1,98% (500µL); tempo de análise 16min
Solos ⁽⁵⁾	MoO ₄ ²⁻ Cl ⁻ NO ₃ ⁻ , PO ₄ ²⁻ e SO ₄ ²⁻	Waters TKS gel IC-Pak Anion-I (26770)	5,0mM ác. p-Hidroxibenzóico (pH 8,5)	Condutância	LD-45µg/L; tempo de análise 15min; DPR-2,7% (500µ)
Solos e Plantas ⁽⁶⁾	MoO ₄ ²⁻ WO ₄ ²⁻	Cosmosil C ₁₈	1,5mM Tiron, 30mM brometo de tetrabutilamônio	UV 295nm	Tempo de análise 11min; DPR2,4-4,5%
Aerosol ⁽³⁾	Cr VI	Dionex AS5	0,5mM NaOH 7,0mM Na ₂ CO ₃	Condutância	LD-1µg/mL; DPR-4,3%; tempo de análise 8min

OBS: LD = Limite de detecção; DPR = Desvio padrão relativo.

Fonte: FRANKENBERGER Jr. et al., 1990⁽³⁾; DIONEX, 1987⁽¹⁾; MEHRA. et al., 1989(a)⁽⁵⁾, 1989(b)⁽⁴⁾; FICKLIN, 1982⁽²⁾; YAMADA et al., 1987⁽⁶⁾.

CAPÍTULO 4

4. PARTE EXPERIMENTAL

Visando alcançar os objetivos:

- a) Especificação do crômio hexavalente (separação e determinação) utilizando a cromatografia de íons com detecção condutimétrica.
- b) Avaliação do sistema supressor utilizado em IC.
- c) Especificação do crômio hexavalente (separação e determinação) utilizando resina de troca iônica e detecção espectrofotométrica UV-visível.

Dividiu-se os estudos experimentais em etapas distintas:

- Estabelecimento dos parâmetros cromatográficos quanto a separação e identificação do crômio hexavalente, como: linearidade da resposta do detetor, limite de detecção e determinação, reprodutibilidade do tempo de retenção e altura do pico;
- Estudo da composição e concentração de eluentes para reduzir ou eliminar a interferência de oxiânions como molibdato (MoO_4^{2-}) e tungstato (WO_4^{2-}) e de ânions comuns como fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-});
- Avaliar sistemas supressores utilizados em cromatografia de íons, para diminuir o ruído da linha base (coluna supressora com resina de troca iônica de regeneração periódica e sistema com membranas semi-permeáveis auto-regenerante);

- Realizar estudos de pré - concentração e separação do Cr VI utilizando coluna de troca iônica contendo uma resina aniônica forte seguida da determinação espectrofotométrica;
- Aplicar a metodologia estudada para a especiação de crômio em amostras de água natural e potável, proveniente de áreas de captação superficial de águas para abastecimento público, e de efluentes de processos e águas residuárias de uma indústria galvânica.

4.1 EQUIPAMENTOS

1. Cromatógrafo de íons - modelo 10 - Dionex, equipado com sistema supressor de colunas, detetor de condutividade e registrador; 1982 – 1996;
2. Cromatógrafo de íons - modelo DX-120 - Dionex, equipado com sistema supressor auto-regenerante, detetor de condutividade e integrador, Waters 746 – data module; 1996;
3. Condutímetro, modelo CD-20 - Digimed;
4. Espectrofotômetro de Absorção Molecular, Feixe Duplo - modelo 356 - Perkin Elmer;
5. pHmetro - Modelo 330 – Orion, digital;
6. Sistema de purificação de água Milli-Q. Millipore;
7. Espectrofotômetro de absorção atômica, Perkin Elmer 5000.

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Todos os seguintes usados são de grau analítico:

- Cromato de potássio (K_2CrO_4), Merck;
- Padrão de Crômio III, 1 g.L^{-1} , Merck;
- Bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$), Carlo Erba;
- Carbonato de sódio (Na_2CO_3), Merck;
- 4 – Cianoenol 95% (p – cianofenol), Aldrich;

- Ácido sulfúrico - 96%, Merck;
- Hidróxido de sódio (NaOH), Merck;
- Fluoreto de sódio (NaF), Merck;
- Cloreto de sódio (NaCl), Merck;
- Sulfato de sódio (Na₂SO₄), Merck;
- Nitrato de sódio (NaNO₃), P.A., Merck.
- Molibdato de sódio (Na₂MoO₄.2H₂O), Merck;
- Tungstato de sódio (Na₂WO₄.2H₂O), Merck;
- 1,5 - Difenilcarbazida, Aldrich;
- Acetona, Merck;
- Sulfato de amônio [(NH₄)₂SO₄], J. T. Baker;
- Hidróxido de amônio (NH₄OH), Merck;
- U₃O₈, IPEN/CNEN-SP.
- Água ultra – pura, Milli-Q, condutividade < 1 uS.cm⁻¹;
- Resina de troca iônica Dowex 1x10, forma R-Cl;
- Resina de troca iônica Dowex 50W – X12, forma R-H.

4.3 PADRÕES E SOLUÇÕES

Todas as soluções-padrão e soluções-estoque e eluentes foram preparados com água deionizada (água deionizada ultra–pura com condutividade específica <1,0μS.cm⁻¹). Para a preparação das soluções-padrão as soluções-estoque foram diluídas nas concentrações desejadas. As soluções padrão menos concentradas foram preparadas diariamente por diluições sucessivas com água ultra–pura e guardadas em frascos de polietileno.

Todo o material (vidraria, material de polietileno) foi lavado com ácido nítrico, várias vezes com água destilada e por último com água deionizada ultra – pura.

4.3.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES - ESTOQUE E PADRÕES

- *Solução estoque de cromato, 1g CrVI.L⁻¹*: Dissolver 0,37348g de K₂CrO₄ (previamente seco em estufa a 120⁰C por 2 horas) com água deionizada, transferir para um balão volumétrico de 100mL e completar o volume com água.
- *Solução estoque de molibdato, 1g MoVI.L⁻¹*: Dissolver 0,2522g de Na₂MoO₄.2H₂O (previamente seco em dessecador, na presença de ácido sulfúrico concentrado, por 24 horas) com água deionizada, transferir para um balão volumétrico de 100ml e completar o volume com água. Para a preparação das soluções padrão a solução estoque foi diluída nas concentrações desejadas.
- *Solução estoque de tungstato, 1g W VI.L⁻¹*: Dissolver 0,1794g de Na₂WO₄.2H₂O (previamente seco em dessecador, em presença de ácido sulfúrico concentrado, por 24 horas) com água deionizada, transferir para um balão volumétrico de 100ml e completar o volume com água deionizada. Para a preparação das soluções padrão a solução estoque foi diluída nas concentrações desejadas.
- *Solução estoque de fluoreto, 1g F⁻.L⁻¹*: Dissolver 0,2210g de NaF, previamente seco a 110⁰C, em água deionizada, transferir para balão volumétrico de 100ml e completar o volume com água.
- *Solução estoque de cloreto, 1g Cl⁻.L⁻¹*: Dissolver 0,1648g de NaCl, previamente seco a 110⁰C, em água deionizada, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água deionizada.
- *Solução estoque de sulfato, 1g SO₄²⁻.L⁻¹*: Dissolver 0,1478g de Na₂SO₄, previamente seco a 110⁰C, em água deionizada, transferir para balão volumétrico de 100ml e completar o volume com água deionizada.

- *Solução estoque de nitrato, 1g NO₃⁻.L⁻¹*: Dissolver 0,1371g de NaNO₃, previamente seco a 110⁰C, em água deionizada, transferir para balão volumétrico de 100ml e completar o volume com água deionizada.
- *Solução estoque de Cr III, 0,08g Cr.L⁻¹* (PERKIN ELMER, 1973): Pipetar 5mL da solução - estoque de crômio VI, adicionar 15mg de Na₂SO₃ e 0,5mL HNO₃, evaporar até secura, adicionar novamente 0,5mL de HNO₃, e evaporar. Dissolver o resíduo em 1mL de HNO₃ e completar o volume de 200mL em balão volumétrico com água deionizada.
- *Soluções padrão*: A partir das soluções - estoque preparou-se soluções - padrão contendo diferentes concentrações dos ânions e mistura destes.
- *Solução de 1,5-difenilcarbazida* (Reagente colorimétrico) (SANDELL, 1959; STANDARD METHODS, 1989): Dissolver 0,25g de difenilcarbazida em acetona. Transferir para um balão volumétrico de 50mL e completar o volume com acetona. Filtrar se necessário.

4.3.2 PREPARO DOS ELUENTES

Para os estudos de separação do crômio por cromatografia de íons utilizou-se: carbonato de sódio, bicarbonato de sódio e p-cianofenol.

Para os estudos de separação das espécies Cr III e Cr IV em sistema de colunas de troca iônica convencional utilizou-se sulfato de amônio e hidróxido de amônio.

Todos os eluentes foram preparados com água deionizada ($< 1,0\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e foram filtrados em papel de filtro $\leq 0,45\mu\text{m}$. Os eluentes contendo o complexante orgânico (p-cianofenol) foram preparados a cada cinco dias para evitar o aparecimento de fungos.

1) 1,4mM NaHCO₃ / 1,1mM Na₂CO₃: Dissolver 0,1176g de NaHCO₃ e 0,1166g de Na₂CO₃ (previamente secos em estufa a 120⁰C por 2 horas). Em seguida

transferir esta solução para um balão volumétrico de 1,0L e completar o volume com água deionizada.

2) 4,3mM NaHCO_3 / 3,4mM Na_2CO_3 / 100mg.L⁻¹ de p-cianofenol: Dissolver 0,3612g de NaHCO_3 e 0,3604g de Na_2CO_3 (previamente seco em estufa a 120^oC por 2 horas), juntamente com 100mg de p-cianofenol com água deionizada. Em seguida transferir esta solução para um balão volumétrico de 1,0L e completar o volume com água deionizada.

3) 4,3mM NaHCO_3 / 3,4mM Na_2CO_3 / 80mg.L⁻¹ de p-cianofenol: Dissolver 0,3612g de NaHCO_3 e 0,3604g de Na_2CO_3 (previamente seco em estufa a 120^oC por 2 horas), juntamente com 80 mg de p-cianofenol com água deionizada. Em seguida transferir esta solução para um balão volumétrico de 1,0L e completar o volume com água deionizada.

4) 3,4mM NaHCO_3 / 2,7mM Na_2CO_3 / 100mg.L⁻¹ de p-cianofenol: Dissolver 0,2856g de NaHCO_3 e 0,2850g de Na_2CO_3 (previamente seco em estufa a 120^oC por 2 horas), juntamente com 100mg de p-cianofenol com água deionizada. Em seguida transferir esta solução para um balão volumétrico de 1,0L e completar o volume com água deionizada.

5) 2,8mM NaHCO_3 / 2,2mM Na_2CO_3 / 100mg.L⁻¹ de p-cianofenol: Dissolver 0,2352g de NaHCO_3 e 0,2343g de Na_2CO_3 (previamente seco em estufa a 120^oC por 2 horas), juntamente com 100mg de p-cianofenol com água deionizada. Em seguida transferir esta solução para um balão volumétrico de 1,0L e completar o volume com água deionizada.

6) 2,5M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / 1,0M NH_4OH : Pesar 330g de sulfato de amônio, dissolver com água deionizada e adicionar 65mL de hidróxido de amônio concentrado. Após dissolução transferir a solução para um balão volumétrico de 1,0L, completar com água deionizada e estocar em frasco de vidro.

4.3.3 OBSERVAÇÕES E CUIDADOS ESPECIAIS

A cromatografia de íons é uma técnica essencialmente aplicada para amostras aquosas dessa forma, para que se possa fazer uma análise sem prejudicar o funcionamento do sistema a amostra ou solução a ser injetada deverá estar isenta de material particulado ($< 0,45\mu\text{m}$).

4.4 ESTUDOS DE ESPECIAÇÃO DO CRÔMIO VI UTILIZANDO CROMATOGRAFIA DE ÍONS COM DETECÇÃO CONDUTIMÉTRICA

Eluentes complexantes têm sido amplamente aplicados em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) mostrando-se seletivos para ânions ou para cátions susceptíveis de serem medidos por condutividade.

Para estudar a separação do íon cromato usando-se a cromatografia de íons, utilizou-se como eluente ou fase móvel soluções alcalinas contendo carbonato e bicarbonato de sódio.

Utilizou-se uma coluna contendo resina menos hidrofóbica, de alta resistência, ION PAC AS5 e verificou-se que essa coluna tem ótima eficiência para cromato.

Os ânions hidrofóbicos, devido ao tamanho do seu raio, são fortemente adsorvidos pela fase estacionária, resultando em picos com caudas largas. Portanto, a hidrofobicidade do grupo funcional é um pré-requisito para a escolha da resina.

A coluna analítica ION PAC AS5 foi desenvolvida para analisar os ânions hidrofóbicos como os oxiânions, pois seus grupos funcionais são menos hidrofóbicos tornando possível a utilização da mistura NaHCO_3 e Na_2CO_3 como eluente. Para os ânions hidrofóbicos deve-se adicionar o p-cianofenol ao eluente. Este aditivo orgânico bloqueia os sítios de adsorção na superfície da fase estacionária e reduz o problema da cauda no pico (WEISS, 1986).

4.4.1. ESTUDO DO TEMPO DE RETENÇÃO E ALTURA DO PICO

Inicialmente injetou-se separadamente soluções padrão de Cr VI e de Cr III para verificar possível identificação, separação e detecção das espécies.

A princípio fizeram-se estudos utilizando soluções eluentes de carbonato e bicarbonato de sódio ($\text{NaHCO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3$) em várias concentrações. Verificou-se que somente a espécie hexavalente é fortemente retida na coluna necessitando-se da adição de um agente complexante orgânico para que a eluição ocorresse de forma rápida e quantitativa.

Fez-se ensaios com soluções eluentes contendo p-cianofenol em diversas concentrações (20 a 120mg.L^{-1}). O sistema de eluição utilizado é isocrático, isto é, mantêm-se constantes a concentração e o pH do eluente.

A Figura 4.1 apresenta um cromatograma de identificação do cromato utilizando-se como eluente $4,3\text{mM NaHCO}_3 / 3,4\text{mM Na}_2\text{CO}_3 / 100\text{mg.L}^{-1}$ de p-cianofenol (WEISS, 1986).

Uma vez identificado o pico estudou-se a repetibilidade do tempo de retenção e da altura do pico para verificar se existe repetibilidade na separação nessas condições. A Tabela 4.1 apresenta os resultados deste estudo.

Os resultados do estudo da repetibilidade do tempo de retenção e da altura do pico do Cr VI mostraram-se eficientes, apresentando um desvio padrão de 0,04 e 0,05, respectivamente.

TABELA 4.1: Repetibilidade do tempo de retenção e altura do pico do cromato

Eluente: $4,3\text{mM NaHCO}_3 / 3,4\text{mM Na}_2\text{CO}_3 / 100\text{mg.L}^{-1}$ p-cianofenol

Coluna analítica: HPIC-AS5 – Sistema Supressor: coluna catiônica

Concentração: 2mg.L^{-1} de Cr VI.

ALTURA DO PICO (cm)	TEMPO DE RETENÇÃO (cm)	TEMPO DE RETENÇÃO (min)
3,40	4,45	8:54
3,40	4,45	8:54
3,30	4,40	8:48
3,40	4,45	8:54
3,40	4,50	9:00
3,30	4,50	9:00
* 3,37±0,05	* 4,46±0,04	* 8,68±0,25

* média e desvio padrão

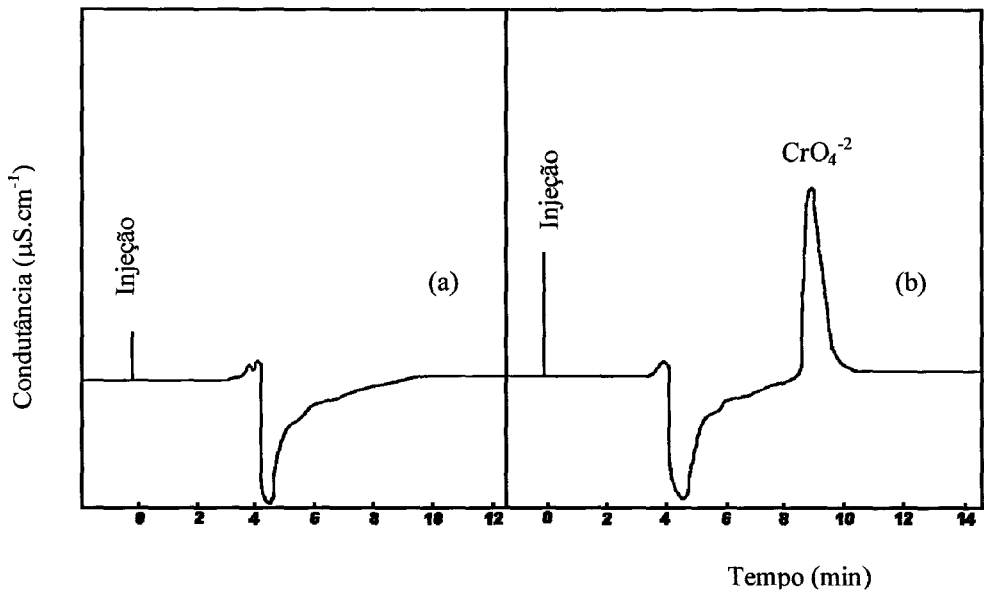


FIGURA 4.1: (a) Cromatograma de uma amostra de água deionizada (branco)
 (b) Cromatograma do cromato (concentração 2 mg.L^{-1} de Cr VI)

Condições aplicadas:

Eluente : $4,3\text{mM NaHCO}_3 / 3,4\text{mM Na}_2\text{CO}_3 / 100\text{mg.L}^{-1}$ p-cianofenol

Coluna analítica: HPIC-AS5 – Sistema Supressor: coluna catiônica

Condições do equipamento:

Detetor: Escala = $10\mu\text{S.cm}^{-1}$

Ajuste de sensibilidade do registrador = 2V

Vazão = $1,26 \text{ mL.min}^{-1}$

Loop = $200\mu\text{L}$

4.4.2 LINEARIDADE DE REPOSTA DO SISTEMA

Para se saber a faixa em que a resposta do detetor é linear com a concentração do íon em estudo e se as condições aplicadas são as mais adequadas para a quantificação é necessário construir curvas analíticas.

Como medida de quantificação utilizou-se a altura do pico. Obtiveram-se as curvas analíticas traçando-se a altura do pico em função da concentração do

analito. Os pontos das curvas analíticas foram obtidos em triplicata. As Figuras 4.2., 4.3. e 4.4. representam as curvas analíticas para o Cr VI, na forma de cromato. As condições experimentais estão descritas na própria figura.

As condições experimentais do equipamento foram mantidas constantes no decorrer de todo o estudo de ajuste de tempo de retenção. A coluna separadora (AS5) foi condicionada com o eluente até a linha de base permanecer constante.

O volume fixo de injeção ("loop") de amostra inicialmente foi de 100 μ L. Para que se pudesse aumentar a sensibilidade de detecção o "loop" de injeção foi aumentado para 200 μ L.

A amostra é introduzida no sistema de injeção com uma seringa hipodérmica descartável de 1mL. A temperatura da sala manteve-se constante, aproximadamente 25°C.

Obteve-se linearidade de resposta nas faixas de 0,02-0,20mg.L⁻¹ ; 0,20-8,00mg.L⁻¹ e 8,00-20,00mg.L⁻¹ de Cr VI e trabalhou-se com sensibilidade do detetor de 0,3; 1,0 e 10 μ S.cm⁻¹, respectivamente.

Trabalhando-se com um "loop" de 200 μ L o limite de detecção obtido para amostra de água potável foi de 0,02mg.L⁻¹ de Cr VI. Esse limite pode ser aumentado trabalhando-se com comprimentos de "loop" maiores (300 μ L a 500 μ L).

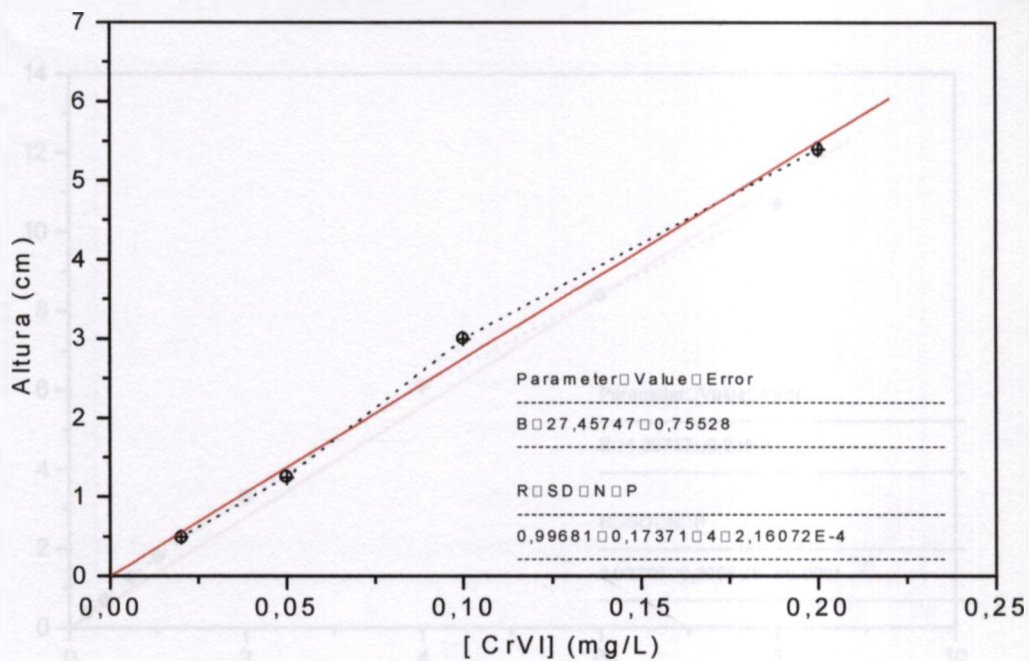


FIGURA 4.2 : Curva analítica do Crômio VI.

Faixa de concentração 0,02-0,2mg.L⁻¹.

Condições aplicadas:

Eluente : 4,3mM NaHCO₃ / 3,4mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol.

Coluna analítica: HPIC-AS5 – Sistema Supressor: coluna catiônica

Condições do equipamento :

Detetor: Escala = 3μS.cm⁻¹.

Ajuste de sensibilidade do registrador: 500mV.

Vazão = 1,30 mL.min⁻¹.

Loop = 200μL.

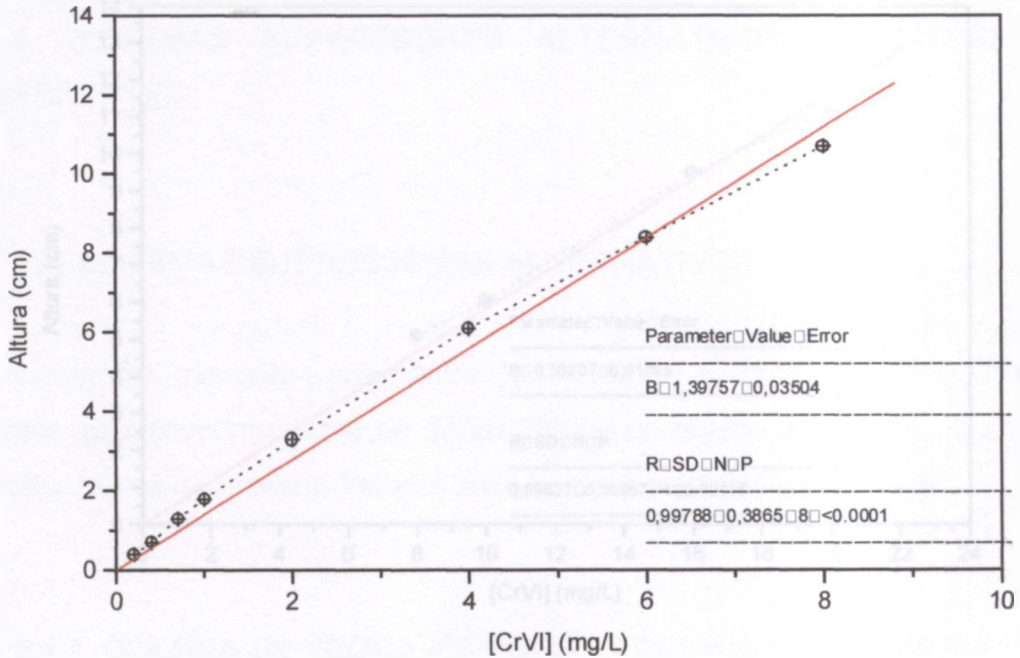


FIGURA 4.3: Curva analítica do Crômio VI.

Faixa de concentração 0,2 - 8,0 mg.L⁻¹.

Condições aplicadas:

Eluente : 4,3mM NaHCO₃ / 3,4mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol.

Coluna analítica: HPIC-AS5 – Sistema Supressor: coluna catiônica

Condições do equipamento :

Detetor: Escala = 10μS.cm⁻¹.

Ajuste de sensibilidade do registrador = 2V.

Vazão = 1,30 mL.min⁻¹.

Loop = 200μL

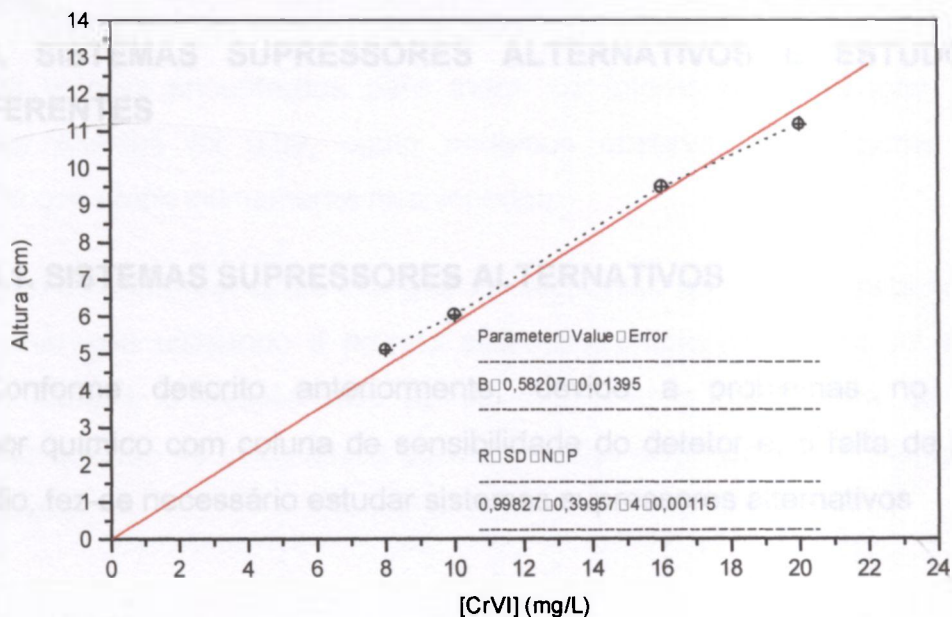


FIGURA 4.4: Curva analítica do Crômio VI.

Faixa de concentração 8,0-20,0mg.L⁻¹

Condições aplicadas:

Eluente : 4,3mM NaHCO₃ / 3,4mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol.

Coluna analítica: HPIC-AS5 – Sistema Supressor: coluna catiônica

Condições do equipamento :

Detetor: Escala = 10μS.cm⁻¹.

Ajuste de sensibilidade do registrador = 2V.

Vazão = 1,30 mL.min⁻¹.

Loop = 200μL.

CAPÍTULO 5

5. SISTEMAS SUPRESSORES ALTERNATIVOS E ESTUDO DOS INTERFERENTES

5.1. SISTEMAS SUPRESSORES ALTERNATIVOS

Conforme descrito anteriormente, devido a problemas no sistema supressor químico com coluna de sensibilidade do detetor e, a falta de peça de reposição, fez-se necessário estudar sistemas supressores alternativos

5.1.1. COLUNA DE TROCA IÔNICA COM RESINA DOWEX 50W-X12

Inicialmente utilizamos uma coluna empacotada com resina catiônica Dowex-X12.

Montou-se uma coluna supressora utilizando-se uma coluna de polietileno de alta densidade, de 150,0mm de altura por 6,8mm de diâmetro interno, empacotada com resina catiônica Dowex 50W-X12. Realizaram-se estudos prévios para avaliar o comportamento e verificar a eficiência da nova coluna, utilizando uma solução padrão dos ânions: fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}). A Figura 5.1 apresenta um cromatograma típico da separação desses analitos e, as Figuras 5.2 a, b, c, d representam as curvas analíticas destes ânions.

As condições de análise utilizadas para obter os parâmetros apresentados nas Figuras 5.2.a,b,c,d, foram as mesmas apresentadas no cromatograma da Figura 5.1.

Como podemos observar nas Figuras 5.2 a, b, c, e d, o sistema supressor preparado foi eficiente, semelhante ao sistema supressor comercial Dionex (PIRES, 1989), não interferindo na separação das espécies nem na sensibilidade do sistema.

Os valores encontrados para todos os fatores de correlação para os diferentes analitos foi 0,99, como podemos observar nas Figuras 5.2.a-d, indicando que estão intimamente relacionados.

Esta coluna mostrou-se eficiente na supressão química do sistema mas, a sua regeneração utilizando o próprio sistema cromatográfico não foi eficiente, havendo sempre a necessidade de se regenerar a resina fora do sistema (utilizando colunas de troca iônica convencionais) dispensando um tempo maior para análise.

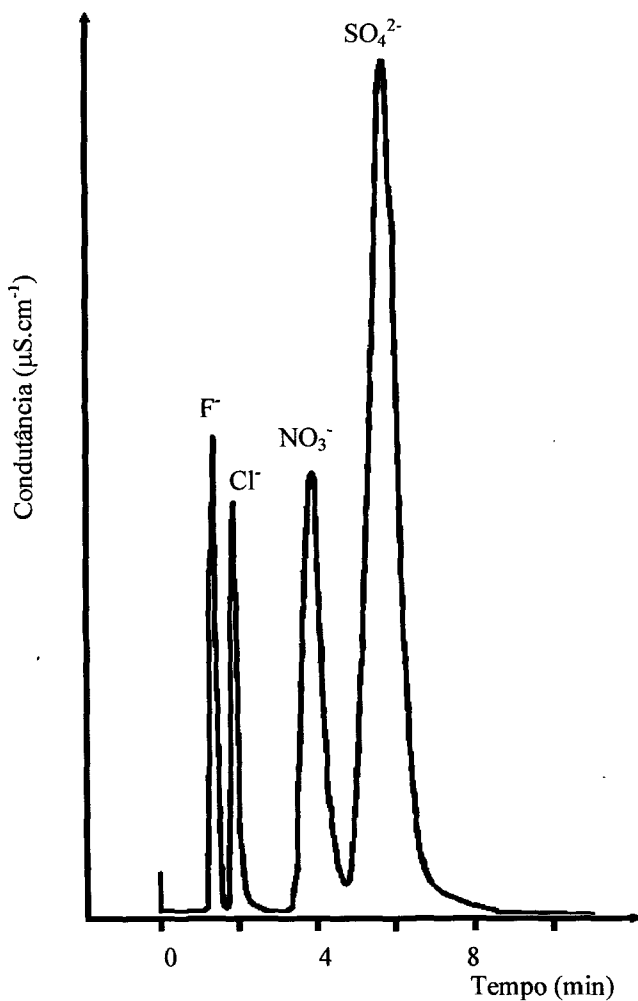


FIGURA 5.1.: Cromatograma de separação dos ânions: F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ utilizando como sistema supressor um coluna, preparada no laboratório, contendo resina Dowex 50W - X 12.

Condições aplicadas:

Eluente : 1,4mM NaHCO₃ / 1,1mM Na₂CO₃

Condições do equipamento :

Coluna analítica: HPIC-AS5 – Sistema Supressor: Dowex 50W - X 12

Detetor: Escala = 10μS.cm⁻¹

Ajuste de sensibilidade do registrador = 2V

Vazão = 3,07 mL.min⁻¹

Loop = 200μL

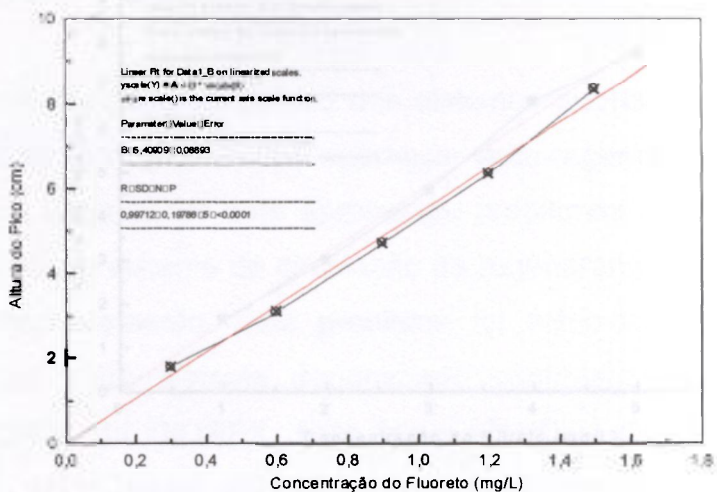


FIGURA 5.2.a: Curva analítica do íon fluoreto, utilizando como sistema supressor a coluna contendo resina Dowex 50W - X 12.

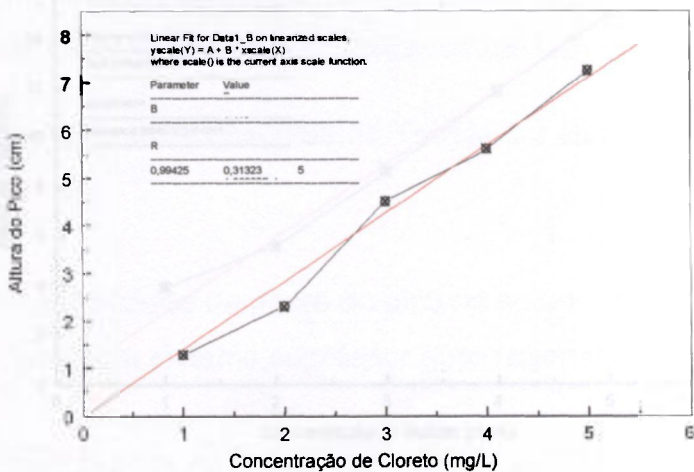


FIGURA 5.2.b: Curva analítica do íon cloreto, utilizando como sistema supressor a coluna contendo resina Dowex 50W - X 12.

5.1.2. SISTEMA SUPRESSOR AUTO-REGENERANTE

MEMBRANA SEMI

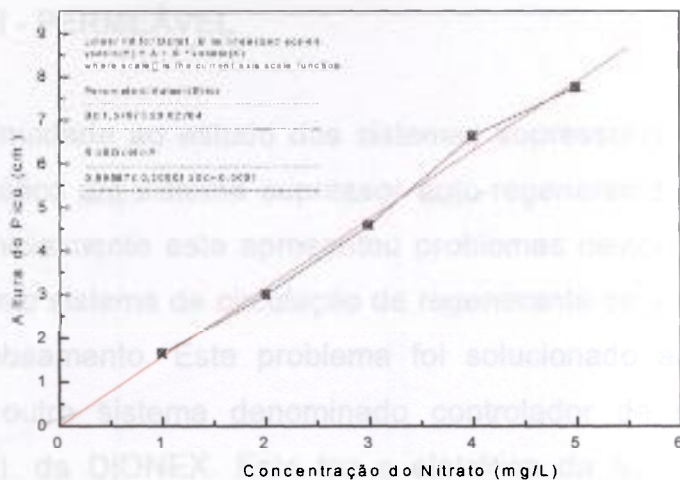


FIGURA 5.2.c: Curva analítica do íon nitrato, utilizando como sistema supressor a coluna contendo resina Dowex 50W - X 12.

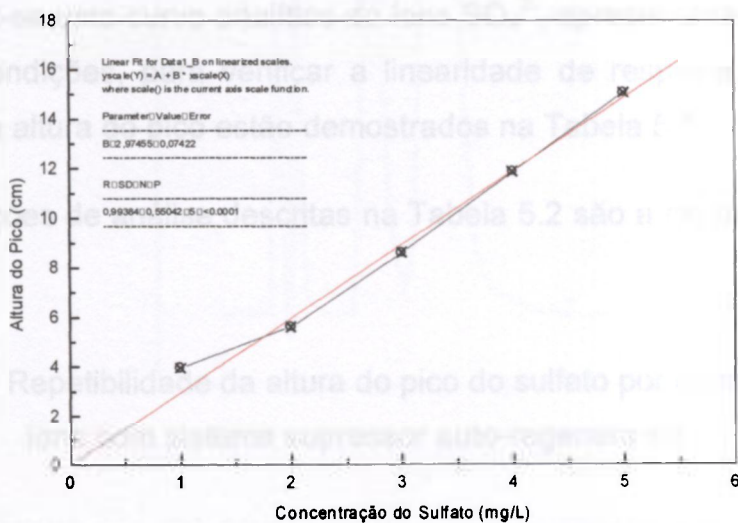


FIGURA 5.2.d.: Curva analítica do sulfato, utilizando como sistema supressor a coluna contendo resina Dowex 50W - X 12.

5.1.2. SISTEMA SUPRESSOR AUTO-REGENERANTE COM MEMBRANA SEMI - PERMEÁVEL

Dandô continuidade ao estudo dos sistemas supressores, adaptou-se ao sistema cromatográfico um sistema supressor auto-regenerante com membrana semi-permeável. Inicialmente este apresentou problemas devido ao fato de não ser compatível com o sistema de circulação de regenerante do equipamento, que era feito por bombeamento. Este problema foi solucionado adaptando-se ao equipamento um outro sistema denominado controlador de supressor auto-regenerante (SRC), da DIONEX. Este faz a eletrólise da água ou do eluente permitindo que estes sejam utilizados como regenerantes. Eliminando assim a etapa de preparação da solução regenerante.

Após a adaptação do equipamento injetou-se novamente uma solução padrão dos ânions: F^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} para verificar a eficiência do sistema supressor, a Figura 5.3 apresenta o cromatograma obtido.

Construiu-se uma curva analítica do íons SO_4^{2-} , apresentada na Figura 5.4, nas mesmas condições, para verificar a linearidade de resposta do detetor. A repetibilidade da altura do pico estão demonstrados na Tabela 5.1.

As condições de análise descritas na Tabela 5.2 são a mesma das Figuras 5.3 e 4

TABELA 5.1.: Repetibilidade da altura do pico do sulfato por cromatografia do íons com sistema supressor auto-regenerante.

CONCENTRAÇÃO DO SULFATO ($mg.L^{-1}$)	ALTURA DO PICO (cm)
10,0	5,00
10,0	5,40
10,0	5,40
10,0	5,35
10,0	5,30
Média \pm Desvio Padrão (DP)	
5,29 \pm 0,17	

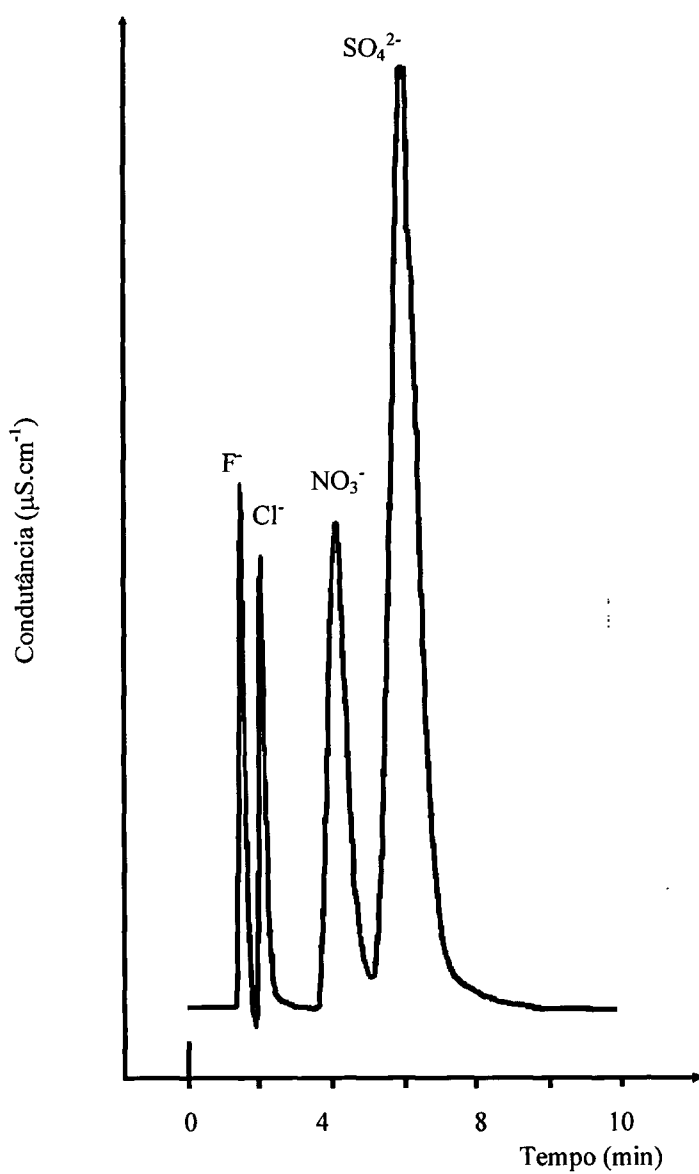


FIGURA-5.3.: Cromatograma de separação dos ânions F^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} , utilizando o sistema supressor auto-regenerante.

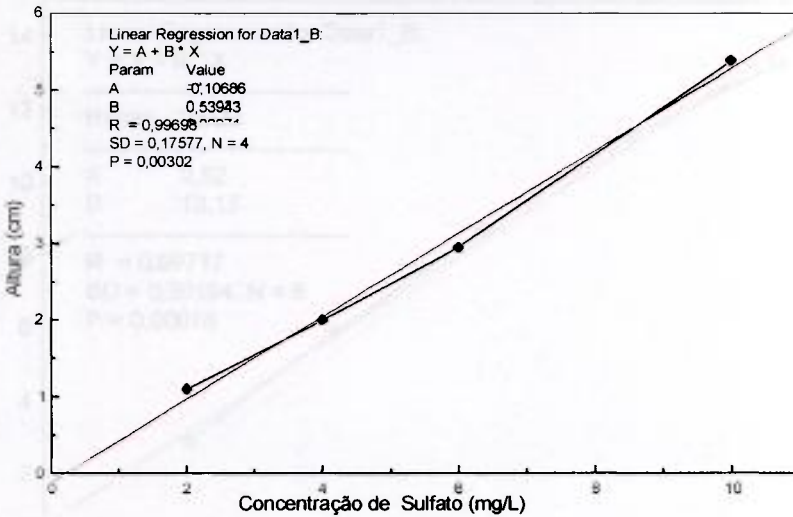


FIGURA 5.4.: Curva analítica do íon sulfato, utilizando o sistema supressor auto-regenerante.

Condições aplicadas:

Eluente : 1,4mM NaHCO₃ / 1,1mM Na₂CO₃

Coluna analítica: HPIC-AS5 – Sistema Supressor: auto-regenerante

Condições do equipamento :

Detetor: Escala = 3μS.cm⁻¹

Ajuste de sensibilidade do registrador: 2V

Vazão = 2,00 mL.min⁻¹

Loop = 200μL

Devido à alteração do sistema supressor do cromatógrafo, construiu-se novamente as curvas analíticas do Cr VI, na forma de CrO₄²⁻, em faixas de concentrações distintas, 0,2-1,0mgCrVI.L⁻¹ e 0,02-0,1mgCrVI.L⁻¹, Figuras 5.5 e 5.6 respectivamente.

Verificou-se também a repetibilidade do tempo de retenção e altura do pico para o Cr VI em três concentrações distintas, 0,02gCr VI.L⁻¹, 0,06gCr VI.L⁻¹ e 1gCr VI.L⁻¹, que estão representados nas Tabelas 5.2 e 5.3 respectivamente.

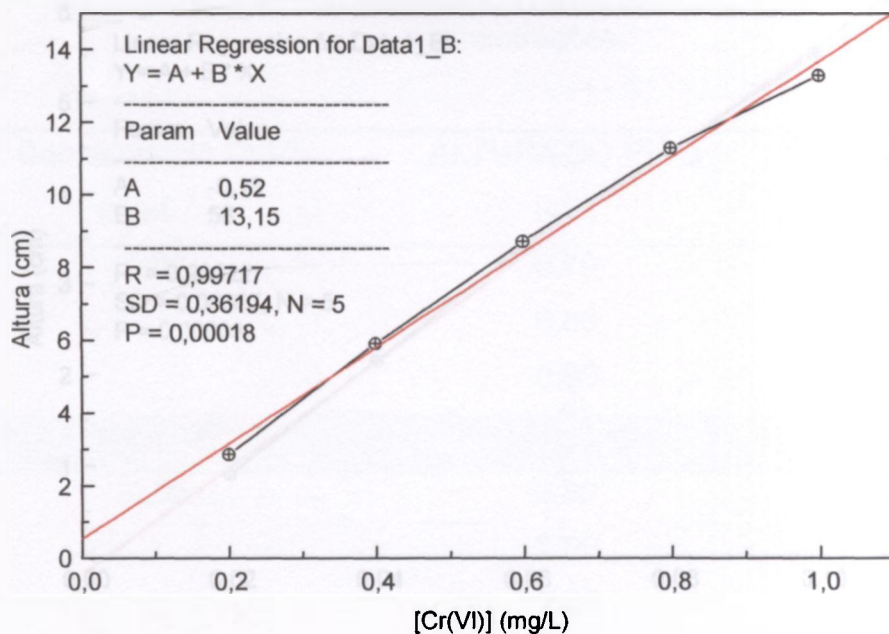


FIGURA 5.5.: Curva analítica do Cr VI , faixa de concentração de 0,2-1,0mg.L⁻¹, utilizando o sistema supressor auto-regenerante.

Condições aplicadas:

Eluente : 4,3mM NaHCO₃ / 3,4mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol

Coluna analítica: HPIC-AS5 – Sistema Supressor: auto-regenerante

Condições do equipamento: Sistema Supressor: auto-regenerante

Detetor: Escala = 3μS.cm⁻¹

Ajuste de sensibilidade do registrador: 2V

Vazão = 1,30 mL.min⁻¹ do registrador: 500mV

Loop = 200μL mL.min⁻¹

Loop = 200μL

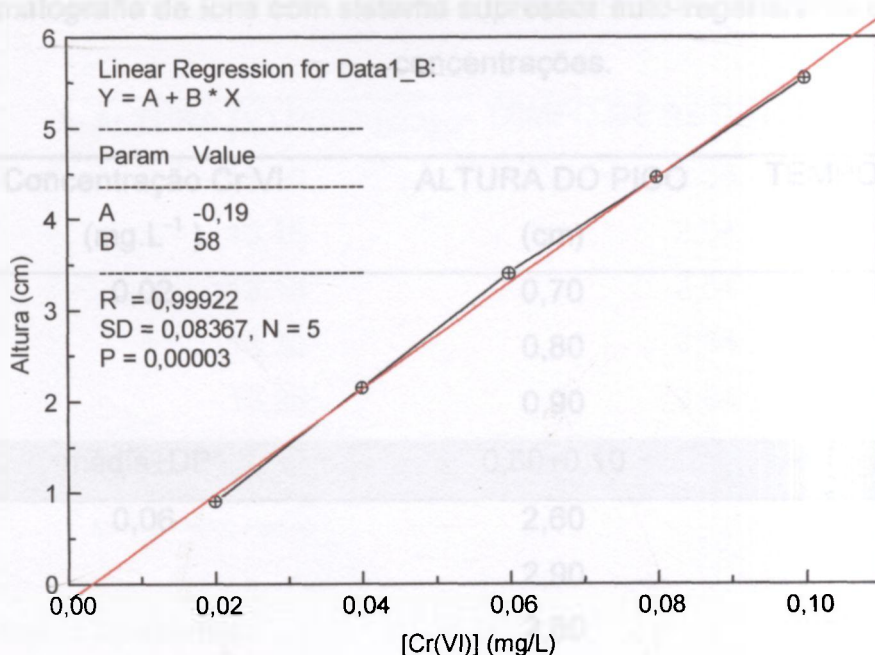


FIGURA 5.6: Curva analítica do Cr VI, faixa de concentração de 0,02-0,1mg.L⁻¹, utilizando o sistema supressor auto-regenerante.

Condições aplicadas:

Eluente : 4,3mM NaHCO₃ / 3,4mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol

Coluna analítica: HPIC-AS5 – Sistema Supressor: auto-regenerante

Condições do equipamento:

Detetor: Escala = 3μS.cm⁻¹

Ajuste de sensibilidade do registrador: 500mV

Vazão = 1,07 mL.min⁻¹

Loop = 200μL

Tabela 5.2.: Repetibilidade do tempo de retenção e altura do pico do cromato por cromatografia de íons com sistema supressor auto-regenerante em diferentes concentrações.

Concentração Cr VI (mg.L ⁻¹)	ALTURA DO PICO (cm)	TEMPO DE RETENÇÃO (min)
0,02	0,70	3:36
	0,80	3:30
	0,90	3:30
média±DP*	0,80±0,10	3:32±0,03
0,06	2,60	3:42
	2,90	3:24
	2,80	3:30
	3,00	3:30
	3,60	3:30
	3,35	3:36
	3,45	3:30
média±DP*	3,10 ± 0,37	3:32 ± 0,05

* Desvio Padrão

Condições aplicadas:

Eluente : 4,3mM NaHCO₃ / 3,4mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol

Coluna analítica: HPIC-AS5 – Sistema Supressor: auto-regenerante

Condições do equipamento:

Detetor: Escala = 3μS.cm⁻¹

Ajuste de sensibilidade do registrador: 500mV

Vazão = 1,07 mL.min⁻¹

Loop = 200μL

TABELA 5.3: Repetibilidade do tempo de retenção e altura do pico do cromato por cromatografia de íons, na concentração de $1,0\text{mgCr VI.L}^{-1}$.

ALTURA DO PICO (cm)	TEMPO DE RETENÇÃO (min)
13,10	2:36
13,15	2:54
13,15	2:54
13,20	2:54
13,25	2:54
*13,17 ± 0,06	*2:50 ± 0,08

* Média ± Desvio Padrão

Condições aplicadas:

Eluente : $4,3\text{mM NaHCO}_3 / 3,4\text{mM Na}_2\text{CO}_3 / 100\text{mg.L}^{-1}$ p-cianofenol

Coluna analítica: HPIC-AS5 – Sistema Supressor: auto-regenerante

Condições do equipamento:

Detetor: Escala = $3\mu\text{S.cm}^{-1}$

Ajuste de sensibilidade do registrador: 2V

Vazão = $1,30\text{ mL.min}^{-1}$

Loop = $200\mu\text{L}$

Realizou-se outros ensaios visando melhorar a sensibilidade de detecção do aparelho, na expectativa de diminuir o limite de detecção ($<0,02\text{mgCr VI.L}^{-1}$), porém o ruído (“background”) mostrou-se relativamente alto, como podemos observar no cromatograma da Figura 5.7.

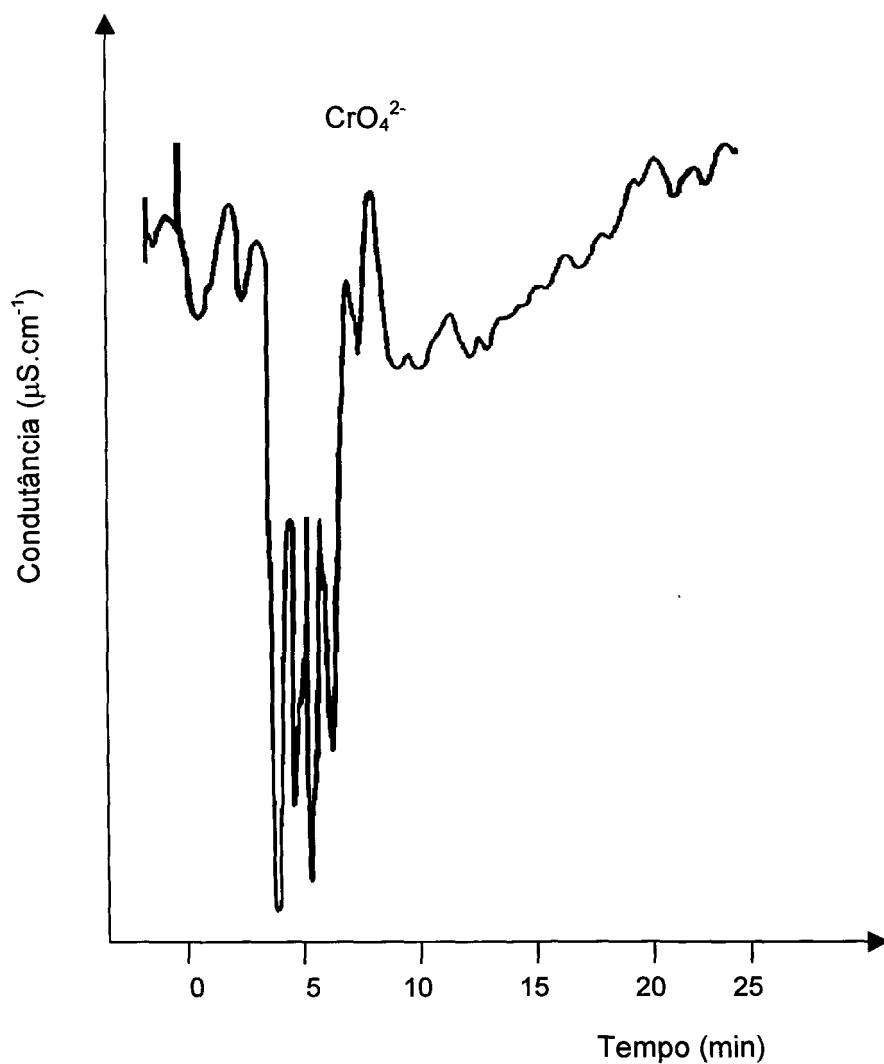


FIGURA 5.7.: Cromatograma de 0,02 mg.L⁻¹ de Cr VI.

Condições aplicada:

Eluente : 4,3mM NaHCO₃ / 3,4mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol

Coluna analítica: HPIC-AS5 - Sistema Supressor: auto-regenerante

Condições do equipamento :

Detetor: Escala = 3µS.cm⁻¹

Ajuste de sensibilidade do registrador: 500mV

Vazão = 1,07 mL.min⁻¹

Loop = 200µL

5.2. SUBSTITUIÇÃO DO EQUIPAMENTO

Durante a realização dos estudos o equipamento (cromatógrafo de íons Dionex-10) apresentou uma série de problemas, surgindo a necessidade e a oportunidade de substituí-lo por um modelo mais novo o DIONEX-DX 120, de maneira que alguns estudos já realizados tiveram que ser refeitos.

A Figura 5.8 apresenta a linearidade da resposta do novo sistema para o íon cromato na faixa de 0,1-1,0 mg.L⁻¹.

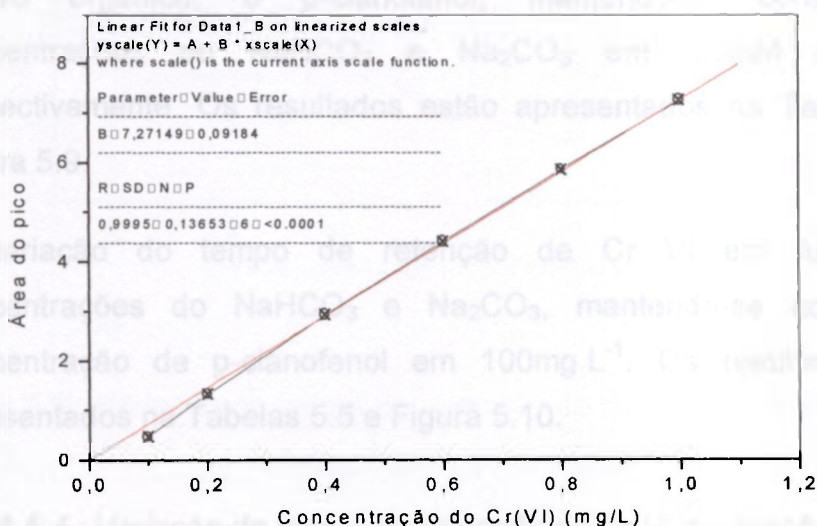


FIGURA 5.8.: Curva analítica do crômio VI, faixa de concentração de 0,1-1,0mg.L⁻¹, utilizando sistema supressor auto-regenerante.

Condições aplicadas:

Eluente : 2,8mM NaHCO₃ / 2,2mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol

Coluna analítica: HPIC-AS5 – Sistema Supressor: auto-regenerante

Condições do equipamento:

Ajuste de sensibilidade do registrador: 2V

Detetor: Escala = 100μS.cm⁻¹

Vazão = 1,50 mL.min⁻¹

Loop = 200μL

5.3. EFEITO DA VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS NA DETERMINAÇÃO DO CRÔMIO VI

Uma vez solucionados os problemas com o equipamento e verificado a linearidade de resposta do detetor, para se conhecer a eficiência do método e estabelecer as melhores condições de separação, determinação e sensibilidade foram realizados os seguintes estudos:

- a) Variação do tempo de retenção do Cr VI em função da concentração do aditivo orgânico, o p-cianofenol, mantendo-se constante as concentrações do NaHCO_3 e Na_2CO_3 em 2,8mM e 2,2mM, respectivamente. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.4 e Figura 5.9.
- b) A variação do tempo de retenção de Cr VI em função das concentrações do NaHCO_3 e Na_2CO_3 , mantendo-se constante a concentração de p-cianofenol em 100mg.L^{-1} . Os resultados estão apresentados na Tabelas 5.5 e Figura 5.10.

TABELA 5.4.: Variação do tempo de retenção do Cr VI em função da concentração do p-cianofenol no eluente.

CONCENTRAÇÃO DO P-CIANOFENOL NO ELUENTE*	TEMPO DE RETENÇÃO
(mg.L^{-1})	(min)
- 0 -	8:12
20	7:59
40	7:47
60	7:43
80	7:41
100	7:40
120	7:39

* 2,8mM NaHCO_3 / 2,2mM Na_2CO_3

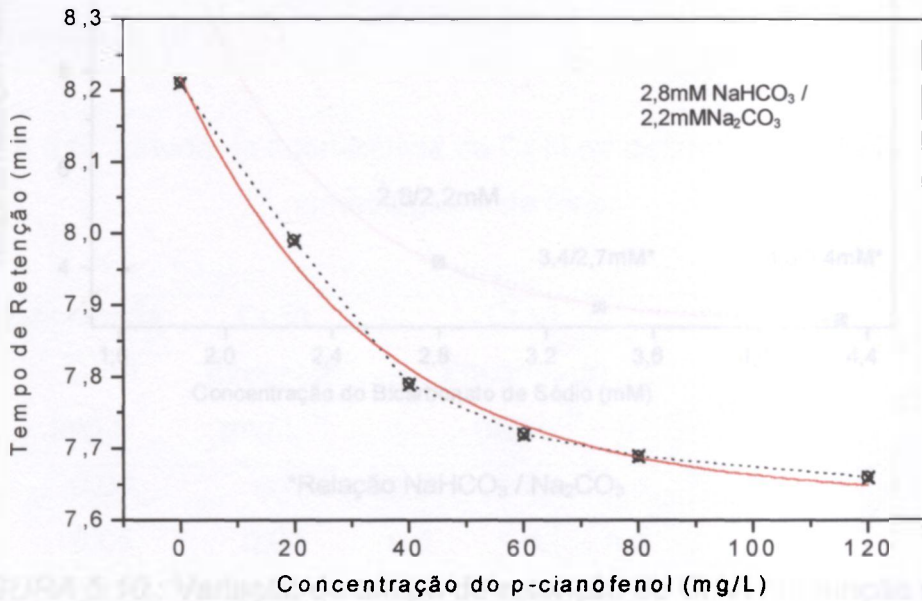
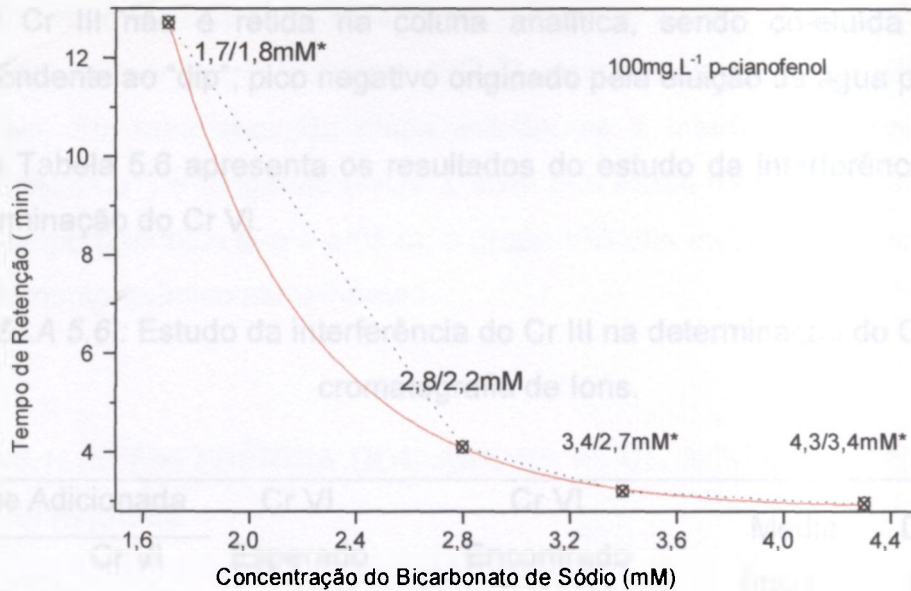


FIGURA 5.9.: Variação do tempo de retenção do Cr VI em função da concentração de p-cianofenol.

TABELA 5.5: Variação do tempo de retenção do Cr VI em função das concentrações de NaHCO₃ / Na₂CO₃.

CONCENTRAÇÃO DO NaHCO ₃ / Na ₂ CO ₃ (mM)*	pH	TEMPO DE RETENÇÃO (min)
4,30 / 3,40	10,05	6:00
3,40 / 2,68	10,00	6:40
2,80 / 2,20	10,00	8:20
1,70 / 1,80	10,00	12:43

*100mg.L⁻¹ p-cianofenol



*Relação $\text{NaHCO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3$

FIGURA 5.10.: Variação do tempo de retenção do Cr VI em função da concentração do bicarbonato de sódio no eluente.

Verifica-se na Figura 5.9 e Tabela 5.4 que, quanto maior a concentração do complexante orgânico menor o tempo de retenção do íon cromato, diminuindo de forma exponencial até a concentração de 80mg.L^{-1} . Na Figura 5.10 e Tabela 5.5, observa-se que mantendo-se a concentração do p-cianofenol constante (100mg.L^{-1}) o tempo de retenção do íon cromato aumenta de forma acentuada a partir da concentração $2,8\text{mM NaHCO}_3 / 2,2\text{mM Na}_2\text{CO}_3$.

5.3.1. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO CRÔMIO III NA DETERMINAÇÃO DO CRÔMIO VI

Verificou-se neste experimento o comportamento de Cr III no sistema cromatográfico. A partir de uma solução padrão de Cr III preparam-se padrões com diferentes concentrações e mantiveram-se as mesmas condições cromatográficas aplicadas à determinação do Cr VI. Os resultados mostram que a

espécie Cr III não é retida na coluna analítica, sendo co-eluída na fração correspondente ao “dip”, pico negativo originado pela eluição da água pura.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados do estudo da interferência do Cr III na determinação do Cr VI.

TABELA 5.6.: Estudo da interferência do Cr III na determinação do Cr VI por cromatografia de íons.

Espécie Adicionada		Cr VI	Cr VI			Média	DPR	Recupe
Cr III	Cr VI	Esperado	Encontrado			(mg.L ⁻¹)	(%)	ração
(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)					(%)
0,00	0,00	-x-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-x-	-x-
0,50	0,05	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-x-	-x-
0,50	0,50	0,50	0,50	0,52	0,53	0,52±0,01	2,7	104,0
0,50	1,00	1,00	1,00	1,02	0,98	1,00±0,02	2,0	100,0
1,00	1,00	1,00	0,99	0,96	1,01	0,99±0,02	2,5	99,0

Condições: 2,8mM NaHCO₃ / 2,2 mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol.

5.4. ESTUDO DE INTERFERENTES

Vários fatores podem interferir na análise de determinação e especiação do Cr VI. Este pode ser reduzido a Cr III na presença de espécies redutoras em meio ácido ou ainda, o Cr III pode ser oxidado a Cr VI em meio alcalino na presença de espécies oxidantes. Outros ânions presentes na amostra em altas concentrações podem interferir, pois seus picos podem sobrepor ao pico do cromato (JOHNSON, 1990).

Estudou-se como possíveis interferentes os ânions cujo os picos poderiam se sobrepor ao pico do cromato. Dividiu-se os estudos de interferentes em duas etapas:

Primeiramente estudou-se a interferência dos ânions comuns: fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}), geralmente presentes em amostras ambientais. Em uma segunda etapa estudou-se a interferência dos oxiânions molibdato (MoO_4^{2-}) e tungstato (WO_4^{2-}), visto que esses elementos pertencem ao mesmo grupo periódico que o crômio, o grupo VIB dos metais de transição, e têm comportamento químico semelhantes.

5.4.1. INTERFERÊNCIA DOS ÂNIONS F^- , Cl^- , NO_3^- E SO_4^{2-} EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES

Inicialmente estudou-se a interferência de cada ânion separadamente, na faixa de concentração de 50-400mg ânion.L⁻¹, na determinação de 0,50 mg. L⁻¹ de Cr VI.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.7. A Figura 5.11 apresenta um cromatograma do cromato na presença dessas espécies.

Pode-se observar (Tabela 5.7) que os íons fluoreto, cloreto, nitrato e sulfato interferem na resolução do pico do cromato em concentrações maiores que 50 ppm, trabalhando-se com uma concentração de eluente na razão de 4,3mM NaHCO₃ / 3,4mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol.

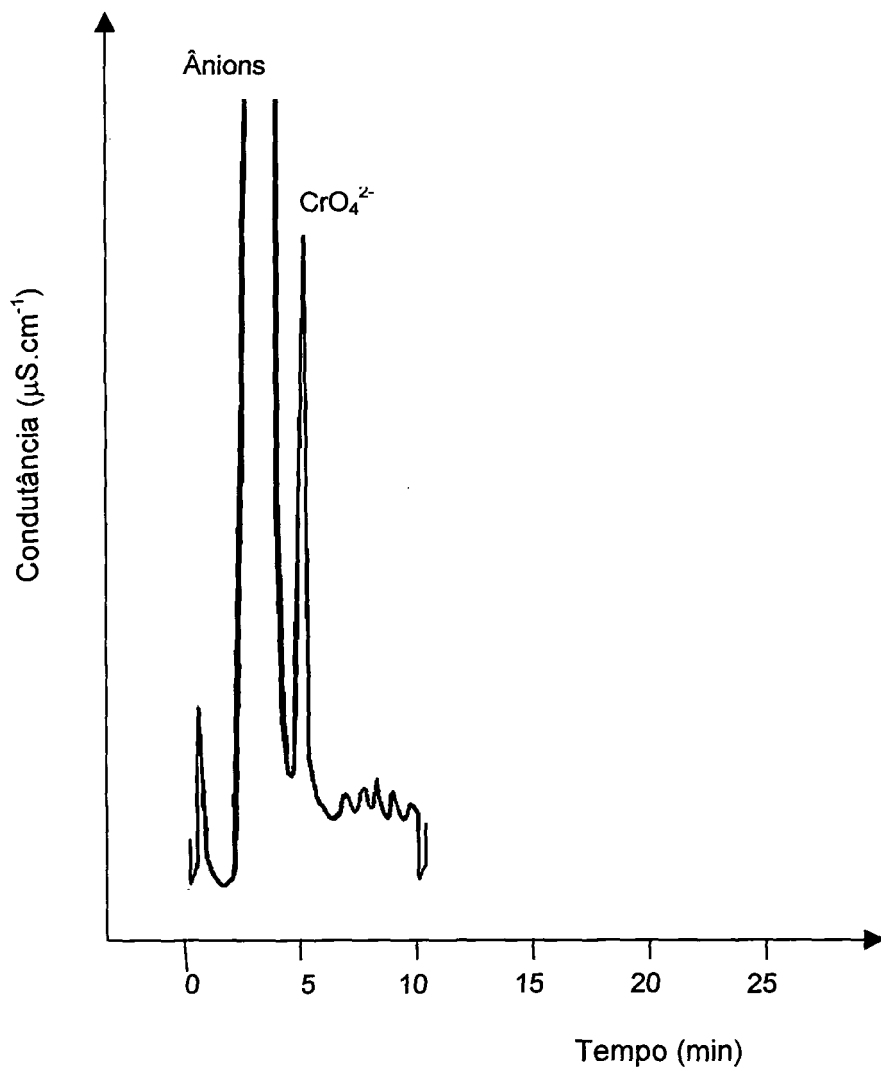
Observar-se, Figura 5.11, que nas condições de análise empregadas, os analitos interferentes não são resolvidos, a partir de uma concentração de 35mg.L⁻¹ dos ânions a resolução dos picos é comprometida, e os ânions passam a interferir na resolução do pico do Cr VI.

Para melhorar a resolução dos picos e diminuir a interferência dos íons comuns realizou-se estudos de eluição variando-se a força iônica do eluente, as concentrações do NaHCO₃ e Na₂CO₃ e a concentração do aditivo orgânico. Utilizando-se soluções mais diluídas de eluentes (2,8mM NaHCO₃, 2,2mM Na₂CO₃ e 100mg.L⁻¹ p-cianofenol) obteve-se uma melhor separação das espécies, como pode ser observado na Figura 5.12.

TABELA 5.7.: Interferência dos ânions F^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} na determinação do Cr VI por cromatografia de íons.

Fluoreto ($mg.L^{-1}$)	Cloreto ($mg.L^{-1}$)	Nitrato ($mg.L^{-1}$)	Sulfato ($mg.L^{-1}$)	Concentração dos total ânions ($mg.L^{-1}$)	Cr VI esperada ($mg.L^{-1}$)	Cr VI encontrada ($mg.L^{-1}$)	Recup (%)
0,03	0,04	0,30	0,50	0,87	1,00	1,00	100,0
0,06	0,08	0,60	1,00	1,74	1,00	1,01	101,0
0,30	0,40	3,00	5,00	8,70	1,00	1,07	107,0
1,20	1,60	12,00	20,00	34,80	1,00	1,07	107,0
2,70	3,60	27,00	45,00	78,30	1,00	1,15	115,0
50	-x-	-x-	-x-	50	0,50	0,50	100,0
100	-x-	-x-	-x-	100	0,50	0,50	100,0
200	-x-	-x-	-x-	200	0,50	0,55	110,0
-x-	50	-x-	-x-	50	0,50	0,46	92,0
-x-	100	-x-	-x-	100	0,50	0,46	92,0
-x-	200	-x-	-x-	200	0,50	0,33	66,0
-x-	-x-	50	-x-	50	0,50	0,51	102,0
-x-	-x-	100	-x-	100	0,50	0,51	102,0
-x-	-x-	200	-x-	200	0,50	0,48	96,0
-x-	-x-	400	-x-	400	0,50	0,25	50,0
-x-	-x-	-x-	50	50	0,50	0,50	100,0
-x-	-x-	-x-	100	100	0,50	0,51	102,0
-x-	-x-	-x-	200	200	0,50	0,44	88,0
-x-	-x-	-x-	400	400	0,50	0,38	76,0

Condições: 4,3mM $NaHCO_3$ /3,4mM Na_2CO_3 /100 $mg.L^{-1}$ p-cianofenol.



Ânions: F^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} .

FIGURA 5.11.: Cromatograma de $1,0\text{mg.L}^{-1}$ de Cr VI com $1,2\text{mg.L}^{-1}$ de F^- , $1,6\text{mg.L}^{-1}$ de Cl^- , $12,0\text{mg.L}^{-1}$ de NO_3^- e $20,0\text{mg.L}^{-1}$ de SO_4^{2-} .

Condições aplicadas:

Eluente : $4,3\text{mM NaHCO}_3 / 3,4\text{mM Na}_2\text{CO}_3 / 100\text{mg.L}^{-1}$ p-cianofenol

Coluna analítica: HPIC-AS5 - Sistema Supressor: auto-regenerante

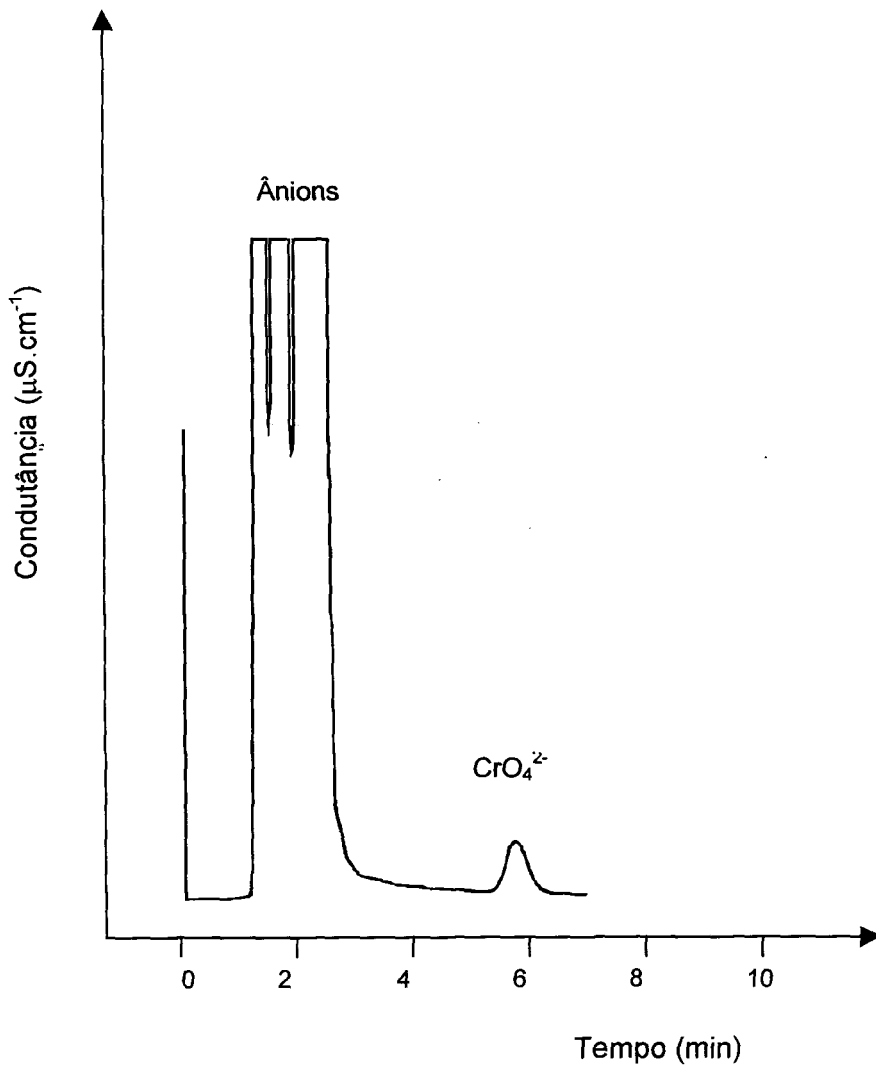
Condições do equipamento :

Detetor: Escala = $3\mu\text{S.cm}^{-1}$

Ajuste de sensibilidade do registrador: 200mV

Vazão = $1,07\text{ mL.min}^{-1}$

Loop = $200\mu\text{L}$



Ânions: F^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} .

FIGURA 5.12.: Cromatograma de $1,0\text{mg.L}^{-1}$ de Cr VI com $3,0\text{mg.L}^{-1}$ de F^- , $4,0\text{mg.L}^{-1}$ de Cl^- , $30,0\text{mg.L}^{-1}$ de NO_3^- e $50,0\text{mg.L}^{-1}$ de SO_4^{2-} .

Condições aplicadas:

Eluente : $2,8\text{mM NaHCO}_3 / 2,2\text{mM Na}_2\text{CO}_3 / 100\text{mg.L}^{-1}$ p-cianofenol

Coluna analítica: HPIC-AS5 - Sistema Supressor: auto-regenerante

Condições do equipamento :

Vazão = $1,50\text{ mL.min}^{-1}$

Loop = $200\mu\text{L}$

5.4.2. INTERFERÊNCIA DOS ÂNIONS MoO_4^{2-} e WO_4^{2-}

O molibdênio e o tungstênio são interferentes químicos do cromo no processo de separação cromatográfico, uma vez que seu comportamento químico é semelhante ao do cromo. Devido a esta semelhança química, fez-se necessário o estudo da interferência do molibdênio e tungstênio na separação e detecção do cromo hexavalente. Construiu-se primeiramente as curvas de calibração do molibdênio e do tungstênio nas formas de molibdato e tungstato, relacionando-se a linearidade de resposta do detetor com a concentração. Os resultados são apresentados nas Figuras 5.13 e 14.

Estudou-se a resolução dos picos do Cr VI, Mo VI e W VI variando as concentrações dos componentes do eluente e complexante, diminuindo a sua força iônica, procurando melhorar a resolução dos picos. As Figuras 5.15 a 19, mostram os cromatogramas obtidos para os ânions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e WO_4^{2-} nas diferentes condições de análises.

Observou-se que a variação da concentração do p-cianofenol, na faixa de concentração de 80 a 100mg.L⁻¹ não apresentou grande influência no tempo de retenção, e conseqüentemente, na resolução dos picos. Porém, a resolução dos picos sofre maior influência quando se varia as concentrações de bicarbonato e carbonato de sódio, como podemos observar nas Figuras 5.15 a 5.19. Concluiu-se que a melhor resolução para o pico do cromo foi obtida utilizando-se o eluente com as concentrações: 2,8mM NaHCO₃, 2,2mM Na₂CO₃ e 100g.L⁻¹ p-cianofenol.

No capítulo 7 serão discutidas as condições ótimas de separação em função da seletividade.

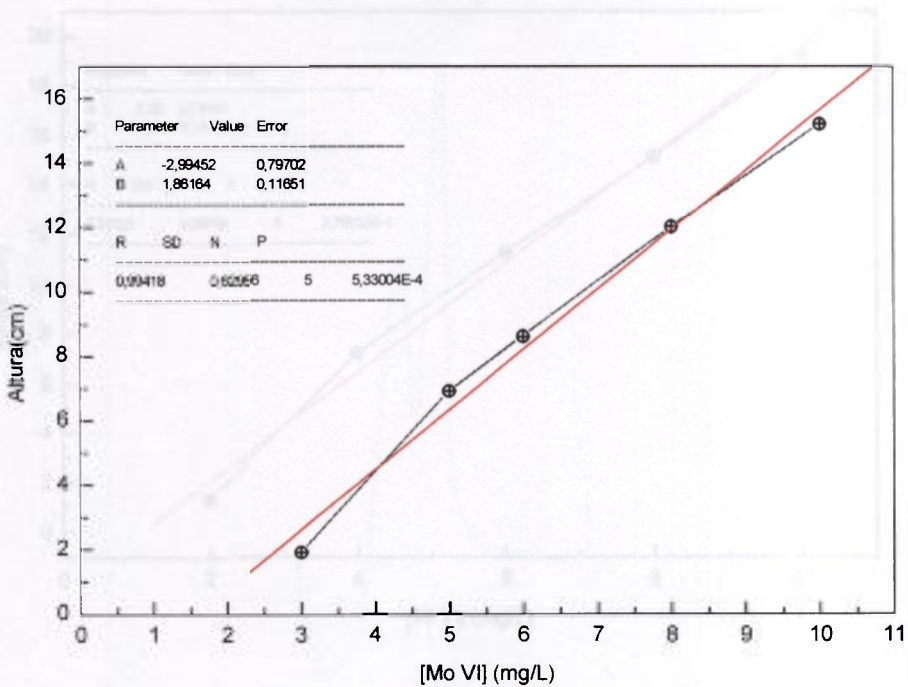


FIGURA 5.14: Curva analítica do W VI por cromatografia de íons.

FIGURA 5.13: Curva analítica do Mo VI por cromatografia de íons.

Condições aplicadas: HPLC-AS5 – Sistema supressor: auto-regenerante

Eluente : 4,3mM NaHCO₃ / 3,4mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol

Coluna analítica: HPIC-AS5 – Sistema supressor: auto-regenerante

Condições do equipamento:

Detetor: Escala = 3μS.cm⁻¹

Ajuste de sensibilidade do registrador = 2V

Vazão = 1,53 mL.min⁻¹

Velocidade do papel = 0,5 cm.min⁻¹

Loop = 200μL

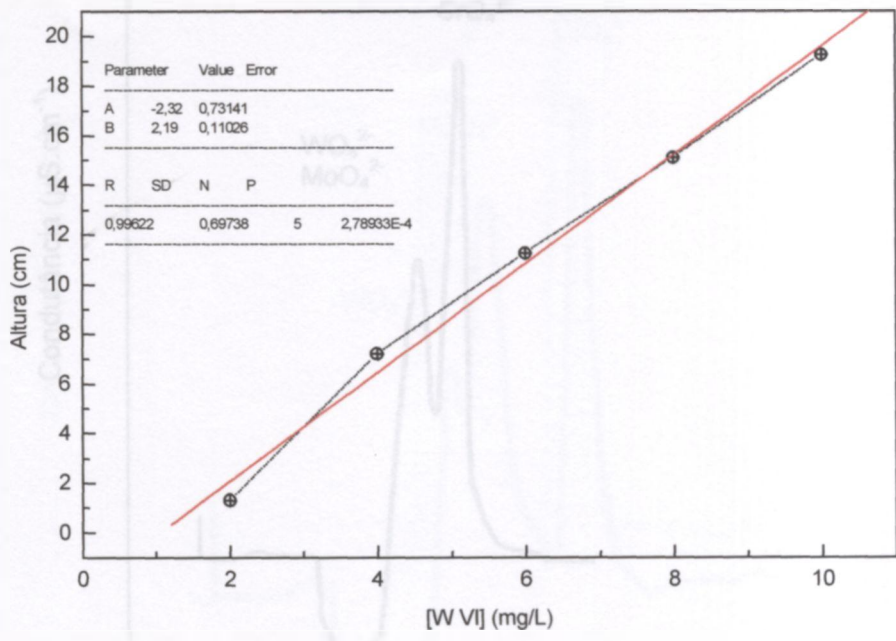


FIGURA 5.14: Curva analítica do W VI por cromatografia de íons.

Condições aplicadas:

- Eluente : 4,3mM NaHCO₃ / 3,4mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol
- Coluna analítica: HPIC-AS5 – Sistema supressor: auto-regenerante
- Condições do equipamento:
- Detetor: Escala = 3µS.cm⁻¹
- Ajuste de sensibilidade do registrador: 2V
- Vazão = 1,15 mL.min⁻¹
- Velocidade do papel = 0,5 cm.min⁻¹
- Loop = 200µL

Vazão = 1,15 mL.min⁻¹

Loop = 200µL

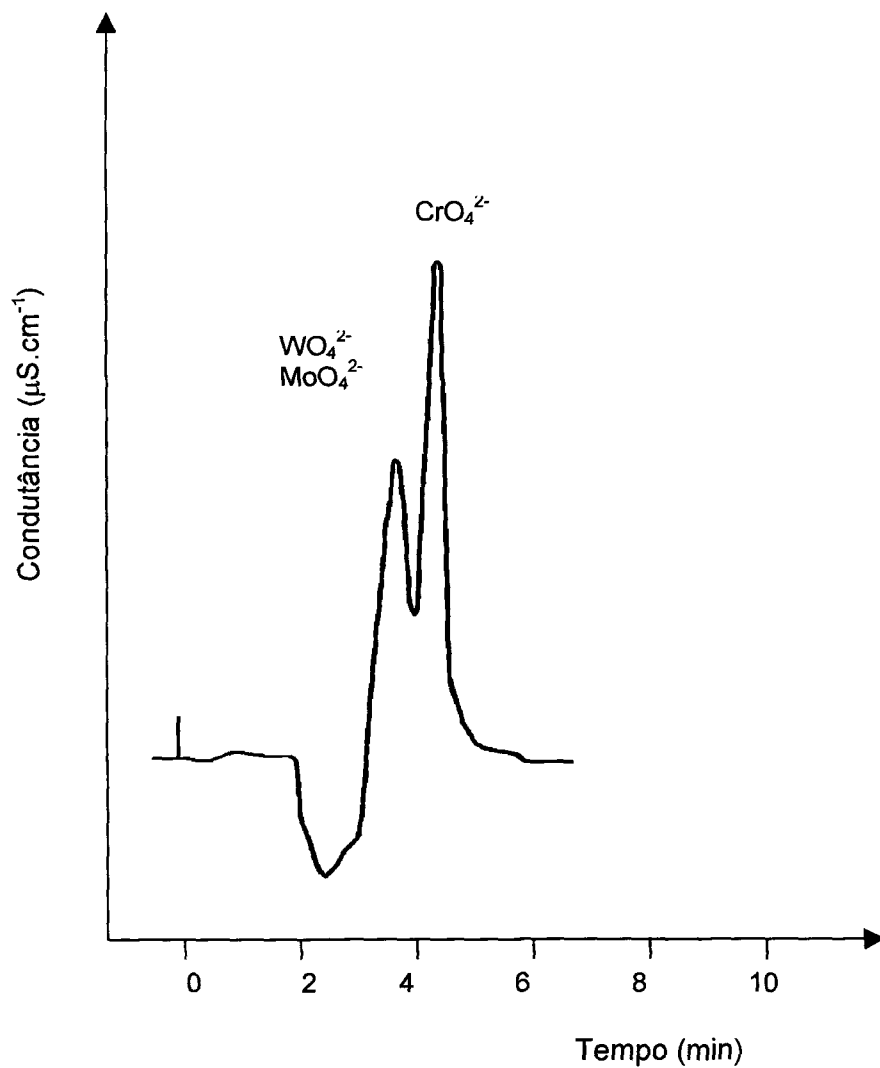


FIGURA 5.15.: Cromatograma de separação dos ânions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e WO_4^{2-} .

Condições aplicadas:

Eluente : 4,3mM NaHCO_3 / 3,4mM Na_2CO_3 / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol

Coluna analítica: HPIC-AS5 - Sistema Supressor: auto-regenerante

Condições do equipamento :

Detetor: Escala = $3\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

Ajuste de sensibilidade do registrador: 2V

Vazão = 1,15 mL.min⁻¹

Loop = 200 μL

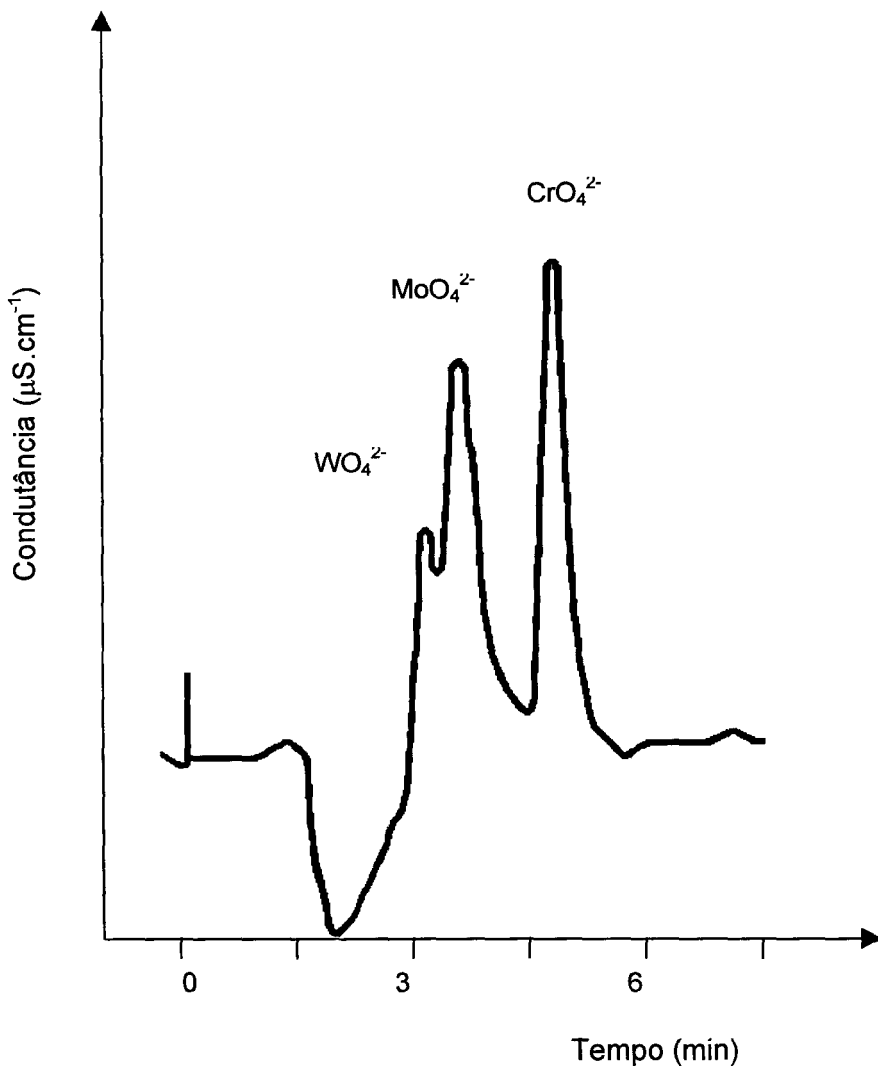


FIGURA 5.16.: Cromatograma de separação dos ânions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e WO_4^{2-} .

Condições aplicadas:

Eluente : 4,3mM NaHCO_3 / 3,4mM Na_2CO_3 / 80mg.L⁻¹ p-cianofenol

Coluna analítica: HPIC-AS5 - Sistema Supressor: auto-regenerante

Condições do equipamento :

Detetor: Escala = 3 $\mu\text{S.cm}^{-1}$

Ajuste de sensibilidade do registrador: 2V

Vazão = 1,15 mL.min⁻¹

Loop = 200 μL

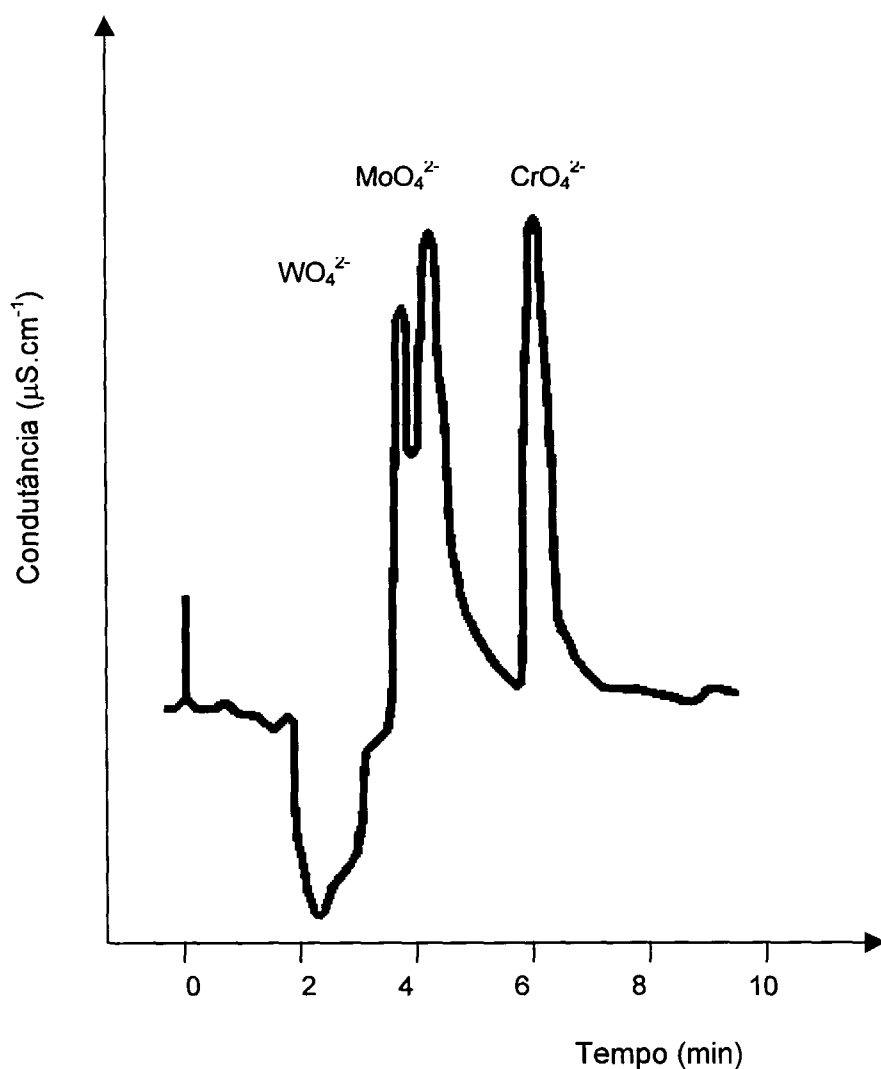


FIGURA 5.17.: Cromatograma de separação dos ânions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e WO_4^{2-} .

Condições aplicadas:

Eluente : 3,4mM NaHCO_3 / 2,7mM Na_2CO_3 / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol

Coluna analítica: HPIC-AS5 - Sistema Suppressor: auto-regenerante

Condições do equipamento :

Detetor: Escala = 3 $\mu\text{S.cm}^{-1}$

Ajuste de sensibilidade do registrador: 2V

Vazão = 1,15 mL.min⁻¹

Loop = 200 μL

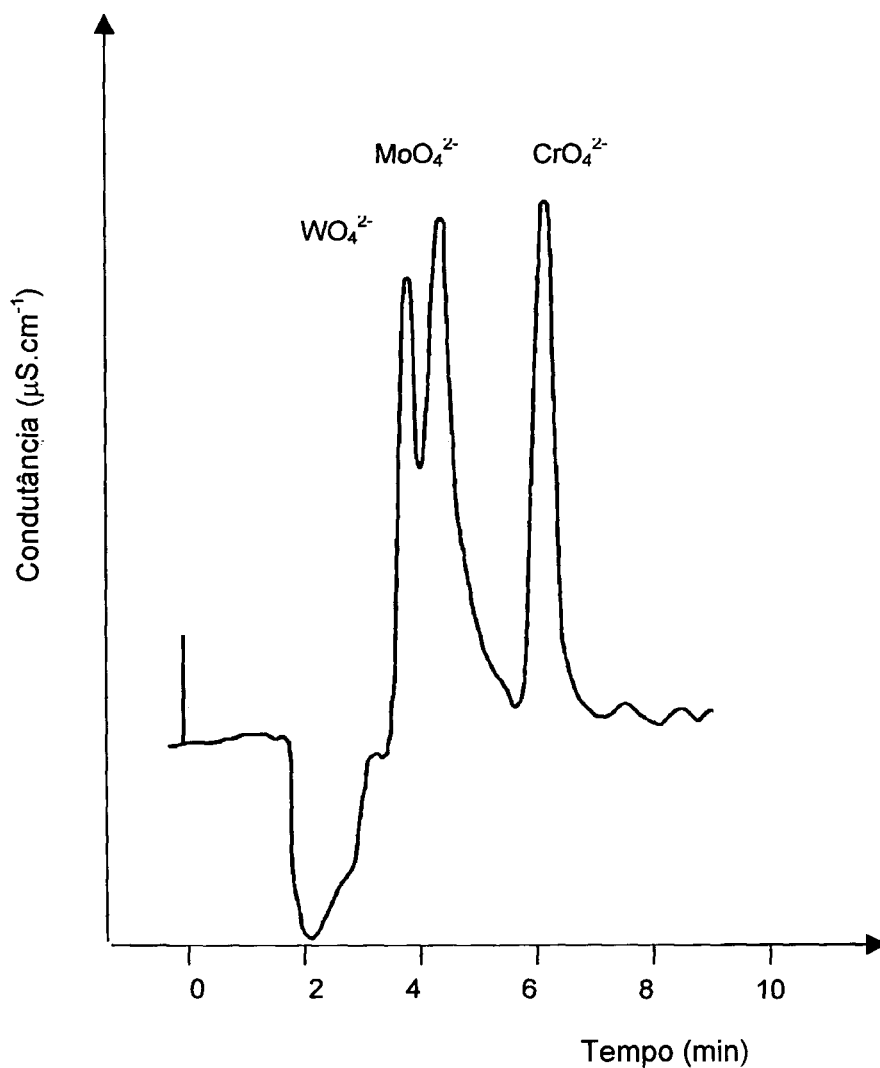


FIGURA 5.18.: Cromatograma de separação dos ânions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e WO_4^{2-} .

Condições aplicadas:

Eluente : 3,4mM NaHCO_3 / 2,7mM Na_2CO_3 / 80mg.L⁻¹ p-cianofenol

Coluna analítica: HPIC-AS5 - Sistema Supressor: auto-regenerante

Condições do equipamento :

Detetor: Escala = 3 $\mu\text{S.cm}^{-1}$

Ajuste de sensibilidade do registrador: 2V

Vazão = 1,15 mL.min⁻¹

Loop = 200 μL

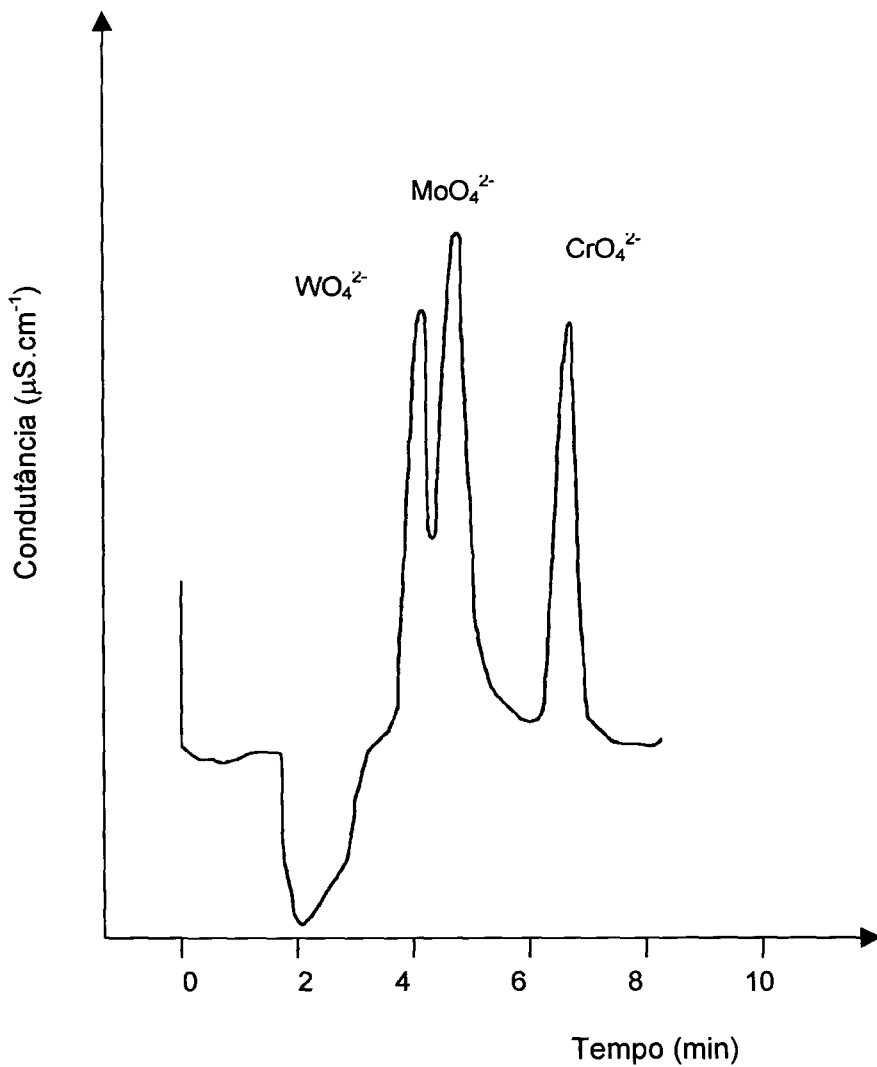


FIGURA 5.19.: Cromatograma de separação dos ânions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e WO_4^{2-} .

Condições aplicadas:

Eluente : 2,8 mM NaHCO_3 / 2,2mM Na_2CO_3 / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol

Coluna analítica: HPIC-AS5 - Sistema Supressor: auto-regenerante

Condições do equipamento :

Detetor: Escala = 3 $\mu\text{S.cm}^{-1}$

Ajuste de sensibilidade do registrador: 2V

Vazão = 1,15 mL.min⁻¹

Loop = 200 μL

CAPÍTULO 6

6.DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CRÔMIO VI UTILIZANDO PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR TROCA IÔNICA

O interesse principal do presente trabalho está voltado para a especiação do crômio VI em amostras ambientais e efluentes galvânicos. Por este motivo, metodologias alternativas também foram desenvolvidas e aplicadas. A determinação espectrofotométrica foi escolhida por ser seletiva, relativamente rápida, de baixo custo e também utilizada como método padrão (STANDARD METHODS, 1989).

Para a determinação de baixas quantidades de crômio por espectrofotometria de absorção molecular vários agentes cromogênicos podem ser aplicados, como descrito no capítulo 2, destacando-se entre eles a 1,5-difenilcarbazida – $[\text{CO}(\text{NH.NHC}_6\text{H}_5)_2]$ (STANDARD METHODS, 1989). Esse reagente produz, pela reação com crômio hexavalente, um complexo solúvel intensamente colorido (vermelho – violeta) em meio ácido.

Segundo a literatura (JOHNSON,1990), a difenilcarbazida reage com o crômio VI na relação molar de 3:4. A reação com difenilcarbazida é praticamente específica para o crômio hexavalente. Os únicos elementos que produzem uma reação colorida com a difenilcarbazida são o molibdênio hexavalente e sais de mercúrio, porém, com intensidade muito menos sensível do que o crômio, em determinado pH. Segundo o STANDARD METHODS (1989) são toleráveis concentrações tão altas quanto 200 mg.L^{-1} de Mo ou Hg.

O ferro e o vanádio produzem complexos amarelos ou castanho-amarelados nas mesmas condições, porém, a interferência do vanádio somente acontece em concentrações maiores que 10 vezes a concentração do crômio. Outros elementos considerados interferentes são compostos coloridos e material orgânico. A interferência do permanganato pode ser eliminada pela redução com

enxofre. Geralmente os interferentes (molibdênio, ferro, vanádio e cobre) podem ser eliminados por extração dos cupferratos dos metais em clorofórmio (STANDARD METHODS, 1989).

A escolha da metodologia de tratamento da amostra depende do objetivo do estudo, isto é, não alterar a forma iônica da espécie em estudo. Para compensar possíveis perdas da espécie a ser determinada durante operações analíticas, todo o tratamento realizado com a amostra-real deverá ser idêntico ao tratamento de uma amostra simulada e com o branco.

Dessa forma, o processo de troca iônica foi aplicado para realizar os estudos de pré-concentração e de separação dos interferentes.

6.1. LINEARIDADE DA CURVA ANALÍTICA

Os métodos espectrométricos quantitativos são baseados na Lei de Lambert-Beer, que relaciona a concentração do elemento ou substância na solução com a absorção da luz incidida sobre esta. Isto é, a intensidade de um feixe de luz monocromático diminui exponencialmente com a concentração da substância ou elemento absorvedor (VOGEL, 1992).

Iniciou-se os estudos verificando a faixa de concentração em que o complexo Cr VI:difenilcarbazida obedece a lei de Lambert-Beer e quais as condições ótimas de pH e comprimento de onda (λ) de máxima absorção. Prepararam-se padrões entre 0,05 e 1,0 mg.L⁻¹ de Cr VI em balões volumétricos de 10mL. Acidificou-se a solução com ácido sulfúrico 0,50M (pH da solução 1,0±0,2) e adicionou-se 0,1mL do agente colorimétrico (solução de difenilcarbazida). Aguardou-se 10min para desenvolvimento total da cor e, traçou-se um espectro de absorção das soluções frente a um branco. O máximo de absorção do complexo foi obtido em um comprimento de onda de 540nm. A Figura 6.1 apresenta a curva analítica obtida utilizando-se células de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

Pode-se observar, Figura 6.1, que o complexo obedece a lei de Beer no intervalo de concentração de 0,05 a 1,0 mg.L⁻¹. O limite de detecção obtido nessas condições foi de 0,02 mg.L⁻¹ de Cr VI.

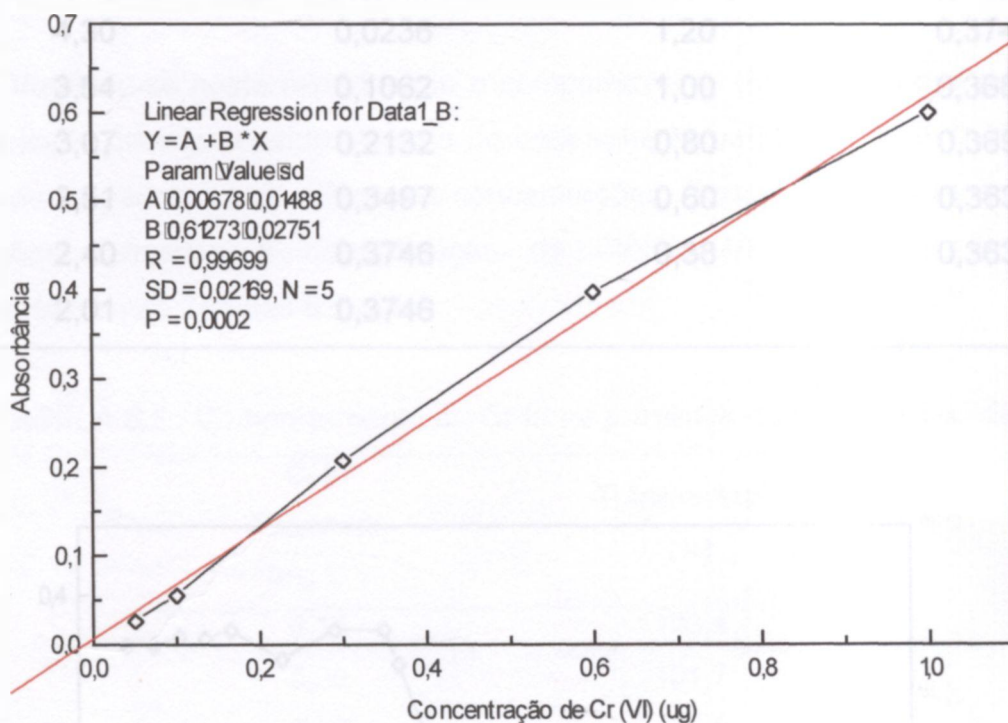


FIGURA 6.1.: Curva analítica do Cr VI, na forma de CrO_4^{2-} , por espectrofotometria de absorção molecular utilizando difenilcarbazida como agente complexante.

6.2. INFLUÊNCIA DO pH NA DETERMINAÇÃO DE CRÔMIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR

Realizou-se uma série de experimentos com o objetivo de avaliar a influência do pH da solução na complexação do Cr VI com a difenilcarbazida (DPC). Fixando-se a concentração do Cr VI em 0,60mg.L⁻¹ realizou-se medições,

em 540nm, variando-se o pH final da solução de 6,0 a 0,4. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.1 e Figura 6.2.

TABELA 6.1.: Influência do pH na formação do complexo do Cr VI:DPC

pH	Absorbância	pH	Absorbância
5,70	0,0000	1,60	0,3536
4,30	0,0236	1,20	0,3746
3,54	0,1062	1,00	0,3685
3,07	0,2132	0,80	0,3696
2,51	0,3497	0,60	0,3635
2,40	0,3746	0,38	0,3635
2,01	0,3746		

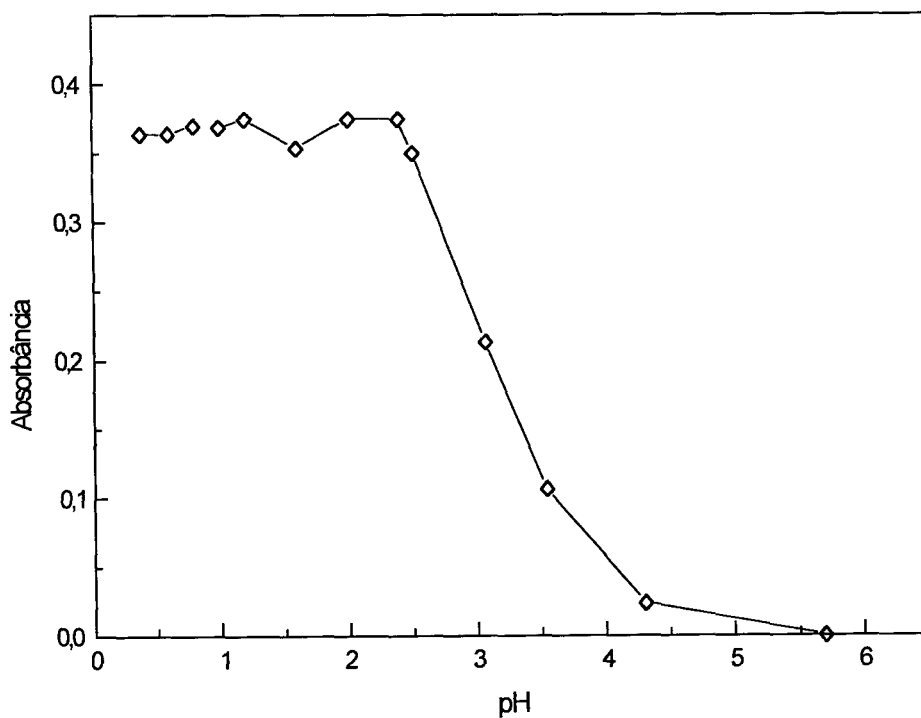


FIGURA 6.2.: Influência do pH na complexação Cr VI:DPC

Observou-se que o complexo é estável na faixa de pH de 0,4 a 2,5 e que o desenvolvimento de cor é rápido, atingindo o equilíbrio em 10 minutos. Devendo-se realizar as medidas de absorvância no intervalo de tempo de até 40 minutos.

6.3. INTERFERÊNCIA DO CRÔMIO III NA DETERMINAÇÃO DO CRÔMIO VI COM DIFENILCARBAZIDA

Verificou-se neste experimento o comportamento do Cr III na presença do complexante difenilcarbazida. A partir de uma solução padrão de Cr III $0,2\text{mg.L}^{-1}$, preparou-se padrões com diferentes concentrações. Foram mantidas as mesmas condições aplicadas à determinação de crômio VI. Os resultados são apresentados nas Tabelas 6.2 e 6.3.

TABELA 6.2.: Comportamento do Cr III na presença de difenilcarbazida.

Cr III adicionado (mg.L^{-1})	Transmitância (%)
0,10	103,4
0,20	101,7
0,60	102,8
1,00	100,1
1,80	101,3

TABELA 6.3.: Determinação do Cr VI na presença de $0,20\text{mg.L}^{-1}$ Cr III

Cr VI adicionado (mg.L^{-1})	Cr VI encontrado* (mg.L^{-1})	Recuperação (%)
0,05	0,055	110,0
0,20	0,201	100,5
1,00	1.039	103,9

(*) média de 03 determinações.

Foi observado que o crômio III não é complexado pela difenilcarbazida nas condições estudadas, não conferindo cor a solução (Tabela 6.2). A presença da espécie trivalente não causa nenhuma interferência na complexação da espécie hexavalente, permitindo uma determinação quantitativa (Tabela 6.3).

6.4. ESTUDOS DA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DO CRÔMIO VI UTILIZANDO RESINA DE TROCA IÔNICA

A pré-concentração tem ampliado a aplicação de muitas técnicas analíticas tanto como um fator de enriquecimento prévio, e/ou quando é necessário a eliminação de interferentes, o qual freqüentemente interfere significativamente no limite de detecção e em outros parâmetros metrológicos.

A pré-concentração seletiva é um procedimento pelo qual um ou vários elementos de interesse, são separados em sucessão, facilitando a utilização de técnicas mono-elementares como fotometria, fluorimetria e espectrofotometria de absorção atômica (ZOLOTOV et al., 1990).

Visando aumentar o limite de determinação do crômio em amostras ambientais e, ao mesmo tempo, eliminar possíveis interferentes da matriz, nesta etapa do trabalho estudou-se a pré-concentração do Cr VI em coluna de troca iônica, utilizando-se como trocador uma resina aniônica Dowex 1x10.

O crômio hexavalente é quantitativamente retido em resinas aniônicas tanto em meio alcalino, quanto em meio ácido (nitríco ou clorídrico), permitindo assim a separação deste de outros elementos. Somente soluções alcalinas de alta concentração de carbonato de sódio (8-10%), ou misturas de carbonato e bicarbonato de sódio ou ainda perclorato de sódio eluem quantitativamente o Cr VI (MARHOL, 1982; MULOKOZI, 1972).

Fizeram-se ensaios com soluções alcalinas de sulfato de amônia e hidróxido de amônia como eluentes. Observou-se que o trocador aniônico utilizado retêm quantitativamente a espécie hexavalente

Para acompanhar os estudos de retenção e eluição do cromato no meio estudado procurou-se avaliar se a elevada concentração dos sais (sulfato de sódio e hidróxido de amônia) presentes no eluente causariam interferência na determinação espectrofotométrica do crômio com difenilcarbazida.

Dessa forma, construiu-se uma curva analítica do Cr VI em solução contendo 50% (V/V) de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2,5 M / NH_4OH 1M (HALL et al., 1960) e água deionizada. O procedimento utilizado na etapa de complexação foi o mesmo descrito anteriormente, sendo a amostra acidificada antes da adição do reagente cromiógênico.

Os resultados são apresentados na Figura 6.3.

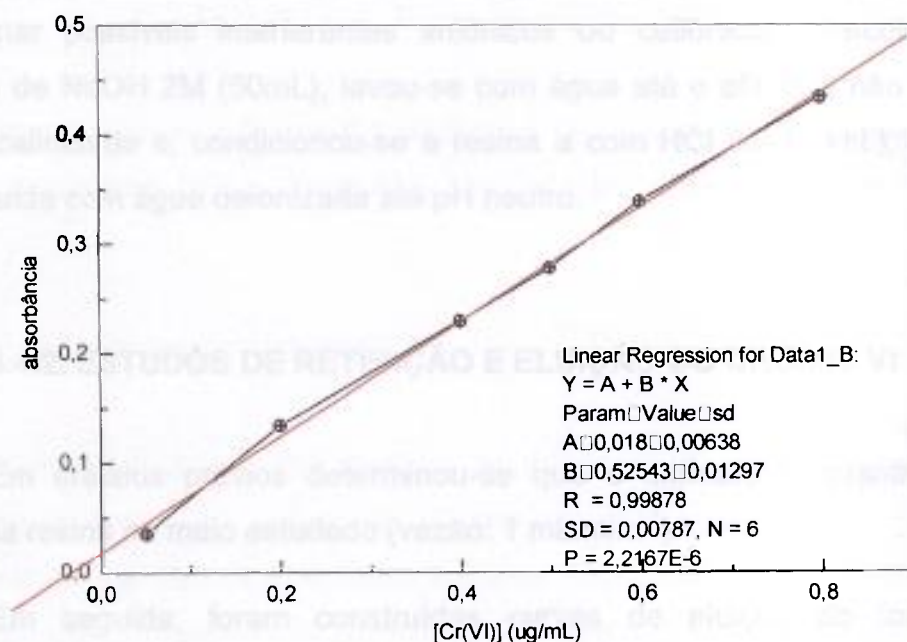


FIGURA 6.3.: Curva analítica do Cr VI–DPC, na presença de 50% (V:V) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / NH_4OH :água.

Pode-se observar que a curva obtida também é linear no intervalo de 0,05-0,80mg.L⁻¹ de Cr VI, com uma correlação entre os pontos de 0,998 e, sendo o limite de detecção de 0,02mg.L⁻¹.

6.4.1. PREPARAÇÃO DA COLUNA

Utilizaram-se colunas de vidro para troca iônica, com 8mm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento. Uma quantidade equivalente a aproximadamente 5mL de resina úmida, isenta de finos, foi transferida para a coluna com água destilada (altura aproximada: 5 cm).

Montada a coluna, aplicou-se à resina um tratamento prévio, isto é, esta foi lavada várias vezes com soluções ácidas e básicas para ativar os pontos de troca e eliminar possíveis interferentes aniônicos ou catiônicos. Percolou-se uma solução de NaOH 2M (50mL), lavou-se com água até o efluente não apresentar mais alcalinidade e, condicionou-se a resina a com HCl 6M (50mL), lavando-se em seguida com água deionizada até pH neutro.

6.4.2. ESTUDOS DE RETENÇÃO E ELUIÇÃO DO CRÔMIO VI

Em ensaios prévios determinou-se que o cromato é quantitativamente retido na resina no meio estudado (vazão: 1 mL.mim⁻¹).

Em seguida, foram construídas curvas de eluição do íon cromato. Percolou-se na coluna, uma massa conhecida de uma solução padrão de Cr VI com pH entre 7 e 9, lavando-se, em seguida, a coluna com 50mL de água deionizada. O cromato foi eluído da coluna com uma solução alcalina de (NH₄)₂SO₄(2,5M)/NH₄OH(1,0M). Recolheu-se as frações do eluído, num total de 100mL. Essas soluções foram analisadas por espectrofotometria.

Os resultados estão apresentados na Figura 6.4.

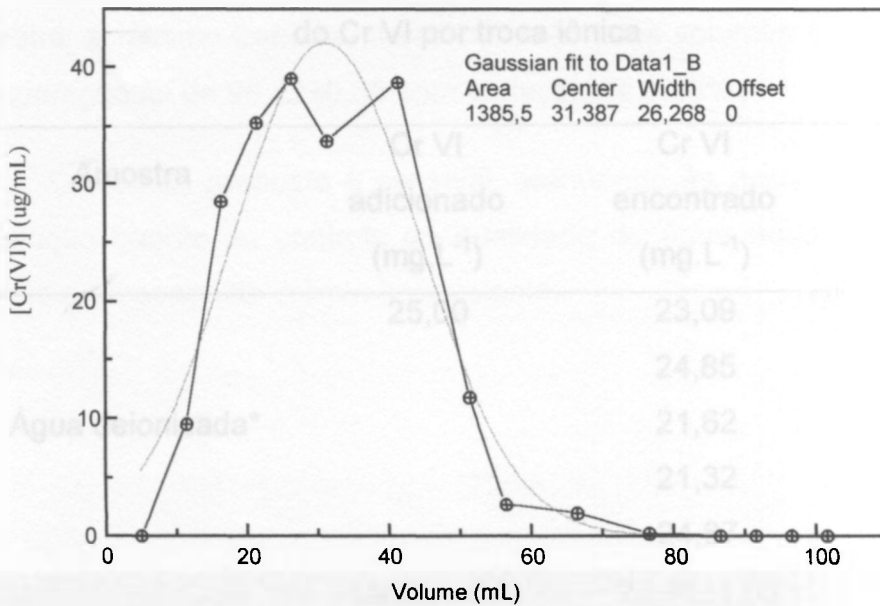


FIGURA 6.4.: Curva de eluição do Cr VI

Observando-se a Figura 6.4 verifica-se que a partir de um volume de 80mL da solução eluente, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2,5M)/ NH_4OH (1M), todo o Cr VI é eluído.

6.4.3. REPRODUTIBILIDADE

A reprodutibilidade das medidas de determinação do Cr VI, após a etapa de pré-concentração, utilizando a cromatografia de troca iônica estão apresentadas na Tabela 6.4. Estes estudos foram necessários para verificar o rendimento do procedimento de pré-concentração. Os dados correspondem a percolação de diferentes volumes de "amostra simulada" contendo concentrações conhecidas e variadas Cr VI, em água deionizada. A repetição do ensaio possibilitou a determinação do desvio padrão.

Para determinar a precisão do método, não dispo de amostra padrão foram utilizadas amostras reais (água potável-SABESP) nas quais foram adicionadas quantidades conhecidas de Cr VI. O resultados também estão representados na Tabela 6.4.

TABELA 6.4: Reprodutibilidade da etapa de pré-concentração do Cr VI por troca iônica

Amostra	Cr VI adicionado (mg.L ⁻¹)	Cr VI encontrado (mg.L ⁻¹)	Recuperado (%)
Água deionizada*	25,00	23,09	92,36
		24,85	99,39
		21,62	86,49
		21,32	85,29
		24,67	98,68
	Média ±DP	23,11±1,65	92,44±6,59
Água deionizada**	50,00	51,67	103,33
		51,67	103,33
		48,06	96,12
		49,57	99,14
		50,20	100,40
		46,80	93,60
		48,53	97,06
		50,41	100,82
	Média ±DP	49,61±1,73	99,21±3,45
Água potável***	18,00	17,60	97,81
	18,00	17,82	99,03
	Média ±DP	17,71±0,16	98,42±0,86

*Volume percolado 100mL - concentração 0,25mg.L⁻¹

** Volume percolado 100mL - concentração 0,50mg.L⁻¹

*** Volume percolado 900mL - concentração 0,02 mg.L⁻¹

Observando-se os resultados da Tabela 6.4 verifica-se que a recuperação foi de $99,22\% \pm 3,44$ com variação de 3,47%, quando se trabalhou com 100mL de amostra, e mesmo trabalhando-se com elevados volumes de amostra (900mL) a recuperação foi de $98,42 \pm 0,86$ com variação de 0,88%.

O método proposto é sensível, atendendo às necessidades exigidas pela legislação quanto ao controle de qualidade de água potável e água superficial quanto a presença de cromo hexavalente.

CAPÍTULO 7

7. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

7.1. ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DA SEPARAÇÃO DO CrO_4^{2-} DO MoO_4^{2-} E DO WO_4^{2-} .

Aplicou-se o conceito de diagrama do tipo "janela" para o estabelecimento das condições ótimas de separação utilizando-se a técnica de cromatografia de íons. Este expressa a relação entre a retenção característica de dois analitos e a variável operacional do sistema cromatográfico. Agruparam-se os analitos dois a dois e construiu-se o diagrama para cada par de íons. Os diagramas da variação de α em função da variação da concentração do eluente, mantendo-se as demais variáveis constantes, estão na Figura 7.1. Para cada elemento construiu-se, separadamente, o diagrama.

Nesse estudo a relação é a razão relativa reduzida (seletividade) a qual foi definida como:

$$\alpha = t_{R2} - t_0 / t_{R1} - t_0 \quad (7.1)$$

onde:

α = seletividade

t_0 = tempo morto, tempo necessário para que o composto que não interage com a fase estacionária saia da coluna.

t_{R1} e t_{R2} = tempo de retenção dos analitos 1 e 2.

Quando α for igual a 1,00, os picos são sobrepostos. Se $t_{R2} > t_{R1}$, α aumenta e a separação relativa dos picos aumenta também. Quando as variações de " α " e dos parâmetros operacionais são grandes, utilizam-se, nos diagramas, os valores logarítmicos de α (PIRES, 1989). Quanto maior o valor de α melhor a

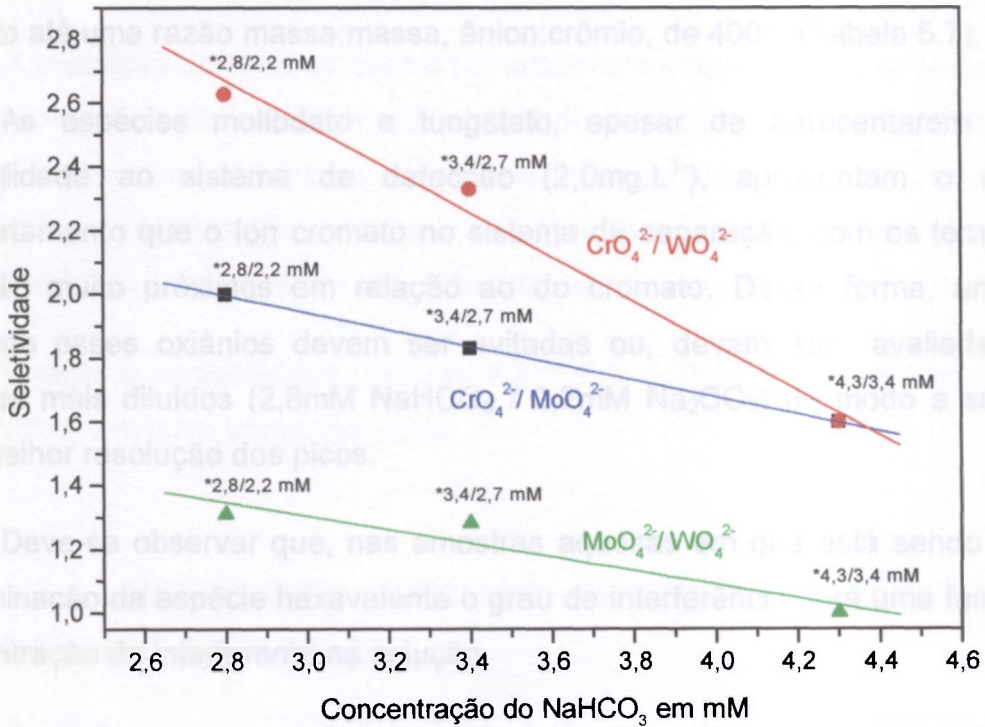
separação dos pares em estudo, a linha do topo do diagrama mostra o par com melhor separação e, a linha de fundo, o par com resolução mais pobre.

Esses diagramas também permitem determinar as condições nas quais diversos analitos formarão um único pico, o que poderá ser explorado em certas análises.

Nas Figuras 7.1 mostra-se a seletividade dos pares de analitos em função da concentração do eluente. Podemos observar que consegue-se separar o cromato dos outros analitos trabalhando-se com eluente na concentração de 2,8mM NaHCO₃ / 2,2mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ ou até 80mg.L⁻¹ p-cianofenol. Para concentrações maiores tem-se $\alpha < 2,0$ como pode-se observar nos dados da Tabela 7.1. Por serem oxianions estes analitos possuem picos com base larga, que interferem na resolução dos picos.

TABELA 7.1.: Estudo da separação do CrO₄²⁻ do MoO₄²⁻ e do WO₄²⁻

Eluente				Tempo de Retenção (cm)				Seletividade		
NaHCO ₃ (mM)	Na ₂ CO ₃ (mM)	p-cianofenol mg.L ⁻¹	pH	CrO ₄ ²⁻	MoO ₄ ²⁻	WO ₄ ²⁻	Tempo morto	CrO ₄ ²⁻ / MoO ₄ ²⁻	CrO ₄ ²⁻ / WO ₄ ²⁻	MoO ₄ ²⁻ / WO ₄ ²⁻
4,3	3,4	100	10	1,95	1,65	1,65	1,15	1,6	1,6	1
4,3	3,4	80	10	2,80	2,10	1,85	1,10	1,70	2,27	1,33
3,4	2,7	100	10	3,20	2,25	2,00	1,10	1,83	2,33	1,28
3,4	2,7	80	10	3,20	2,25	2,00	1,10	1,83	2,33	1,28
2,8	2,2	100	10	3,40	2,35	2,10	1,30	2,00	2,63	1,31



* Relação NaHCO₃ / Na₂CO₃ mM

FIGURA 7.1. Seletividade dos pares CrO₄²⁻ / MoO₄²⁻, CrO₄²⁻ / WO₄²⁻ e MoO₄²⁻ / WO₄²⁻ em relação a concentração do eluente, mantendo-se constante a concentração de p-cianofenol em 100mg.L⁻¹.

7.2. INTERFERENTES

A determinação do cromo VI não é afetada pela presença da espécie trivalente (Cr III), de metais alcalinos (Li, Na, K) ou alcalino terrosos (Mg, Ca, Sr e Ba) nem pela presença de baixas concentrações de outros metais. Esses elementos não são retidos na coluna, sendo co-eluídos na fração correspondente ao volume morto.

Espécies aniônicas como fluoreto, cloreto, nitrato, nitrito, fosfato e sulfato apresentam tempos de retenção menor que o cromato nas condições estudadas, apresentando picos sobrepostos e não interferindo na resolução do pico do cromato até uma razão massa:massa, ânion:crômio, de 400:1 (Tabela 5.7).

As espécies molibdato e tungstato, apesar de apresentarem menor sensibilidade ao sistema de detecção ($2,0\text{mg.L}^{-1}$), apresentam o mesmo comportamento que o íon cromato no sistema de separação, com os tempos de retenção muito próximos em relação ao do cromato. Dessa forma, amostras contendo esses oxiânions devem ser evitadas ou, devem ser avaliadas com eluentes mais diluídos ($2,8\text{mM NaHCO}_3$ / $2,2\text{mM Na}_2\text{CO}_3$) de modo a se obter uma melhor resolução dos picos.

Deve-se observar que, nas amostras aquosas em que está sendo feita a determinação da espécie hexavalente o grau de interferência será uma função da concentração do interferente na solução.

Outro fator importante a ser observado na avaliação dos resultados é a preservação das amostras pois, um problema analítico com a especiação do crômio é sua instabilidade na estocagem das amostras. O crômio III é facilmente adsorvido nas paredes dos frascos enquanto que o crômio VI é reduzido a III na presença de matéria orgânica em pH baixo. Dessa forma a especiação deve ser realizada imediatamente depois da coleta da amostra para prevenir alterações na amostra. Alguns pesquisadores sugerem que a determinação do Cr VI seja feita em até 3 horas. A literatura recomenda, para preservar a anoxicidade de certas amostras de água deve-se utilizar atmosfera de nitrogênio e frascos de polietileno de alta-densidade (JOHNSON,1990). Segundo JOHNSON (1990) tem-se a predominância da espécie hexavalente em pH de 3,5 a 9,0 enquanto que a espécie trivalente sofre hidrólise a partir de pH 2,5.

7.3.COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS DE SUPRESSÃO.

Os estudos alternativos com sistema supressor mostraram que na falta de colunas originais a resina Dowex 50W-X12 apresentou ser eficiente na separação

dos analitos, não interferindo na resolução das espécies nem na sensibilidade do sistema. O único inconveniente desse sistema é a recuperação, que deverá ser realizada fora do sistema cromatográfico.

A utilização do sistema supressor auto-regenerante apresenta a vantagem de uma regeneração contínua, não havendo a necessidade da utilização da solução regenerante (ácidos ou bases), sem a necessidade de se interromper a análise para a regeneração. A capacidade dinâmica de supressão possibilita uma estabilização da linha base em um curto intervalo de tempo.

Quanto a sensibilidade (Figuras 4.2, 5.6 e 5.8) os sistemas praticamente apresentam o mesmo comportamento.

7.4. LINEARIDADE, PRECISÃO, EXATIDÃO E LIMITES DE DETERMINAÇÃO E DETECÇÃO

A precisão e a exatidão que afetam os principais parâmetros e eficiência do método proposto em termos de variação percentual, foram verificadas pela determinação da concentração da espécie de interesse utilizando soluções padrão. Para cada estudo o eluente foi bombeado através das colunas até se obter uma linha base estável. Isto ocorre em aproximadamente 30 minutos. Depois que o equilíbrio foi atingido, as soluções de interesse foram injetadas utilizando-se um "loop" de 200 μL e o cromatograma para cada amostra foi registrado. Curvas de calibração foram construídas utilizando a altura e/ou área do pico.

Calculou-se, para cada reta, o fator de correlação linear (r) para confirmar a linearidade dos pontos. Os valores encontrados para praticamente todos os fatores de correlação para as diferentes concentrações de eluentes estudados foi de 0,99 (Figuras 4.2; 4.3; 4.4; 5.5; 5.6; 5.8.) indicando que estão intimamente relacionados.

Devemos observar que o cromato exibe forte retenção na coluna quando no eluente não é utilizado o complexante orgânico. A concentração ideal de

complexante está no intervalo de 80 a 100 mg.L⁻¹. Concentrações maiores não têm significância no tempo de retenção porém podem aumentar a interferência de espécies aniônicas.

A linearidade do método foi estudada no intervalo de concentração de 0.02 a 20 mg.L⁻¹ utilizando-se adição de massas crescentes da espécie de interesse. Os resultados foram analisados e avaliados utilizando-se a regressão linear dos mínimos quadrados, $Y = bx + a$, onde x é a quantidade adicionada e Y é a quantidade encontrada. Os parâmetros estudados foram a intercessão "a", a inclinação "b" e o coeficiente de correlação " r^2 ". Os resultados são apresentados na Tabela 7.2.

TABELA 7.2.: Análise estatística da curva analítica e sensibilidade no intervalo de 0,02 – 20mg.L⁻¹ de Cr VI.

Faixa de concentração de Cr VI (mg.L ⁻¹)	n	Regressão		
		a intercessão	b inclinação	r^2 coef. de correlação
0,02-0,10	5	-0,19±0,09	58,00±1,32	0,999±0,084
0,10-1,00	6	-0,19±0,08	7,54±0,12	0,999±0,093
0,20-1,00	5	0,52±0,38	13,15±0,57	0,997±0,362
0,20-10,00	8	0,64±0,15	1,39±0,03	0,999±0,303
8,00-20,00	4	0,94±0,31	0,52±0,02	0,998±0,206

n = número de pontos experimentais

Para verificar a precisão do método, o "teste-t" foi aplicado para os parâmetros "a" e "b" (NALIMOV, 1963), mostrando que para um nível de significância de 0,05, os valores $a=0$ e $b=1$ podem ser assumidos para a espécie estudada. O valor de r^2 obtido foi maior que 0,99 indicando que 99% da variação de x "overlaps" com a variação de y , demonstrando que os valores estão correlacionados. O coeficiente de variação da altura do pico para cada ponto de

calibração foi menor que 2% indicando boa precisão. Estes valores são apresentados em cada uma das figuras que representam as curvas analíticas.

As medidas quantitativas não estão limitadas aos intervalos de concentração mencionados acima. A sensibilidade do detetor pode ser ajustada para diferentes intervalos de concentração. Não se deve esquecer também que os principais fatores que afetam o limite de detecção na cromatografia de íons são a variação de temperatura e o tamanho do "loop".

Para calcular o limite de determinação, os dados da curva analítica foram utilizados com um desvio padrão relativo de $\pm 20\%$ para as análises efetuadas, ou seja, os valores correspondentes a 5 vezes o desvio padrão. O valor foi assumido como aceitável e foi aplicado a equação deduzida por NALIMOV, (1963).

$$x' = \frac{(y' - a)}{b} = 5 \frac{S_0}{b} \left[\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(y' - \bar{y})^2}{b^2 (\sum x^2 - n\bar{x}^2)} \right]^{1/2} \quad (7.1.)$$

Onde:

y' : é a altura e/ou área do pico no limite de detecção;

\bar{x} : valor médio das massas

\bar{y} : valor médio das alturas e/ou áreas dos picos nas respectivas concentrações;

S_0 : Desvio Padrão da regressão;

n : número de pontos experimentais;

m : número de medidas para cada ponto;

a : coeficiente linear da reta;

b : coeficiente angular da reta.

O limite de detecção foi calculado por meio da equação da reta e da equação de NALIMOV (1963), onde se substituiu o fator 5 por 2, ou seja, admitindo como positiva qualquer resposta superior a duas vezes o desvio padrão. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7.3.

A sensibilidade refere-se à relação entre o sinal obtido e a massa do componente analisado. A sensibilidade do detetor pode ser ajustada para diferentes concentrações de trabalho. O limite prático que se refere à concentração do analito é equivalente a 2 vezes a altura do pico do ruído da linha de base no cromatograma registrado (WEISS, 1986).

TABELA 7.3.: Limite de determinação e detecção calculados por meio da equação de NALIMOV.

Faixa de concentração de Cr VI (mg.L ⁻¹)		Limite de Determinação		Limite de Detecção
n	m	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)
5	2	$3,3 \cdot 10^{-2}$		$1,4 \cdot 10^{-2}$

7.5. COMPARAÇÃO ENTRE CROMATOGRAFIA DE ÍONS E ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR

O procedimento proposto neste trabalho foi aplicado à análise de amostras reais.

A Tabela 7.4 apresenta os resultados comparativos, quanto a faixa de trabalho da determinação do crômio VI por cromatografia de íons e espectrofotometria de absorção molecular (MAS) com DPC em amostras reais provenientes de uma indústria galvânica (efluente de processo e de descarte) e

água deionizada e água bruta. Comparativamente aplicou-se também a determinação do crômio total por AAS.

Como podemos observar, os resultados obtidos são concordantes. As diferenças entre os valores podem ser explicados se observarmos algumas particularidades dessas técnicas.

No capítulo 8 será discutido um método de determinação de crômio em matriz de urânio utilizando a separação por troca-iônica e determinação espectrofotométrica.

Tabéla 7.4.: Estudo comparativo da determinação de Cr VI por cromatografia de íons (IC), espectrofotometria de absorção molecular (MAS) e espectrofotometria de absorção atômica (AAS).

Técnica	Faixa de trabalho (mg.L ⁻¹)	Determinação do Cr VI			
		Efluente de processo galvânico (mg.L ⁻¹)	Água de descarte de uma galvânica (mg.L ⁻¹)	Água deionizada (mg.L ⁻¹)	Água de rio (mg.L ⁻¹)
IC	0,05-20,00	124,00 ± 0,03	< 0,05	< 0,05	< 0,05
MAS	0,05-0,80	115,80 ± 3,49	< 0,05	< 0,05	< 0,05
*AAS	1,00-4,00	152,0	< 1,00	< 1,00	< 1,00

(*) Crômio total

CAPÍTULO 8

8. APLICAÇÃO DA METODOLOGIA

8.1. APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA DE ÍONS PARA DETERMINAÇÃO DO Cr VI EM AMOSTRAS AMBIENTAIS E EFLUENTES INDUSTRIAIS

A validação da metodologia desenvolvida foi efetuada através da sua aplicação em amostras reais, utilizando o método de adição de padrão. Escolheram-se amostras de água potável da SABESP, água bruta proveniente da Bacia do Rio Mogi-Guaçu e efluentes de uma indústria galvânica de São Paulo.

As condições aplicadas para a determinação do Cr VI por cromatografia de íons, estão apresentadas na Tabela 8.1.

TABELA 8.1.: Condições aplicadas, no cromatógrafo de íons Dionex DX-120, para a determinação do Cr VI.

Eluente:	2,8mM NaHCO ₃ / 2,2mM Na ₂ CO ₃ / 100mg.L ⁻¹ p-cianofenol
Pressão da bomba:	1.100psi
Fluxo:	1,50 mL.min. ⁻¹
Coluna analítica	HPIC-AS5 (Dionex)
Sistema supressor:	Auto-regenerante ASR-I (Dionex)
Solução regenerante:	Água
Volume de injeção:	200µL
Integrador:	Waters 746
Atenuação do integrador:	128

8.1.1. ÁGUAS SUPERFICIAIS

Para a determinação de crômio em amostras de água potável e água bruta, o único tratamento prévio necessário é uma filtração com filtro "millipore" $0,45\mu\text{m}$.

Neste trabalho foram realizadas determinações de crômio em amostras simuladas, onde fez-se a adição de quantidades conhecidas de Cr VI em água deionizada para verificar-se a eficiência da metodologia. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 8.2. e apresentam uma recuperação média de $101,1\% \pm 1,5$.

TABELA 8.2: Determinação de crômio VI em amostras de água deionizada

adicionado (mg.L^{-1})	Crômio Hexavalente				DRP (%)	Recupe- ração (%)
	Encontrado (mg.L^{-1})		Média \pm DP (mg.L^{-1})			
0,00	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	-x-	-x-
0,020	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	-x-	-x-
0,050	0,044	0,057	0,049	$0,052 \pm 0,006$	12,4	104,0
0,100	0,103	0,100	0,097	$0,100 \pm 0,003$	3,0	100,0
0,200	0,195	0,208	0,195	$0,199 \pm 0,007$	3,5	100,0
0,400	0,404	0,405	0,404	$0,404 \pm 0,008$	0,2	101,0
0,600	0,606	0,606	0,606	$0,606 \pm 0,002$	0,0	101,0
0,800	0,807	0,818	0,812	$0,812 \pm 0,005$	0,7	102,0
1,000	0,983	-x-	1,017	$1,000 \pm 0,024$	2,4	100,0

Foram analisadas amostras de água destinada ao abastecimento público (SABESP) e água bruta provenientes da região do Butantã-Cidade Universitária e Bacia do Rio Mogi-Guaçu, respectivamente.

Nas amostras de água de abastecimento público, adicionaram-se concentração de Cr VI conhecidas próximas ao limite de detecção do método

para verificar a precisão e eficiência deste, uma vez que a concentração de Cr VI esperada é menor que o limite de detecção do método.

As amostras de água bruta foram coletadas a aproximadamente 10cm da superfície, em frascos de polietileno previamente descontaminados. Foram transportados em recipientes termicamente isolados.

A Tabela 8.3. apresenta a reprodutibilidade do limite de detecção do Cr VI em água destinada ao abastecimento público. A Tabela 8.4. apresenta a determinação de Cr VI em diferentes amostras de interesse ambiental. De acordo com os resultados destas tabelas, verifica-se que a metodologia estudada é bastante sensível e reprodutível para a determinação do crômio VI.

TABELA 8.3.: Estudo da reprodutibilidade na detecção do Cr VI em água destinada ao abastecimento público.

adicionado (mg.L ⁻¹)	Crômio Hexavalente			Média ± DP (mg.L ⁻¹)	DPR (%)	Recupe- ração (%)
	Encontrado (mg.L ⁻¹)					
0,00	n. d	n. d.	n. d.	n. d.	-x-	-x-
0,05	0,041	0,047	0,054	0,050 ± 0,006	13,8	95,0
0,05	0,048	0,046	0,049	0,050 ± 0,002	4,4	96,0
0,05	0,048	0,043	0,053	0,050 ± 0,007	14,7	96,0
0,10	0,091	0,108	0,092	0,100 ± 0,009	9,8	97,0
0,10	0,095	0,116	0,097	0,100 ± 0,012	11,2	103,0

8.1.2. EFLUENTE GALVÂNICO

O efluente galvânico analisado foi uma solução ácida, pH=2,5, proveniente do banho passivador e da etapa de decapagem do processo de galvanização. A amostra coletada em frasco de polietileno, previamente descontaminado e mantida sob refrigeração (4 °C) até a execução da análise. O único tratamento prévio realizado o foi uma filtração com filtro "millipore" 0,45µm e

uma diluição 1:100. Os valores obtidos na determinação do Cr VI são apresentados também na Tabela 8.4.

TABELA 8.4.: Determinação de Cr VI por cromatografia de íons em amostras ambientais e efluente galvânico.

Amostra / ponto de coleta	Crômio Hexavalente						DPR (%)	Recuperação (%)
	Adicionado (mg.L ⁻¹)	Esperado (mg.L ⁻¹)	Encontrado (mg.L ⁻¹)			Média (mg.L ⁻¹)		
	0,00	-x-	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	-x-	-x-
Água Potável	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05 ± 0,002	4,6	90,0
Butantã – Cidade Universitária	0,10	0,10	0,09	0,10	0,09	0,09 ± 0,008	9,0	94,0
	0,50	0,50	0,49	0,51	0,50	0,50 ± 0,009	1,8	100,0
	1,00	1,00	1,03	1,04	1,03	1,03 ± 0,005	0,5	103,0
Água de Rio	0,00	-x-	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	-x-	-x-
	0,10	0,10	0,06	0,08	0,10	0,08 ± 0,020.	25,0	80,0
Córrego Anhumas S. Sebastião da Gramma – SP	0,50	0,50	0,47	0,53	0,49	0,50 ± 0,031	6,1	100,0
	1,00	1,00	1,10	1,05	1,14	1,06 ± 0,071	6,7	106,0
Água de Rio Rio Sto Ambrósio- Divinolândia- SP	0,00	-x-	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	-x-	-x-
	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09 ± 0,002	2,4	90,0
	0,50	0,50	0,50	0,46	0,57	0,50 ± 0,035	7,0	100,0
*Efluente Indústria Galvânica - SP	0,00	-x-	1,22	1,27	1,22	1,24 ± 0,026	2,1	-x-
	0,10	1,34	1,32	1,33	1,34	1,33 ± 0,094	7,1	99,0
	0,50	1,74	1,77	1,75	1,71	1,74 ± 0,030	1,8	100,0
	1,00	2,24	2,20	2,19	2,19	2,19 ± 0,006	0,3	98,0

*Diluição: 100µL:10mL, pH = 4,5

8.2. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CRÔMIO EM COMPOSTOS DE URÂNIO UTILIZANDO PRÉ-SEPARAÇÃO DA MATRIZ POR TROCA IÔNICA.

O controle analítico de compostos de urânio de pureza nuclear demanda o uso de técnicas sensíveis que permitam determinar os elementos microconstituintes presentes. A determinação de impurezas nos compostos de urânio é importante no controle de qualidade das etapas do processo do elemento combustível. Esse normalmente apresenta diversas impurezas entre elas o crômio. Esse elemento juntamente com outros elementos comuns presentes atuarão durante os processos de transformação metalúrgica dos compostos de urânio e nas características do produto final (elemento combustível).

A Tabela 8.5. apresenta, a título de ilustração, as especificações padrão para a concentração máxima de crômio da ASTM, C 753-88 para pós sinterizáveis de UO_2 de grau nuclear; C 776-89 para pastilhas sinterizadas de UO_2 e a especificação do pó de U_3O_8 utilizado em placas do elemento combustível padrão do reator IEA-RI do IPEN nuclear (FURUSAWA, 1993).

Embora o valor para o crômio nas especificações seja um tanto elevado ($200-500 \mu g.g^{-1} U$), dependendo do elemento combustível, temos que considerar que essas estabelecem ainda uma concentração máxima de $1500 \mu g.g^{-1} U$ para a contribuição do conjunto dos elementos. Isso significa que, com a presença desse elementos, a restrição é mais severa (ASTM, C 753-88, C 776-89, 1992).

A análise de impurezas em compostos de urânio é realizada tradicionalmente por espectrografia de emissão óptica (análise semi-quantitativa) onde as impurezas são determinadas diretamente sem separação prévia da matriz (RODDEN, 1964).

TABELA 8.5.: Concentrações máximas de diversos elementos conforme as especificações padrão C 753-88, C 776-89 e C 996-90 da ASTM e a especificação do pó de U_3O_8 utilizado em placas do elemento combustível padrão do reator IEA-R1 do IPEN.

Elemento	Concentração Máxima $\mu\text{g.g}^{-1}$ U			Especificação IPEN
	C 753-88	C 776-89	C 996-90	
Al	250	250	-x-	250
B	-x-	-x-	4	2
C	100	100	-x-	500
Ca + Mg	200	200	-x-	200
Cd	-x-	-x-	-x-	0,5
Cl	-x-	25	-x-	-x-
Cl + F	350	-x-	-x-	350
Co	100	100	-x-	3
Cr	200	250	-x-	200
Cu	250	-x-	-x-	250
F	-x-	15	-x-	-x-
Fe	250	500	-x-	250
H (total)	-x-	2	-x-	-x-
Li	-x-	-x-	-x-	5
Mn	250	-x-	-x-	250
Mo	250	-x-	-x-	250
N	200	75	-x-	200
Ni	200	250	-x-	200
P	250	-x-	-x-	250
Pb	250	-x-	-x-	250
Si	250	250	50	250
Sn	250	-x-	-x-	250
Ta	250	-x-	-x-	250
Th	10	10	-x-	10
Ti	250	-x-	-x-	10
V	250	-x-	-x-	250
W	250	-x-	-x-	250
Zn	250	-x-	-x-	250

Fonte: FURUSAWA et al., 1993.

Recentemente FURUSAWA (1993), desenvolveu uma metodologia quantitativa para a determinação de impurezas em compostos de urânio utilizando a espectrometria de emissão com fonte de plasma induzido (ICP-AES). Como técnica auxiliar foi utilizada a extração líquido-líquido para a separação química da matriz (urânio). FURUSAWA obteve um limite de detecção e de determinação para o cromo total de 0,002 e 0,02 mg.L⁻¹, respectivamente.

Os compostos de urânio usualmente analisados no IPEN para a determinação de impurezas metálicas são os óxidos U₃O₈; UO₂; UO₃, os fluoretos UF₄ e UF₆, o urânio metálico e outros compostos como o diuranato de amônio (DUA) e o nitrato de urânio (NU).

Nesta etapa do trabalho aplicou-se a metodologia desenvolvida (espectrofotometria de absorção molecular em conjunto com a cromatografia de troca-iônica para a separação da matriz e de possíveis interferentes catiônicos) para a determinação de cromo em compostos de urânio.

Como descrito em capítulo anterior, a determinação de quantidades traço de Cr VI e Cr III necessita de etapas de pré-concentração da espécie específica. O íon cromato pode ser pré-concentrado por coprecipitação com PbSO₄ ou com carbamatos ou ainda, por complexação e extração líquido-líquido. Para a espécie trivalente, a adsorção em Fe(OH)₃ tem sido freqüentemente utilizada como método de pré-concentração seletiva. Os métodos de pré-concentração do cromo total utilizam processos de oxidação ou de redução antes da etapa de pré-concentração, ou técnicas com igual eficiência para ambas as espécies, como a eletrodeposição. A análise das espécies separadamente ou total geralmente é feita utilizando-se a análise por ativação neutrônica, a espectrometria de absorção atômica ou ICP-MS ou ICP-AES (JOHNSON, 1990; BOUSSEMARY et al., 1994).

Um processo seletivo de pré-concentração é a troca-iônica uma vez que as espécies tem cargas opostas.

A eficiência de retenção das colunas de troca iônica depende do pH (JOHNSON, 1990). A retenção do cromato em trocador aniônico forte é mais eficiente no intervalo de pH 4 a 8. Abaixo de pH 4 a eficiência é reduzida (93%)

pois, o cromo VI é parcialmente protonado apresentando uma carga negativa menor sendo mais suscetível a competições com outros ânions como o sulfato. Entretanto, a espécie trivalente por sofrer um processo de hidrólise, também sofre absorção em trocador aniônico forte em pH acima de 4,5 (Figura 8.1.). Dessa forma, para a separação da espécie Cr VI e de Cr III normalmente é necessário ajustar o pH da amostra em 4,5.

8.2.1. INTERFERÊNCIA DO URÂNIO NO ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO COMPLEXO CRÔMIO – DIFENILCARBAZIDA

A interferência do urânio na absorção do complexo do cromo com a difenilcarbazida pode ser observada nas Figuras 8.2. e Tabela 8.6. Os espectros de absorção mostram que a presença do íon uranilo não interfere na formação do complexo até uma faixa de concentração de aproximadamente $1,0\text{g.L}^{-1}$, concentrações maiores interferem na determinação, havendo a necessidade deste ser separado.

TABELA 8.6.: Influência do urânio na determinação direta do cromo por espectrofotometria

Concentração de Urânio (g.L^{-1})	Cr VI Adicionado (mg.L^{-1})	Cr VI Encontrado (mg.L^{-1})	Cr VI Recuperado (%)
-x-	0,50	0,50	100,0
1,0	0,50	0,45	90,2
5,0	0,50	0,41	82,3
10,0	0,50	0,41	82,3
30,0	0,50	0,38	76,0
50,0	0,50	0,36	72,0
100,0	0,50	0,37	74,0

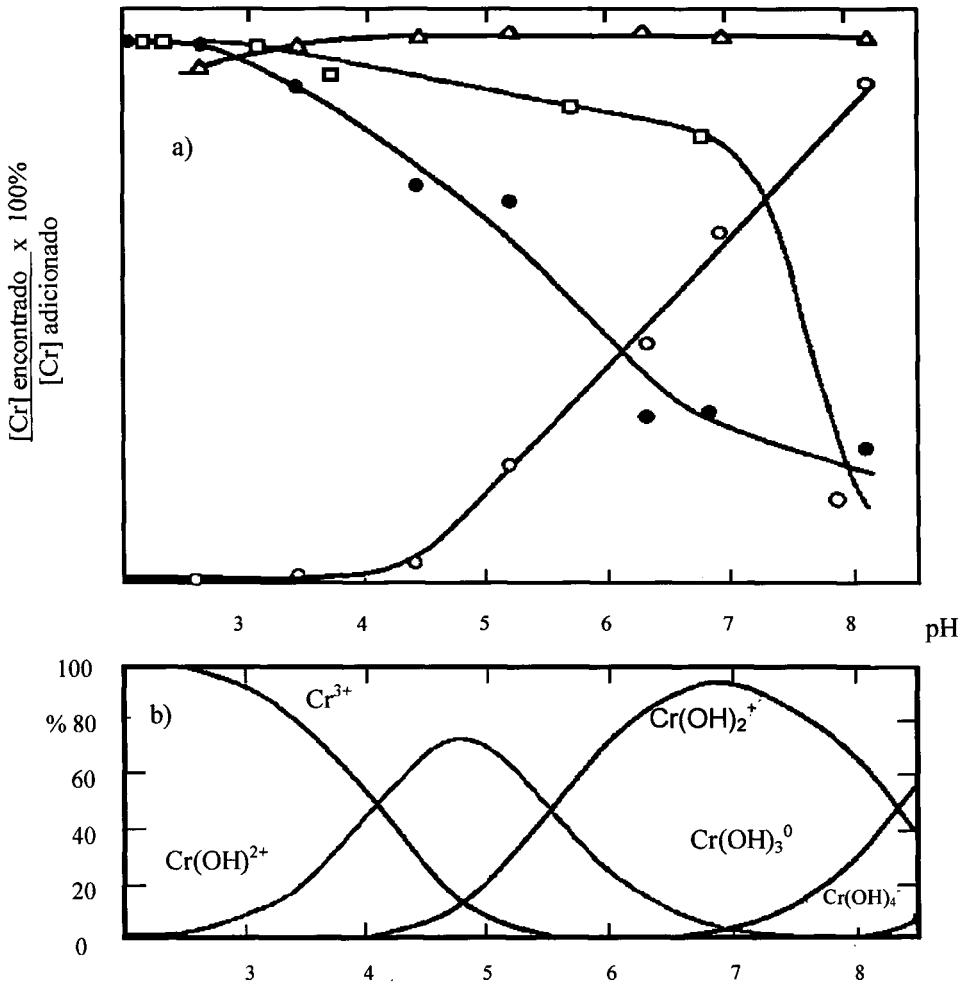


FIGURA 8.1.: a) Eficiência da recuperação em função do pH(\square) Cr III em água ultra pura usando troca catiônica; (\bullet) Cr III em água de lago usando troca catiônica; (\circ) Cr III em água do lago usando troca aniônica; e (Δ) Cr VI em água do lago usando troca aniônica. b) Predominância da espécie hidrolisada em função do pH.

FONTE: JOHNSON, 1990.

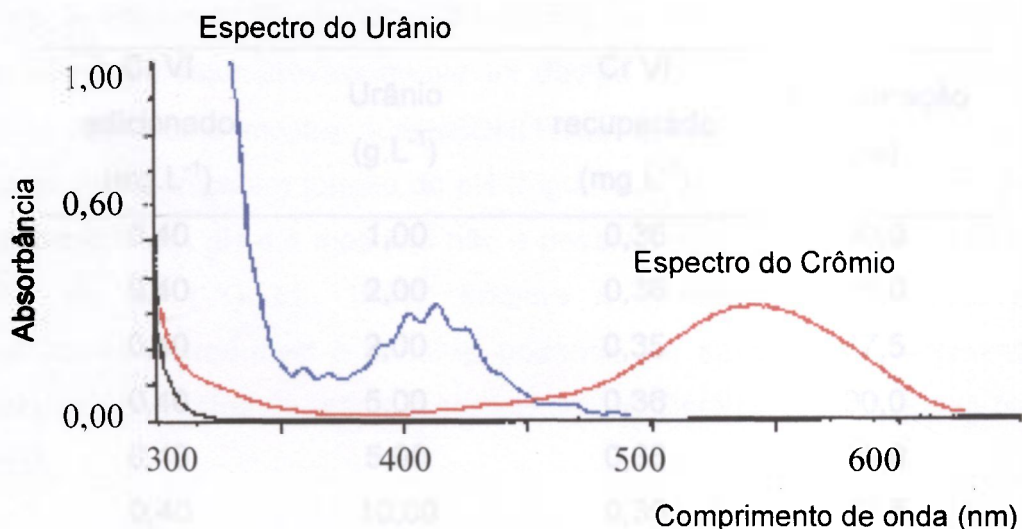


FIGURA 8.2.: Espectros de absorção do urânio e do crômio VI na presença de difenilcarbazida.

8.2.2. SEPARAÇÃO QUÍMICA DA MATRIZ UTILIZANDO TROCA IÔNICA

Para estudar a eficiência de separação do crômio da matriz de urânio, utilizando a troca iônica foram preparadas soluções de nitrato de uranila, a partir de U_3O_8 de pureza nuclear, contendo concentrações crescentes de urânio na qual foram adicionadas concentrações conhecidas de cromato. A amostra em meio nítrico ($pH > 2$) foi percolada na coluna aniônica (Dowex 1x10), como descrito anteriormente no Capítulo 6, com uma vazão máxima de 1 ml.mim^{-1} . O urânio e demais cátions presentes são eliminados da coluna na etapa de lavagem com água deionizada. Ensaio com ferrocianeto de potássio foram utilizados para verificar a presença ou não de urânio no efluente. O cromato foi eluído com 100 mL de uma solução de sulfato de amônia/hidróxido de amônia. Os resultados são apresentados na Tabela 8.7.

TABELA 8.7.. Recuperação do crômio hexavalente após a Separação do Urânio por Troca Iônica.

Cr VI adicionado (mg.L ⁻¹)	Urânio (g.L ⁻¹)	Cr VI recuperado (mg.L ⁻¹)	Recuperação (%)
0,40	1,00	0,36	90,0
0,40	2,00	0,36	90,0
0,40	2,00	0,35	87,5
0,40	5,00	0,36	90,0
0,40	5,00	0,36	90,0
0,40	10,00	0,35	87,5

8.2.3. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados experimentais apresentados na Tabela 8.6. mostram que a determinação do crômio na presença de urânio utilizando-se a difenilcarbazida como agente cromiogênico é possível em amostras ou efluentes contendo concentrações de urânio de até 1 g.L⁻¹.

O íon cromato é fortemente retido em trocadores aniônicos fortes, principalmente em soluções alcalinas, podendo ser separado de um grande número de elementos interferentes. O íon uranila em soluções de ácido nítrico diluído é fracamente retido em trocadores aniônicos forte. O valor do coeficiente de distribuição (D) para a resina DOWEX 1 é < 2 em meio 1M HNO₃ e aumenta até aproximadamente 15 em meio HNO₃ 6-8 M.

Metais alcalinos, alcalino-terrosos, Be, Co, Ni, Cd, Fe(II, III), Zn, Al, Ga, Ti e V (V), em meio nítrico, também apresentam valores muito baixo para os respectivos coeficientes de distribuição.

O método apresentou linearidade na faixa de concentração de 0,05 a 0,8 mg.L⁻¹ na solução utilizada como eluente ((NH₄)₂SO₄/NH₄OH). O limite de

detecção obtido foi de $0,02\text{mgCr VI.L}^{-1}$. Este limite pode ser diminuído trabalhando-se com soluções mais concentradas ou percolando-se volumes maiores. A eficiência de recuperação do cromo na presença do urânio foi de $89,2 \pm 1,3$, esse valor provavelmente foi devido ao fato do pH da amostra ser muito abaixo, como mostra JOHNSON(1990) quando discute a eficiência da resina de troca-iônica em função do pH (Figura 8.1). O ideal seria poder ajustar o pH da amostra em pH 4,5 mas isto não é possível pois, o urânio precipita em pH próximo de 4,0 (VOGEL, 1981). Embora o método envolva várias etapas apresentou-se reprodutível e sensível podendo ser aplicado rotineiramente nas análises de compostos de urânio e ser incluído no Controle de Qualidade rotineiro do IPEN.

CAPÍTULO 9

9. COMENTÁRIOS FINAIS

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um método de análise para a especiação do crômio VI que possibilite a determinação deste em amostras ambientais e efluentes ou águas residuárias provenientes de indústrias galvânicas utilizando a cromatografia de íons com detecção condutimétrica.

Nos últimos anos, muito esforço foi empenhado no sentido de assegurar a operação e utilização do antigo cromatógrafo, sendo a maior dificuldade a falta de peças de reposição tornando a manutenção onerosa. Inicialmente parte do equipamento foi modernizado, substituindo o sistema de supressão química com coluna por sistema auto supressor, porém, de modo geral, o equipamento tornou-se obsoleto com perda da potencialidade de resposta, limitando a aplicação.

O desenvolvimento deste trabalho ocorreu exatamente nesse período de transição, sendo inicialmente estudado a especiação do crômio VI utilizando sistema supressor em coluna. Não existindo mais coluna supressora de reposição no mercado foram adaptadas colunas trocadoras convencionais e em seguida a adaptado um sistema supressor auto-regenerante. Em meados de 1996 o cromatógrafo da série 10 foi substituído por um sistema mais atual, o DX-120.

Dessa forma, alguns dos estudos realizados com o cromatógrafo modelo 10 tiveram que ser repetidos com o novo cromatógrafo.

Como técnica comparativa foi utilizada a espectrofotometria de absorção molecular (metodologia padrão STANDARD METHODS). Como técnica auxiliar a essa técnica foi utilizada a cromatografia de troca-iônica para a separação dos interferentes e pré-concentração da espécie de interesse, a fim de eliminar ou minimizar as interferências da matriz.

Procurou-se estabelecer um procedimento que aliasse simplicidade, rapidez e que produzisse resultados semelhantes ou superiores aos encontrados na literatura.

A cromatografia de íons tem se mostrado muito eficiente na separação quantitativa de diversas espécies aniônicas e catiônicas. Essa eficiência resulta principalmente da possibilidade de se determinar micro-constituintes sem a necessidade da introdução de um fator de enriquecimento prévio, o que pode ocasionar uma alteração na espécie no caso da especiação. Os estudos possibilitaram verificar que a técnica é sensível e seletiva, mesmo utilizando-se sistemas supressores alternativos.

Os limites de detecção e de determinação obtido para o crômio VI utilizando a técnica de cromatografia iônica foram de $0,014\text{mg.L}^{-1}$ e $0,033\text{mg.L}^{-1}$ (Tabela 7.3), sendo que este pode ser determinado na presença da espécie trivalente sem interferência. Espécies aniônicas (fluoreto, cloreto, sulfato, fosfato, nitrato) não interferem nas concentrações normalmente encontradas em amostras ambientais.

O estudo de amostras simuladas com $0,05\text{mg.L}^{-1}$ de crômio VI demonstrou um resultado analítico de $0,050\pm 0,007$. Este resultado, com desvio médio de 14,7% (Tabela 8.3) é aceitável pois se está trabalhando no do limite de detecção. Esta imprecisão seguramente é menor para concentrações maiores.

As espécies tungstato e molibdato apresentaram tempos de retenção muito próximos, entre si e em relação ao cromato (4:10; 4:40 e 6:50 minutos, respectivamente). Dessa forma, amostras contendo esses oxianions dever ser avaliadas com eluentes mais diluídos ($2,8\text{mM NaHCO}_3$ / $2,2\text{mM Na}_2\text{CO}_3$ / 100mg.L^{-1} p-cioanofenol) de modo a se obter uma melhor resolução dos picos.

Nos estudos de interferente observou-se que o molibdênio responde de forma linear ao detetor podendo este método também ser aplicado na determinação do molibdênio.

O molibdênio é um elemento essencial para plantas e animais, ele é um constituinte de várias enzimas, incluindo aquelas envolvidas na fixação de nitrogênio e redução de nitratos. Este é encontrado em rochas ígneas ou sedimentares e sua concentração depende do grau de desgaste da rocha e do material orgânico contido. A ocorrência da transferência do molibdênio do solo

para as plantas depende muito do pH do solo. Conseqüentemente a contaminação de animais ruminantes dependerá do nível de molibdênio, sendo que a intoxicação se dá em solos ricos em molibdênio. O molibdênio aparece como molibdato em águas naturais, sua concentração é geralmente em $\mu\text{g.L}^{-1}$, por isto há uma necessidade de uma pré-concentração do molibdênio para a análise (FRANKENBERGER, Jr. et al., 1989(a)).

Este elemento é grande interesse não só na área ambiental mais também na área nuclear pois é utilizado como radiotraçador (GOSWAMY et al., 1992) e como gerador do radiofármaco tecnécio-99m ($^{99\text{m}}\text{Tc}$) (EVANS et al., 1987).

A técnica auxiliar utilizando a cromatografia de troca iônica também tem se mostrado muito eficiente na separação quantitativa de espécies, que aliada às características da espectrometria de absorção molecular permitem que essas técnicas sejam utilizadas de forma associada. Essa associação permite a aplicação em diversas áreas, principalmente quando é necessário a introdução de um fator de enriquecimento prévio, e/ou quando é necessária a eliminação da matriz interferente.

O método aplicando a cromatografia de íons para a especiação do Cr VI apresenta algumas vantagens sobre a espectrofotometria: um baixo limite de detecção, não sofre interferência de espécies catiônicas, não utiliza reagentes químicos na preparação das amostras além de ser um método simples e rápido (tempo de eluição: 6:50 min)

Ao final dos experimentos realizados neste trabalho, pode-se concluir que na realidade os dois métodos aplicados foram eficientes e, que a associação das técnicas foi muito feliz na análise de amostras ambientais.

A precisão alcançada, por ambos os métodos, é muito boa mesmo em pequenas concentrações. Os resultados para a exatidão também foram bons principalmente levando-se em consideração a ordem de grandeza das concentrações medidas.

Assim, recomenda-se estes dois procedimentos de determinação de cromo VI para as análises rotineiras de amostras ambientais e, o procedimento

utilizando a separação por troca iônica e determinação por espectrofotometria para a determinação do teor de cromo total em compostos de urânio.

9.1. VANTAGENS DA CROMATOGRAFIA DE ÍONS

- **Rapidéz da análise:** O método necessita de aproximadamente 40 minutos (incluindo injeção do padrão e duas amostras).
- **Sensibilidade:** O cromo hexavalente pode ser determinado na concentração mínima de $0,05\text{mg.L}^{-1}$ com um desvio padrão de $\pm 0,006$.
- A amostra a ser analisada pode conter metais alcalinos, alcalinos terrosos e alguns metais pesados, uma vez que estes são co-eluídos da coluna junto com o volume morto, não interferindo na separação.
- Pode-se (e deve-se) utilizar uma pré-coluna de guarda antes da coluna analítica para se evitar um possível envenenamento desta. Principalmente quando as amostras apresentam elevado grau de impurezas.

9.2. SUGESTÕES PARA ATIVIDADES FUTURAS

- Oxidação do Cr III a Cr VI para a determinação do cromo total por *cromatografia de íons*.
- Determinação do molibdênio e otimização da separação deste do tungstênio, visto que este elemento é de interesse da área ambiental e nuclear.
- Estudos de otimização da técnica auxiliar utilizando a cromatografia de troca iônica aliada a espectrometria de absorção molecular.

ANEXO 1 - Normas Ambientais Vigentes no Brasil

NORMAS FEDERAIS

No âmbito Federal, a principal norma a ser adotada é a Constituição Federal de 1988, onde são apresentadas todas as diretrizes relativas ao meio ambiente, dedicando a este tema um capítulo exclusivo. O Capítulo VI da Constituição da República estabelece:

Art. 225 - Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.

Para garantir este artigo, a Constituição Federal incube o Poder Público de preservar e proteger o ecossistema em sua diversidade bem como proteger sua fauna e sua flora. Esta obriga os exploradores de recursos minerais a recuperarem o meio ambiente degradado impondo sanções penais e administrativas aos seus infratores. Delimita o uso dos recursos naturais das florestas e matas brasileiras de forma a assegurar a sua preservação e define a localização de usinas que operem com reator nuclear.

Na esfera federal, dentre as principais Normas que tratam da questão do Meio Ambiente, destaca-se a Lei n 6938, de 31 de agosto de 1981, que estabelece a Política Nacional do Meio Ambiente, com base nos incisos VI e VII do artigo 23 e artigo 235 da Constituição Federal. Nesta norma são estabelecidos os critérios básicos relativos à questão ambiental e são criados os órgãos de assessoria, com o objetivo de implantar a Política Nacional do Meio Ambiente.

No que se refere ao estabelecimento de normas e padrões de qualidade compatíveis com o meio ambiente ecologicamente equilibrado e essencial à sadia qualidade de vida foi criado o Conselho Nacional de Meio Ambiente (**CONAMA**). O **CONAMA**, dentro de suas atribuições legais, editou em 18 de julho de 1986, a Resolução **CONAMA N^o 20**, onde são classificadas as águas doces, salobras e salinas do território nacional, de acordo com a utilização que deve ser dada as mesmas, com os respectivos padrões de qualidade para cada classe. Fazem parte da Resolução **CONAMA N^o 20** os artigos 15,17,18,19,21 e 22 que abordam a questão de lançamento de efluentes em águas.

Água Doce:

I - Classes Especial - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção;
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

II - classe 1 - Água destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado;
- c) à proteção das comunidades aquáticas;
- d) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- e) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvem rentes ao solo e que ingeridas cruas sem remoção de película;
- f) à criação natural e/ ou intensiva (agricultura), de espécies destinadas à alimentação humana.

III - Classe 2 - Águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação do contato primário;
- d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;

- e) à criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana.

IV - Classe 3 - Águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento convencional;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e fogueiras;
- c) à dessedentação de animais.

V - Classe 4 - Água destinadas:

- a) à navegação;
- b) à harmonia paisagística;
- c) aos usos menos exigentes.

Águas Salinas

VI - Classe 5 - Águas destinadas:

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana.

VII - classe 6 - Águas destinadas:

- a) à navegação comercial;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à recreação do contato secundário.

Águas Salobras:

VIII - Classe 7 - Águas destinadas:

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;

- c) à criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana.

IX - Classe 8 - Águas destinadas:

- a) à navegação comercial;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à recreação de contato secundário.

A tabela A -1. apresenta os valores máximos admissíveis para que os efluentes, de qualquer fonte poluidora, possa ser lançado direta ou indiretamente nos corpos de água .

NORMAS ESTADUAIS.

Em acordo como o inciso VI, do artigo 23 da Constituição Federal a Constituição do Estado de São Paulo dedica ao meio ambiente toda seção I do seu capítulo IV. E no artigo 191 estabelece que:

“O Estado e os Municípios providenciarão, com a participação da coletividade, a preservação, conservação, defesa, recuperação e melhoria do meio ambiente natural, artificial e do trabalho, atendidas as peculiaridades regionais e locais e em harmonia com o desenvolvimento social e econômico”.

A Constituição Estadual refere-se aos recursos hídricos nos artigos: 205, 206, 208 e 211.

A lei N^o 997, de 31 de Maio de 1976, também refere-se ao controle de poluição e regulamenta o Decreto N^o 8468, de 8 de setembro de 1976. Este trata da classificação das águas do Estado de São Paulo, Padrões de Qualidade das mesmas e Padrões de Emissão de Efluentes, destacando-se os artigos 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 17 e 18.

TABELA A.1.. – Limites de Liberação de Contaminantes Químicos em Efluentes, de acordo com a Legislação Federal.

CONTAMINANTES	CONCENTRAÇÃO (mg/L)
Amônia	5,0
Arsênio total	0,5
Bário	5,0
Boro	5,0
Cádmio	0,2
Cianetos	0,2
Chumbo	0,5
Cobre	1,0
Cromo hexavalente	0,5
Cromo trivalente	2,0
Estanho	4,0
Índice de Fenóis	0,5
Ferro solúvel	15,0
Fluoretos	10,0
Manganês solúvel	1,0
Mercúrio	0,01
Níquel	2,0
Prata	0,1
Selênio	0,05
Sulfetos	1,0
Sulfitos	1,0
Zinco	5,0
Compostos organofosforados e carbamatos totais	1,0
Sulfeto de Carbono	1,0
Tricloroetano	1,0
Clorofórmio	1,0
Tetracloroeto de Carbono	1,0
Dicloroetano	1,0
Compostos Organoclorados não listados acima	0,05

O artigo 7, regulamenta a classificação de águas segundo o seu uso preponderante:

I – Classe 1: águas destinadas ao abastecimento doméstico, sem tratamento prévio ou com simples desinfecção;

II – Classe 2: águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, à irrigação de hortaliças ou frutíferas e à recreação de contato primário (natação, esqui-aquático e mergulho);

III – Classe 3: águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, à preservação de peixes em geral e de outros elementos da fauna e da flora e à dessedentação de animais;

IV – Classe 4: águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento avançado, ou à harmonia paisagística, ao abastecimento industrial, à irrigação e a usos menos exigentes.

O artigo 18 estabelece as condições para que os efluentes de qualquer fonte poluidora, possa ser lançado direta ou indiretamente nos corpos de água .A tabela A -2. apresenta os valores máximos admissíveis dos contaminantes químicos em efluentes, de acordo com a Legislação Estadual.

Quanto aos padrões de potabilidade da água são estabelecidos pela Portaria 36/90 do Ministério da Saúde. Essa define com água potável: aquela com qualidade adequada ao consumo humano e determina as características físicas, químicas e organolépticas da água de consumo humano e seus valores máximos permissíveis.

A tabela A.3. apresenta os valores máximos permissíveis dos componentes inorgânicos que afetam a saúde e a qualidade organoléptica da água potável.

TABELA A.2.. – Limites de Liberação de Contaminantes Químicos em Efluentes na Legislação Estadual.

CONTAMINANTES	CONCENTRAÇÃO (mg/L)
Arsênio	0,2
Bário	5,0
Boro	5,0
Cádmio	0,2
Cianetos	0,2
Chumbo	0,5
Cobre	1,0
Cromo hexavalente	0,5
Cromo total	5,0
Estanho	4,0
Fenol	0,5
Ferro solúvel	15,0
Fluoretos	10,0
Manganês solúvel	1,0
Mercúrio	0,01
Níquel	2,0
Prata	0,02
Selênio	0,02
Zinco	5,0

TABELA A.3.: Valores máximos permissíveis dos componentes inorgânico que afetam a saúde e a qualidade organoléptica da água.

COMPONENTES QUE AFETAM A SAÚDE	mg.L⁻¹
Arsênio	0,05
Bário	1,0
Cádmio	0,005
Chumbo	0,05
Cianetos	1,0
Cromo total	0,05
Fluoretos	Obs-1
Mercúrio	0,001
Nitratos	10
Prata	0,05
Selênio	0,01
COMPONENTES QUE AFETAM A QUALIDADE ORGANOLÉPTICA	mg.L⁻¹
Alumínio	0,2 Obs-2
Cloretos	250
Cobre	1,0
Ferro total	0,3
Manganês	0,1
Sulfatos	400
Zinco	5

Obs : 1- Os valores recomendados para concentração do íon fluoreto em função da média das temperaturas máximas diárias do ar deverão atender à legislação em vigor.

2- Sujeito a revisão em função dos estudos toxicológicos em andamento.

A seguir apresenta-se um quadro com o resumo da Legislação Federal e da Legislação do Estado de São Paulo relativo aos recursos Hídricos e afins.

LEGISLAÇÃO FEDERAL – RECURSOS HÍDRICOS E AFINS

LEI/ DECRETO/ ...	DATA	ASSUNTO
Constituição do Brasil	05/10/88	Art. 20 a 24, 26, 30, 43, 49, 68, 200, 231
Lei 6.938	31/08/81	Política Nacional do Meio Ambiente
Lei 9.433	08/01/97	Política Nacional e Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos
Lei 9.605	12/02/98	Crimes Ambientais
Decreto Federal 24.634	10/07/34	Código de águas
Decreto Federal 1.842	22/03/96	Institui comitê para integração da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul – CEIVAP.
Decreto Federal 2.612	03/06/98	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
Minuta de Decreto Federal	06/98	Outorga e Cobrança pelo uso da água
Minuta de Decreto Federal	06/98	Sistema Nacional de Informações
Minuta de Decreto Federal	06/98	Comitês de Bacias Hidrográficas

LEGISLAÇÃO DO ESTADO DE SÃO PAULO – RECURSOS HÍDRICOS E AFINS

LEI/ DECRETO/ ...	data	Assunto
Constituição do Estado	05/10/89	Seção II – Dos Recursos Hídricos
Lei 997	31/05/76	Controle da Poluição do Meio Ambiente
Lei 6.134	02/06/88	Preservação dos depósitos naturais de águas subterrâneas do Estado de São Paulo.
Lei 7.663	30/12/91	Política Estadual e Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos.
Lei 7.750	31/03/92	Política Estadual de Saneamento
Lei 8.275	29/03/93	Cria a Secretaria de Recursos Hídricos, Saneamento e Obras.
Lei 9.034	27/12/94	Plano Estadual de Recursos Hídricos – 94/95.
Lei 9.866	28/11/97	Diretrizes e normas p/ a proteção e recuperação das bacias hidrográficas dos mananciais de interesse regional do Estado
Decreto 8.468	08/09/76	Regulamenta a lei 997/76, Controle da poluição. Dec. 11720, 12045, 15425, 12266, 17299, 18386, 22032, 23128, 27399, 28313.
Decreto 10.755	22/11/77	Enquadramento dos corpos d'água receptores do Decreto 8.68/76. Decreto 24.839/86
Decreto 32.955	07/02/91	Regulamenta lei 6.134/88 de Água Subterrânea
Decreto 36.787	18/05/93	Adapta o Conselho Est. De Recursos Hídricos – CRH e o Comitê Coord. Do Plano Est. De Rec. Hídricos – CORHI, criados pelo decreto 27.576/87, às disposições da lei 7.663/91

LEGISLAÇÃO DO ESTADO DE SÃO PAULO – RECURSOS HÍDRICOS E AFINS

LEI/ DECRETO/ ...	data	Assunto
Decreto 37.300	25/08/93	Regulamenta o Fundo Estadual de Recursos Hídricos – FEHIDRO, criado pela lei 7.663/91. Decreto 43.204/98
Decreto 40.815	07/05/96	Normas p/ indicação dos representantes do Estado no comitê p/ integração da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul – CEIVAP
Decreto 41.258	31/10/96	Outorga e Fiscalização
Decreto 41.679	31/03/97	Composição e funcionamento do Conselho Estadual de Saneamento - CONESAN
Decreto 43.022	07/04/97	Regulamenta Plano Emergencial de Recuperação de Mananciais da RMSPP, da lei 9.866/97
Portaria 717 DAEE		Portaria sobre outorga de uso da água
Projeto de Lei 05	03/02/96	Plano Estadual de Recursos Hídricos – PERH
Projeto de Lei 20	06/02/98	Projeto de lei que sobre a cobrança pelo uso da água do domínio do Estado de São Paulo.
Projeto de Lei 710	21/11/96	Autoriza o poder executivo a participar das Agências de Bacias do Estado de São Paulo.

Fonte: www.geocities.com/CapitolHill/Senate/6505/TABLEGIS.html

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for nuclear grade, sinterable uranium dioxide powder, 1992 (ASTM C 753-88). In: 1992, *Annual book of ASTM standards*, v. 12.01: *Nuclear Energy (I)*.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for sinterable uranium dioxide pellets, 1992 (ASTM C 776-89). In: 1992, *Annual book of ASTM standards*, v. 12.01: *Nuclear Energy;(I)*.
3. ARAR, E. J.; LONG, S. E.; PFAFF, J. D. Determination of dissolved hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial wastewater effluents by ion chromatography, *EPA – Method 218.6 - Revision - ACATEC*, 1991.
4. ARYA, S. P.; BANSAL, A. Spectrophotometric determination of chromium (VI) with ferron. *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 348:772-75, 1994.
5. BAFFI, F.; CARDINALE, A. M. ;BRUZZONE, R. Preconcentration of chromium, copper and manganese from sea water on pretreated solid materials for determination by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica, Acta*. 270:79-86, 1992.
6. BOUSSEMART, M.; BERG, C. M. G. Preconcentration of chromium (III) from sea-water by adsorption on silica and voltammetric determination. *Analyst*, 119:1349-1353, 1994.
7. BRAITHWAITE , A; , SMITH, F.J., *Chromatographic methods*, Blackie Academic & Professional, 5⁰ edition, 1996.

8. BRASIL. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO URBANO E MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). "Resolução do nº 20", de 18/06/86, D.O.U., de 30/07/86, Brasília.
9. BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 36 de 19/01/90, D.O.U., de 23/01/90, Brasília.
10. CASARETT & DOULL. *Toxicology- the basic science of poison*, Pergamon, p. 623-680, 1991.
11. CESPÓN-ROMERO, R. M.; YEBRA-BIURRUN, M. C.; BERMEJO-BARRERA, M. P. Pre-concentration speciation of chromium by the determination of total chromium and chromium (III) in natural water by flame atomic absorption spectrometry with a chelating ion-exchange flow injection system. *Analytica Chimica Acta*. 327:37-45, 1996.
12. COLLINS, C. H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. *Introdução a métodos cromatográficos*, Editora da UNICAMP, 6ª edição, 1995.
13. CRANSTON, R. E.; MURRAY, J. W. Determination of species chromium in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 99:275-282, 1978.
14. DAVIDSON, I.W.F.; SECREST, W. L. Determination of chromium in biological materials by atomic absorption spectrometry using a graphite furnace atomizer. *Analytical Chemistry*, 44:1808-13, 1972.
15. DIONEX. Determination of chromium, *Technical note-Dionex; TN 24, may 1987*.
16. DIONEX. Determination of Cr (IV) in water, wastewater, and solid waste extracts, *Technical note -Dionex; TN 26, may 1990*.
17. DIONEX. Manual do Controlador do sistema de supressão ASR-1, *Documento nº 034720, 1992*.
18. DOBNEY, A. M.; GREENWAY, G. M. On-line determination of chromium by absorptive cathodic stripping voltammetry. *Analyst*, 119:293-97, 1994.

19. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *National primary drinking water regulations*. United States, office of water 4603, EPA 811-95-002-C, oct./1995.
20. ESTADO DE SÃO PAULO. SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE. *Decreto nº 8.468 de 08/09/76* que regulamenta a lei nº 997, de 31/05/79, criadora do sistema de prevenção e controle da população do meio ambiente. São Paulo.
21. EVANS, J. V.; MOORE, P. W.; SHYING, M. E. and SODEAU, J.M. Zirconium molybdate gel as a generator for technetium-99m—i. the concept and its evaluation. *Applied Radiation Isotopes*, 38:19-23, 1987.
22. FICKLIN, W. H. The Separation of tungstate and molybdate by ion chromatography and its application to natural waters. *Analytical Letters*. 15:865-71, 1982.
23. FRACHINI, I.; MAGNANI, F.; MUTTI, A. - Mortality experience among chromeplating workers. *Scandinavian Journal Work. Environmental Health*, 9:247-252, 1983.
24. FRANKENBERGER Jr, W. F.; MEHRA, H. C.; GJERD, D. T. Environmental applications of ion chromatography. *Journal of Chromatography*, 504:211-45, 1990.
25. FRIMMEL, F. H.; GREMM, T. The importance of element speciations in water analysis a plea for further investigations. *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 13:350-7, 1994.
26. FRITZ, J.S.; SITKAFOOSE, J.P. Rapid separation and determination of chromium. *Talanta*, 19 (1972), 1573.
27. FURUSAWA, H. A. *Determinação de micro-constituintes em compostos de urânio por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES)*. Dissertação (Mestrado), 1993 – Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares.

28. GOSWAMY, J.; CHAND, B.; MEHTA, D.; SINGH, N.; TREHAN, P. N. Study of ^{99}Mo and ^{111}Ag Decays. *Applied Radiation Isotopes*, 43:1467-1473, 1992.
29. HABER, E.P. *Estudo e aplicação da análise por ativação sem separação química e da cromatografia de íons para a determinação de sódio e potássio em tecido muscular*. Dissertação (Mestrado), 1984 – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares.
30. HALL, F.M.; BRYSON, A. Ion exchange resins in steel analysis. *Analytica Chimica Acta.*: 138-143, 1960.
31. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS: 73th Edition 1992-1993.
32. HENSHAW, J.M.; HEITMAR, E. M.; HIMMRES, T. A. Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of trace elements in surface waters subject to acidic deposition. *Analytical Chemistry*, 61:335-42, 1989.
33. INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC) *monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemical to man*. - World Health Organization, v. 2, p.184, 1973 apud MICROMEDEX. *Chromium hazardous substances data bank* (CD-Rom). Produced by: U.S. National Library of Medicine, nov./1998.
34. JACKSON, F. J.; READ, J. I.; LUCAS, B. E. Determination of total chromium, cobalt and silver in foodstuffs by flame atomic absorption spectrophotometry. *Analyst*, 105:350-70, 1980.
35. JOHNSON, E. L.; STEVENSON, R. *Basic liquid chromatography*. Ed. by Varian Associates, 1987.
36. JOHNSON, C. A. Rapid ion-exchange technique for the separation and preconcentration of chromium (VI) and chromium (III) in fresh waters. *Analytica Chimica Acta*, 238:273-278, 1990.
37. LANTZY, R. J.; MACKENZIE, F. T. Atmospheric trace metals: global cycles and assesment of man's impact. *Geochimica Cosmochimica Acta*: 43:511- ,1979.

38. LOUGH, W. J.; WARNER, I.W. – *High performance liquid chromatography fundamental, principles and practice*. Blackie Academic & Professional, 1^o Edition, 1995.
39. LUND, W. Speciation analysis-why and how? *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 337:557-64, 1990.
40. MARHOL, M. *Ion exchangers in analytical chemistry, their properties and use in inorganic chemistry*. Elsevier Scientific, v. 14, 1982.
41. MEHRA, H.C.; FRANKENBERGER, Jr, W. T. Determination of trace amounts of molybdate in soil by ion chromatography. *Analyst*, 114:707-10, 1989(a).
42. MEHRA, H. C.; FRANKENBERGER, Jr, W. T. Single-column ion-chromatographic determination of chromium (VI) in aqueous soil and sludge extracts. *Talanta*, 36:889-92, 1989(b).
43. MERTZ, W., Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiological Reviews*, 49:163-239, 1969.
44. MICHALKE, B. Quality Control in Speciation Investigations. *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 350:2-6, 1994.
45. MICROMEDEX. *Chromium hazardous substances data bank* (CD-Rom). Produced by: U.S. National Library of Medicine, nov./1998.
46. MOREIRA, J. C.; BARROCAS, P. R. Especificação físico-química de metais em amostras de interesse biológicos. In: V ENCONTRO NACIONAL SOBRE CONTAMINANTES INORGÂNICOS – 20-22 nov./ 1996 – Secretaria de Estado da Saúde – São Paulo – SP..
47. MULLINS, T. L. Selective separation and determination of dissolved chromium species in natural waters by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 165:97-103, 1984.

48. MULOKOZI, A.M. The quantitative separation of chromium (vi) from other elements with a strongly basic anion-exchange. *Analyst*, 97:820-822, 1972.
49. NALIMOV, V.V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Addison-Wesley, Reading Mass, 1963.
50. NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). Occupational exposure to chromic acid – criteria, p.83, 1973.
51. NICKLESS, G. Trace metal determination by chromatography. *Journal of Chromatography*, 313:129-159, 1985.
52. ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). *Guias para la calidad del agua potable*, 2^o edición, v. 1- recomendaciones. Ginebra, 1995.
53. PANTSAR-KALLIO, M.; MANNINEN, P. K. G. Speciation of chromium in aquatic samples by coupled column ion chromatography-inductively coupled plasma - mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 318:335-343, 1996.
54. PERKIN ELMER, Determination of total chromium. *Analysis of Fresh Water*, 1973.
55. PIRES, M. A. F. *Resolução analítica da mistura TBP-HDBP-H₃PO₄. aplicação ao sistema UO₂(NO₃)₂-HNO₃-TBP-diluyente*. Dissertação (Mestrado), 1983 – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares.
56. PIRES, M. A. F. *Aplicação de cromatografia de íons no controle de materiais de interesse nuclear*. Tese (Doutorado), 1989. Instituto de Química - USP.
57. PIRES, M. A. F.; DANTAS, E.S.K. Termogravimetria na otimização da separação pirolíticas de cloreto em matriz de zircônio – magnésio. In: I SIMPÓSIO FRANCO-BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DOS MATERIAIS. 1992, Ouro Preto, MG.
58. PIRES, M. A. F. Introdução a cromatografia de íons. *DIONEX*, 1992.

59. PIRES, M. A. F.; DANTAS, E. S. K.; SEPULVEDA, C.M.; PAIVA R.P. Concentrations of some ionic species in rainfall from São Paulo. *Fresenius' Environmental Bulletin*, 2: 239-243, 1993
60. RODARDS, K.; TARR, P. Metal determination and metal speciation by liquid chromatography. *Analyst*, 116:1247-73, 1991.
61. RODDEN, C. J. Analysis of essential nuclear reactor materials. *Washington*, 407-416, 1964.
62. ROEHL, R.; ALFORQUE, M. M. comparison of the determination of hexavalent chromium by ion chromatography coupled with icp-ms or with colorimetry. *atomic spectroscopy*, 11:210-215, 1990.
63. RUBIO, R.; SAHUQUILLO, A.; RAURET, G.; QUEVAUVILLER. Determination of chromium in environmental and biological samples by atomic absorption spectroscopy: A Review. *International Journal of Environment Analytical Chemical*, 47:99-128, 1992.
64. SANDELL, E. B. Colorimetric determination of traces of metals, *Ed. Interscience publishers, New York, N. Y., 1959.*
65. SILVA, C. S.; *Determinação do cromo hexavalente no ambiente de trabalho de galvanoplastia e fluídos biológicos de trabalhadores.* 1991. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química – USP.
66. SIRIRAKS, A.; KINGSTON, H. M.; RIVIELLO, J. M. chelation ion chromatography as a method for trace elemental analysis in complex environmental and biological sample. *Analytical Chemistry*, 62:1185-91, 1990.
67. SMALL, H.; STEVENS, T.S. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Analytical Chemistry*.47:1801-1809, 1975.
68. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTE WATER. *Colorimetric method.* – 17th Edition – 3-91,1989.

69. TEVES, M.L.V. *Contaminação do lixo urbano por resíduo de tintas e vernizes*. Dissertação de mestrado, 1998 – Universidade Mackenzie.
70. URE, A. M. Trace elements in soil: their determination and speciation. *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 337:577-81, 1990.
71. VERCOUTERE, K.; CORNELIS, R.; DUG, S.; MEES, L.; CHRISTENSEN, J.M.; BYRIALSEN, K.; AAEN, B.; QUEVAUVILLER, P. Cr (III) and Cr VI speciation measurements in environmental reference materials. *Mikchimica Acta*, 123:109-117, 1996.
72. VOGEL, A. I. *Química analítica quantitativa*. Editora Mestre Jou – 1ª edição em português, São Paulo, 1981
73. VOGEL, A. I. *Análise química quantitativa*. Guanabara Koogan – 5ª edição; Rio de Janeiro, 1992.
74. VOS, G. Determination of dissolved hexavalent chromium in river water, sea water and waste water. *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 320:556-561, 1985.
75. WEISS, J., Handbook of ion chromatography. Ed by Edward L. Johnson Dionex Corporatio, Sunnyvale, California, 1986.
76. YAMADA, H.; HATTORI, T. Determination of molybdeum in soil and plants by high-performace liquid chromatography. *Journal of Chromatography*. 411:401-08, 1987.
77. ZOLOTOV, YU. A.; KUS`MIN, N. M. *Pre-concentration of trace elements. comprehensive analitical chemistry*. Elsevier Science, 1990.