



ICTR 2004 – CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Costão do Santinho – Florianópolis – Santa Catarina

**CROMATOGRAFIA DE ÍONS APLICADA NA ESPECIAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE
EM AMOSTRAS AMBIENTAIS E EFLUENTES INDUSTRIAIS**

**Maria Nogueira Marques
Elizabeth Sonoda Keiko Dantas
Maria Aparecida Faustino Pires**

PRÓXIMA

Realização:



ICTR – Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável
NISAM - USP – Núcleo de Informações em Saúde Ambiental da USP



CROMATOGRAFIA DE ÍONS APLICADA NA ESPECIAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE EM AMOSTRAS AMBIENTAIS E EFLUENTES INDUSTRIAIS

Maria Nogueira Marques¹, Elizabeth Sonoda Keiko Dantas² e Maria Aparecida Faustino Pires³

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP – CQMA
Av. Professor Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, São Paulo, Brasil – CEP 005508-000.

RESUMO

As constantes agressões ao meio ambiente originada pelo crescimento acelerado das áreas urbanas e parques industriais vêm 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. O objetivo do trabalho foi estudar a aplicação da cromatografia de íons (IC), com detecção condutimétrica, como técnica analítica para a especiação de cromo hexavalente em amostras ambientais e de efluentes industriais. 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. 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. O tempo de retenção obtido para o CrO₄²⁻ foi 6:50 minutos, O estudo foi aplicado na determinação de cromo VI em amostras simuladas, efluentes galvânicos, água de abastecimento e água de rio, com bons resultados.

Palavras-chave: cromatografia de íons, cromo hexavalente, especiação e amostras ambientais.

INTRODUÇÃO

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 (por

¹ *Doutorando em Tecnologia Nuclear pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) - Mestre*

² *Pesquisadora do Laboratório de Análises Químicas e Ambientais do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), pertencente ao IPEN/CNEN-SP – Doutora.*

³ *Chefe de Divisão de Diagnóstico Ambiental do Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA - IPEN/CNEN-SP – Doutora.*

meio) 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). Um exemplo típico do exposto é o caso das espécies de cromo: 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 à saúde provocando pneumonia química, ulcerações e perfuração no septo nasal, dermatites e câncer pulmonar, Instituto Nacional para Saúde e Segurança (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. 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 cromo é um desses elementos, dependendo do estado de oxidação e da concentração pode ser considerado tóxico ou micronutriente. Amplamente distribuído na natureza, ocorre nos estados de oxidação de Cr II a Cr VI, sendo que somente as formas trivalente e hexavalente têm significância biológica (Casseret et al., 1991). Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) (1995) a concentração total de cromo em águas de abastecimento apresenta habitualmente valor inferior a $2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, embora sejam encontrados registros com concentrações de até $120\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Em geral os alimentos são a principal fonte de ingestão desse elemento.

O fato do Cr VI ser um oxidante forte, portanto prejudicial ao sistema biológico, requer a sua regulamentação para o meio ambiente. De acordo com o CONAMA nº 20/86, com relação à emissão, os parâmetros atingem níveis de $0,1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o Cr VI e $5,0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para cromo total. A Portaria nº 518/MS/25/03/04 no que se refere ao padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano, determina como valor máximo permissível para o cromo total $0,05\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

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 cromo total em água potável o valor de $0,05\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (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 $0,1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr VI para água potável.

MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE CROMO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Muitos métodos são empregados na determinação de metais em amostras ambientais como a espectrometria de absorção atômica (AAS), a espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-OES), a voltametria e outros. Porém, nenhum destes métodos 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). As técnicas instrumentais mais efetivas e comumente usadas para a determinação de cromo são: espectrometria de absorção atômica com forno de grafita (GFAAS) ou com chama (AAS), espectrometria de absorção molecular (MAS), espectrometria de emissão

atômica com fonte de plasma induzido (ICP-OES) (Mullins, 1984; Vos, 1985; Roehl et al., 1990; Fritz et al., 1972), 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).

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 especificação de contaminantes ambientais.

A especificação aplicando técnicas instrumentais diretas é possível utilizando-se a cromatografia de íons (Nickless, 1985). 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 especificação. Frankenberger Jr et al. (1990) justificaram o rápido desenvolvimento da técnica de cromatografia de íons por sua vasta aplicação na área ambiental.

Um 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. Arar et al. (1991), aplicaram a cromatografia de íons para a determinação do Cr VI dissolvido em água potável, subterrânea e efluente industriais.

OBJETIVO

O principal objetivo desse trabalho é desenvolver uma metodologia para a determinação de cromo em amostras ambientais, visando a especificação 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.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho dividiu-se o estudo experimental em etapas distintas: Primeiro o estabelecimento dos parâmetros cromatográficos quanto a separação e identificação do cromo hexavalente, como: linearidade da resposta do detector. Depois, o 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-}). E por último, a aplicação da metodologia estudada em amostras de água natural e potável, proveniente de áreas de captação superficial de águas para abastecimento público, e de efluentes de processos de uma indústria galvânica.

EQUIPAMENTOS

Cromatógrafo de íons - modelo DX-120 - Dionex, equipado com sistema supressor auto-regenerante, detector de condutividade e integrador, Waters 746 – data module; 1996; pHmetro - Modelo 330 – Orion, digital; Sistema de purificação de água Milli-Q. Millipore;

MATERIAIS E REAGENTES

Todos os reagentes usados são de grau analítico:

Cromato de potássio (K_2CrO_4); padrão de Cromo III, 1 g.L^{-1} ; bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$); Carbonato de sódio (Na_2CO_3); 4 - Cianoenol 95% (p - cianofenol); fluoreto de sódio (NaF); cloreto de sódio ($NaCl$); sulfato de sódio (Na_2SO_4); nitrato de sódio ($NaNO_3$), P.A.; molibdato de sódio ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$); tungstato de sódio ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$);

Todas as soluções-padrão, soluções-estoque e eluentes foram preparadas com água deionizada (água deionizada ultrapura com condutividade específica $< 1,0 \mu S \cdot cm^{-1}$). 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 ultrapura.

PREPARO DOS ELUENTES

Para os estudos de separação do cromo por cromatografia de íons utilizou-se: carbonato de sódio, bicarbonato de sódio e p-cianofenol. Todos os eluentes foram preparados com água deionizada ($< 1,0 \mu S \cdot cm^{-1}$) e foram filtrados em papel de filtro $\leq 0,45 \mu m$. Os eluentes contendo o complexante orgânico (p-cianofenol) foram preparados a cada cinco dias para evitar o aparecimento de fungos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

LINEARIDADE DE REPOSTA DO SISTEMA

Para se saber a faixa em que a resposta do detector 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 de calibração. Como medida de quantificação utilizou-se a área do pico. Obteve-se a curva de calibração traçando-se a área do pico em função da concentração do analito. As Figuras 1 representa a curva de analítica para o Cr VI, na forma de cromato. As condições experimentais estão descritas na própria figura. Obteve-se linearidade de resposta nas faixas de $0,1 - 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr VI.

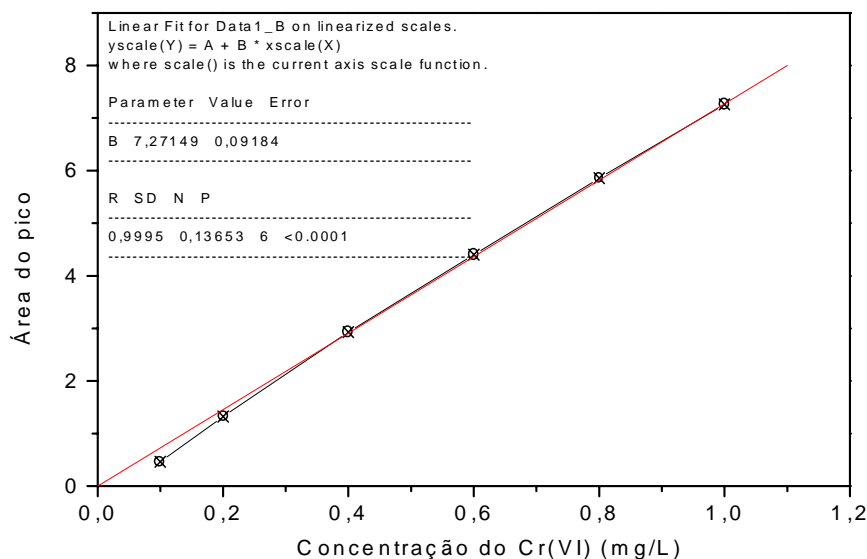


Figura 1: Curva analítica do cromo VI, faixa de concentração de $0,1 - 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$.
 CONDIÇÕES APLICADAS:

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.

EFEITO DA VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS NA DETERMINAÇÃO DO CROMO 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: Variação do tempo de retenção do Cr VI em função da concentração do aditivo orgânico, o p-cianofenol, mantendo-se constante as concentrações do NaHCO₃ e Na₂CO₃ em 2,8mM e 2,2mM, respectivamente. Os resultados estão apresentados na *Figura 2*.

A variação do tempo de retenção de Cr VI em função das concentrações do NaHCO₃ e Na₂CO₃, mantendo-se constante a concentração de p-cianofenol em 100mg.L⁻¹. Os resultados estão apresentados na *Figura 3*.

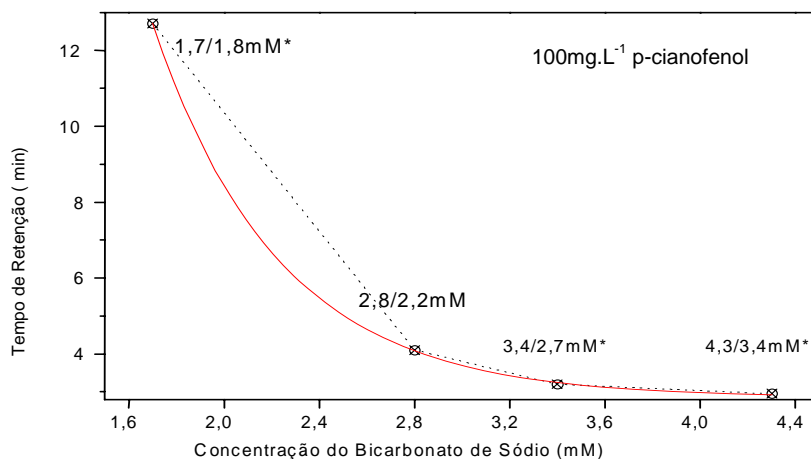


Figura 2: Variação do tempo de retenção do Cr VI em função da concentração de p-cianofenol.

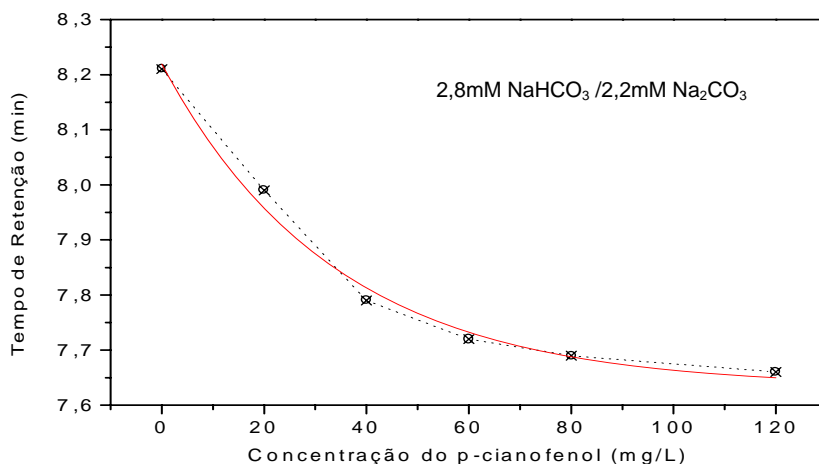


Figura 3: Variação do tempo de retenção do Cr VI em função da concentração do bicarbonato de sódio no eluente (*Relação NaHCO₃ / Na₂CO₃)

Verifica-se na Figura 2 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 3, 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 2,8mM NaHCO₃/2,2mM Na₂CO₃.

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO CROMO III NA DETERMINAÇÃO DO CROMO 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 1 apresenta os resultados do estudo da interferência do Cr III na determinação do Cr VI.

Tabela 1: Estudo da interferência do Cr III na determinação do Cr VI por cromatografia de íons.

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

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

INTERFERÊNCIA DOS ÂNIONS F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ E SO₄²⁻ 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 2. Pode-se observar (Tabela 2) 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.

Verificou-se que nas condições de análise empregadas acima, 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 realizaram-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) melhorou-se a resolução do pico das espécies com o pico do cromato.

INTERFERÊNCIA DOS ÂNIONS MoO₄²⁻ e WO₄²⁻

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.

Tabela 2: Interferência dos ânions F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ 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)	Cr VI esperada (mg.L ⁻¹)	Cr VI encontrada (mg.L ⁻¹)	Recuperação (%)
0,03	0,04	0,30	0,50	1,00	1,00	100,0
0,06	0,08	0,60	1,00	1,00	1,01	101,0
0,30	0,40	3,00	5,00	1,00	1,07	107,0
1,20	1,60	12,00	20,00	1,00	1,07	107,0
2,70	3,60	27,00	45,00	1,00	1,15	115,0
<hr/>						
50	-x-	-x-	-x-	0,50	0,50	100,0
100	-x-	-x-	-x-	0,50	0,50	100,0
200	-x-	-x-	-x-	0,50	0,55	110,0
<hr/>						
-x-	50	-x-	-x-	0,50	0,46	92,0
-x-	100	-x-	-x-	0,50	0,46	92,0
-x-	200	-x-	-x-	0,50	0,33	66,0
<hr/>						
-x-	-x-	50	-x-	0,50	0,51	102,0
-x-	-x-	100	-x-	0,50	0,51	102,0
-x-	-x-	200	-x-	0,50	0,48	96,0
-x-	-x-	400	-x-	0,50	0,25	50,0
<hr/>						
-x-	-x-	-x-	50	0,50	0,50	100,0
-x-	-x-	-x-	100	0,50	0,51	102,0
-x-	-x-	-x-	200	0,50	0,44	88,0
-x-	-x-	-x-	400	0,50	0,38	76,0

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

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.

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 varia as concentrações de bicarbonato e carbonato de sódio, como podemos observar na Tabela 3. A Figura 3 apresenta o cromatograma com a melhor resolução para os ânios em estudos. Concluiu-se que a melhor resolução para o pico do cromato foi obtida utilizando-se o eluente com as concentrações: 2,8mM NaHCO₃/2,2mM Na₂CO₃/100g.L⁻¹ p-cianofenol.

Tabela 3: Estudo da separação do CrO₄²⁻ do MoO₄²⁻ e do WO₄²⁻

Eluente				Tempo de Retenção (cm)			
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
4,3	3,4	100	10	1,95	1,65	1,65	1,15
4,3	3,4	80	10	2,80	2,10	1,85	1,10
3,4	2,7	100	10	3,20	2,25	2,00	1,10
3,4	2,7	80	10	3,20	2,25	2,00	1,10
2,8	2,2	100	10	3,40	2,35	2,10	1,30

Tempo morto é o tempo entre a injeção da amostra e a saída do pico negativo (dip).

APLICAÇÃO DA METODOLOGIA

A certificação 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 da região do Butantã-Cidade Universitária, água bruta proveniente da Bacia do Rio Mogi-Guaçu e efluentes de uma indústria galvânica de São Paulo.

Para a determinação de cromo em amostras de água potável e água bruta, o único tratamento prévio necessário é uma filtração com filtro “millipore” 0,45 μ m.

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^oC) até a execução da análise. O único tratamento prévio realizado o foi uma filtração com filtro “millipore” 0,45 μ m e uma diluição 1:100. Os valores obtidos na determinação do Cr VI nas amostras são apresentados na *Tabela 4*.

Tabela 4: Determinação de Cr VI por cromatografia de íons em amostras ambientais e efluente galvânico.

Amostra / ponto de coleta	Cromo Hexavalente					Média (mg.L ⁻¹)	DPR (%)	Recuperação (%)
	Adicionado (mg.L ⁻¹)	Esperado (mg.L ⁻¹)	Encontrado (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	0,10	0,10	0,09	0,10	0,09	0,09 ± 0,008	9,0	94,0
Universitária	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-
Córrego Anhumas	0,10	0,10	0,06	0,08	0,10	0,08 ± 0,020	25,0	80,0
S. Sebastião da Grama – 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 do 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: 100 μ L:10mL, pH = 4,5

CONCLUSÃO

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 cromo VI utilizando a técnica de cromatografia iônica foram de $0,014\text{mg.L}^{-1}$ e $0,033\text{mg.L}^{-1}$, respectivamente, 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 limite de determinação obtido se encontra abaixo dos valores máximos permitidos das legislações vigentes no País como Resolução CONAMA nº20/86 e Portaria nº518/MS/04.

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 ($2,8\text{mM NaHCO}_3/2,2\text{mM Na}_2\text{CO}_3/100\text{mg.L}^{-1}$ p-cianofenol) de modo a se obter uma melhor resolução dos picos. Nos estudos de interferente observou-se que o molibdênio responde de forma linear ao detector podendo este método também ser aplicado na determinação do molibdênio.

A concentração de eluente de $2,8\text{mM NaHCO}_3/2,2\text{mM Na}_2\text{CO}_3/100\text{mg.L}^{-1}$ p-cianofenol; mostrou-se ser a melhor, pois além de melhorara a resolução dos picos não aumentou muito o tempo de análise eluindo o cromato em 6:50min.

ABSTRACT

The constant modification of the environment has originated from the rapid urban growth and from the expansion of industrial areas. This has become serious problem for several environmental organizations. In consequence of this, the necessity of development needs fast and suitable methods for detecting toxic metal and other chemical pollutants. The present work concerns to ion chromatography (IC) with conductometric detection as analytical technique for speciation of dissolved hexavalent chromium in natural waters. 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 analytical characteristics evaluated, with $2.8\text{mM NaHCO}_3/2.2\text{mM Na}_2\text{CO}_3/100\text{mg.L}^{-1}$ p-cyanophenol as eluent, showed: a flow rate $1,50\text{mL.min}^{-1}$, detection limit 0.014mg.L^{-1} , quantification limit 0.033mg.L^{-1} , precision 14,7% for 0.05mg.L^{-1} and precision 2,4% for $1,0\text{mg.L}^{-1}$, correlation coefficient of linear regression 0,999. The analytical method was applied to the determination of Cr VI in galvanic effluent, deionized water and natural waters, as well as in simulated samples.

Word-key: ion chromatography, chromium hexavalent, speciation and environmental samples.

AGRADECIMENTOS: IPEN/CNEN-SP; CNPq e FAPESP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.*

BOUSSESMART, M.; BERG, C. M. G. Preconcentration of chromium (III) from seawater by adsorption on silica and voltammetric determination. *Analyst, 119:1349-1353, 1994.*

- CASARETT & DOULL. *Toxicology- the basic science of poison*, Pergamon, p. 623-680, 1991.
- DIONEX. Determination of chromium, *Technical note-Dionex; TN 24, may 1987*.
- DIONEX. Determination of Cr (IV) in water, wastewater, and solid waste extracts, *Technical note -Dionex; TN 26, may 1990*.
- DOBNEY, A. M.; GREENWAY, G. M. On-line determination of chromium by absorptive cathodic stripping voltammetry. *Analyst*, 119:293-97, 1994.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *National primary drinking water regulations*. United States, office of water 4603, EPA 811-95-002-C, oct./1995.
- FRACHINI, I.; MAGNANI, F.; MUTTI, A. - Mortality experience among chromeplating workes. *Scandinavica Journal Work. Environmental Health*, 9:247-252, 1983.
- FRANKENBERGER Jr, W. F.; MEHRA, H. C.; GJERD, D. T. Environmental applications of ion chromatography. *Journal of Chromatography*, 504:211-45, 1990.
- FRITZ, J.S.; SITKAFOOSE, J.P. Rapid separation and determination of chromium. *Talanta*, 19 (1972), 1573.
- 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.
- 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.
- LUND, W. Speciation analysis-why and how? *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 337:557-64, 1990.
- MERTZ, W., Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiological Reviews*, 49:163-239, 1969.
- MICHALKE, B. Quality Control in Speciation Investigations. *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 350:2-6, 1994.
- 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.
- NICKLESS, G. Trace metal determination by chromatography. *Journal of Chromatography*, 313:129-159, 1985.
- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). *Guias para la calidad del agua potable*, 2^o edición, v. 1- recomendaciones. Ginebra, 1995.
- RODARDS, K.; TARR, P. Metal determination and metal speciation by liquid chromatography. *Analyst*, 116:1247-73, 1991.
- 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.
- SMALL, H.; STEVENS, T.S. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Analytical Chemistry*.47:1801-1809, 1975.
- URE, A. M. Trace elements in soil: their determination and speciation. *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 337:577-81, 1990.
- 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.
- 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.