

CROMATOGRAFIA DE ÍONS NA AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA  
DA ÁGUA DE CHUVA - DETERMINAÇÃO DE ÂNIONS

MARIA APARECIDA FAUSTINO PIRES E ELIZABETH SONODA KEIKO DANTAS

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP,  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS - ME  
DIVISÃO DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL NUCLEAR - MEC

RESUMO:

A caracterização das substâncias existentes na água, principalmente ânions em águas de chuva, constitui um tópico importante, principalmente para problemas de contaminação ambiental. Dependendo da utilidade da água esses ânions podem ser considerados impurezas indesejáveis ou elementos essenciais.

Atualmente, a técnica mais usual para a determinação de múltiplos ânions em amostras ambientais é a cromatografia de íons. Essa técnica combina a capacidade de separação da cromatografia de troca iônica com a detecção condutométrica após supressão química.

Este trabalho detalha todos os aspectos pertinentes à análise de ânions em águas, incluindo também limpeza do material, conservação e preservação de padrões e reagentes, principais fontes (antropogênicas / poluidoras), significado e uso dos componentes aniônicos que normalmente podem estar presentes na composição química da água.

Discutem-se aspectos teóricos e instrumentais necessários para a análise a nível de traços, apresentam-se curvas de calibração, estudo de possíveis interferentes e um controle estatístico do processo utilizando-se gráficos de controle.

31º Congr Bras. de Química, Recife, PE,  
21-25 de outubro, 1991

PTC Jan.

EVALUATION OF CHEMICAL COMPOSITION OF RAINWATER BY ION  
CHROMATOGRAPHY - ANIONS DETERMINATION

MARIA APARECIDA FAUSTINO PIRES E ELIZABETH SONODA KEIKO DANTAS

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS + ME  
DIVISÃO DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL NUCLEAR - MEC

ABSTRACT:

The characterization of substances that exist in water, mainly anions in rainwater, it's an important topic in environmental studies. The behavior of these anions like an undesirable impurities or essential element is dependent on the use of the water.

The most widely used method of determination of multiple anions in environmental analysis actually, is the Ion Chromatography (IC). IC incorporates ion exchange chromatography coupled to eluent suppression and electrical conductivity detection for the sequential elution and determination of anions or cations.

This work describes all the aspects that involves anions analysis, including cleaning and preservation of standards and reagents, mainly anthropogenic/pollutant sources, and the meaning and use of the anions normally found in rainwater.

The instrumental conditions and theoretical aspects of trace analysis in water are discussed here. Calibration curves, possible interfering elements study and an statistical control of the process are also shown.

## 1. INTRODUÇÃO

O estudo da composição química da água de chuva é importante para a compreensão dos processos físico-químicos envolvidos na sua formação e de diversos problemas na área ambiental. A água de chuva é um dos processos de maior eficiência na remoção de particulados<sup>(2)</sup> da atmosfera. Liljestrand<sup>(3)</sup> cita como fontes da composição química da água de chuva: sal marinho, poeira do solo, amônia, óxido de enxofre e óxido de nitrogênio.

## 2. IMPORTÂNCIA DO ESTUDO

Com o conhecimento prévio do teor químico de alguns dos elementos e forma química, podem-se prever determinadas consequências ou comportamentos ambientais.

No caso do fluoreto, por exemplo, apesar de sua presença na água ser essencial para prevenir a cárie dentária, dependendo da concentração (maior que 4 mg/L) pode causar sérios problemas. Além da contribuição natural (águas de superfície: 0,01 a 0,3 mg/L e subterrâneas: 1 a 25 mg/L), tem-se a contribuição industrial.

Nitrato e sulfato, provenientes do  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$  (produção de fertilizantes, queima de combustível) são os principais responsáveis pela acidificação da água de chuva. Nitrogênio como nitrito em concentração superior a 0,1 mg/L indica contaminação recente.

O fósforo, apesar de não ser considerado um elemento que cause danos à saúde do homem, se sua concentração exceder a 0,05 mg/L em águas de abastecimento, pode envenenar peixes e espécies marinhas ou causar uma aceleração na eutroficação.

Neste trabalho, foram escolhidos para estudo, os ânions  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ .

## 3. DESCRIÇÃO DA TÉCNICA

A cromatografia de íons combina a capacidade de separação da troca iônica com a detecção condutométrica. Atualmente é a técnica mais usual para a determinação múltipla de ânions (EPA - Environmental Protection Agency)<sup>(4)</sup>.

Utilizou-se neste trabalho, para a análise de ânions, um cro

matôgrafo de íons Dionex - modelo 10, equipado com trocador aniônico de base forte de baixa capacidade, na forma  $\text{HCO}_3^-$ , na coluna separadora e um trocador catiônico forte de alta capacidade, na forma  $\text{H}^+$ , na supressora. As condições aplicadas ao cromatôgrafo encontram-se relacionadas na Tabela I.

TABELA I  
Condições de operação do cromatôgrafo de íons Dionex - modelo 10 para a determinação de ânions

---

Eluente: $\text{NaHCO}_3$ 0,003M + $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0,0024M
Pressão da bomba: 500 PSI
Fluxo: 138 mL/h
Colunas analíticas: pré-coluna: 3x50 mm separadora aniônica: 3x250 mm (Dionex AS1)
Coluna supressora: 6x100 mm, nº 30828
Sensibilidade do detector: variável de 3 a 30 $\mu\text{MHO}$
Volume de injeção: 100 $\mu\text{L}$
Solução regenerante: $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1M
Ajuste da sensibilidade do registrador: 200 mV a 5 V

---

#### 4. METODOLOGIA

##### 4.1. Tratamento do material

A limpeza do material para análise de ânions a nível de traços requer um tratamento especial. Frascos de vidro, polietileno, propileno e seringas hipodérmicas devem ser primeiramente lavados com eluente ou uma solução tampão de carbonato mais concentrado e depois várias vezes com água deionizada (menor que 1  $\mu\text{S}$ ).

Corridas em branco devem ser feitas diariamente antes das análises para prevenir problemas de contaminação.

A lavagem deve ser cuidadosa pois todo o material utilizado retém quantidades mensuráveis de ânions, mesmo depois de lavagem intensiva. A superfície do material (vidro, por exemplo) comporta-se como um trocador de ânions, pois contém grupos  $\text{OH}^-$ .

Verificou-se que 10 mL de eluente remove quantidades mensuráveis de nitrato e cloreto de uma superfície de frasco de vidro, depois deste ter sido lavado com água sete vezes.

##### 4.2. Otimização do sistema

Aplicando-se as condições descritas na Tabela I, estudou-se a linearidade e reprodutibilidade da separação a partir de amostras

sintéticas a níveis de concentração da ordem de ppb. Como medida de quantificação foi utilizada a altura do pico (Figura 1). Para verificar a seletividade da separação, nesse intervalo de concentração, foram adicionadas quantidades variadas de diferentes ânions, cátions, metais que eventualmente possam estar presentes em amostras reais.

Verificou-se que o método é seletivo e reprodutível para os ânions estudados, mesmo na presença de concentrações elevadas de complexantes. Por exemplo, cálcio se presente, não interfere até a faixa de concentração de 1 g/L. Acetato, formiato, carbonato e ânions orgânicos pequenos interferem na determinação de fluoreto.

Na Figura 1, tem-se a linearidade de resposta do detector para alguns dos ânions estudados.

O limite de detecção obtido, utilizando um "loop" de injeção de 200 uL, foi da ordem de 20 ppb para cloreto, nitrato, nitrito, sulfato e fosfato e de 3 ppb para o fluoreto.

Amostras que contenham partículas maiores que 0,45 microns devem ser filtradas para prevenir danos à coluna.

## 5. AMOSTRAGEM E RESULTADOS

Para a coleta das amostras improvisou-se um amostrador constituído de um funil e um frasco coletor. O funil reduz uma eventual evaporação que poderia ocorrer entre a interrupção da chuva e a medida do volume da água. Este possui um diâmetro maior que o frasco coletor, tendo-se uma coleta mais uniforme (importante quando se tem precipitação mais leve, dispersas ou chuva fina) e bordas mais altas para o recolhimento dos respingos.

Para evitar a presença de material particulado utilizou-se um filtro de papel.

As amostras são recolhidas após cada evento de chuva e o pH e a condutividade medidos logo após a coleta. Depois, a amostra é preservada em geladeira segundo especificação da EPA<sup>(4)</sup>.

Definiu-se dias secos como período, em dias (24 horas), que ficou sem chover.<sup>(1)</sup>

Foram recolhidas 38 amostras de março a setembro de 1991. Os resultados dessas análises estão na Tabela II.

Os valores para fluoreto, devido a prováveis interferências orgânicas, foram comprovados com determinação por eletro seletivo<sup>(5)</sup>. A Figura 2 representa um cromatograma característico de uma amostra de água de chuva coletada nesse período.

## 6. AVALIAÇÃO E CONCLUSÃO

Aplicou-se como controle estatístico de processo os gráficos de controle<sup>(6)</sup>, a partir de uma amostra sintética. Observou-se que o método estabelecido está sob controle no período estudado, podendo ser aplicado rotineiramente.

Em primeira instância, o que se pretende é estabelecer um procedimento analítico adequado para que seja aplicado posteriormente, em amostras de chuva, devidamente coletadas, em diferentes regiões de São Paulo, visando qualificar e quantificar as fontes de origem aplicando a análise de fatores. Para tal, é necessário que se estenda a análise a metais e cátions.

Os resultados experimentais descritos referem-se às contribuições de fontes tanto de aerossóis como de chuva e deposição de material particulado lixiviado. Os dados mostrados, apesar de não serem convenientemente coletados, devem ser considerados preliminares.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela II, as maiores concentrações são observadas para o nitrato e sulfato, que são compostos de origem tipicamente antropogênica, o que é coerente com o fato de termos como principais constituintes dos aerossóis solúveis em água o  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , o  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e o  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , considerando-se atmosferas poluídas. Encontramos para o conjunto de amostras, que períodos com baixo índice pluviométrico levam a valores altos de pH e cloreto e, que o pH está associado com as altas concentrações de sulfato e nitrato. Para uma melhor avaliação dos resultados é necessária uma análise mais completa para se fazer um balanço entre cátions e ânions aplicando a análise de fatores.

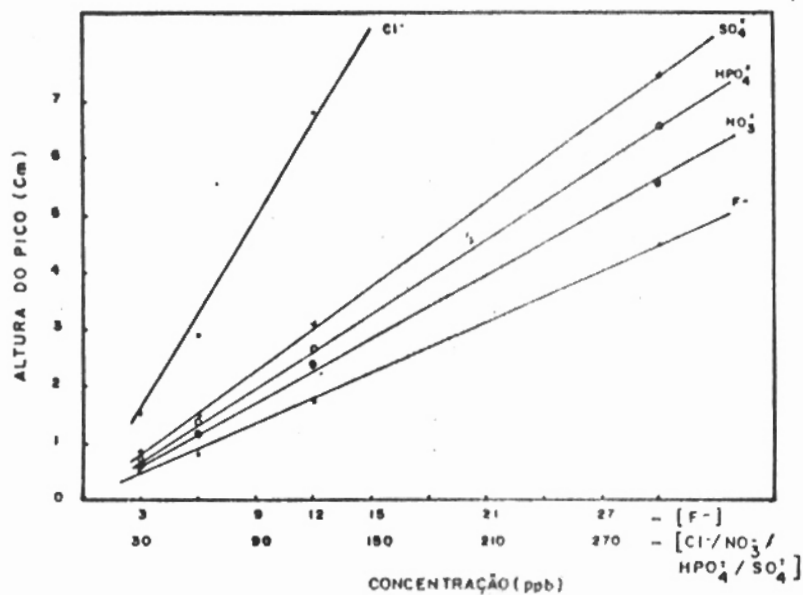


FIG I - CURVA DE CALIBRAÇÃO DOS ANIÔNS

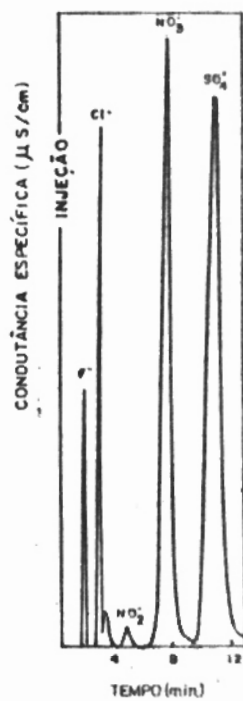


FIG. II - Separação cromatográfica de uma amostra de água de chuva.  
 Detector de condutividade: FS 3  
 Loop = 100 µL  
 Concentração encontrada (µg/ml) = F<sup>-</sup> (0,046); Cl<sup>-</sup> (2,24);  
 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (0,04); NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1,12); SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (1,68).

TABELA II. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA DE CHUVA EM mg/L, PLUVIOMETRIA EM mm, pH E CONDUTIVIDADE EM  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

AMOSTRA	F	Cl	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{SO}_4^{=}$	Br	pH	CONDUT $\mu\text{S} / \text{cm}$	PLUV.	DIAS SECOS
MEC - 1	0,86	0,080	n.d.	19,80	n.d.	2,4	n.d.	5,35	78,0	70,7	> 20
MEC - 2	0,10	0,025	n.d.	4,59	n.d.	1,0	n.d.	4,96	n.d.	138,8	0
MEC - 3	0,40	0,17	n.d.	10,70	n.d.	2,85	n.d.	5,05	17,3	27,1	0
MEC - 4	0,046	2,24	0,04	1,12	n.d.	1,68	n.d.	5,10	0,6	15,7	-1
MEC - 5	0,08	0,75	n.d.	1,15	n.d.	0,91	n.d.	5,65	0,5	46,9	-1
MEC - 6	0,48	0,54	n.d.	10,93	n.d.	2,81	n.d.	6,75	41,4	6,5	0
MEC - 7	0,03	0,37	n.d.	3,43	n.d.	4,09	n.d.	5,9	25,5	40,6	0
MEC - 8	n.d.	0,07	n.d.	1,14	n.d.	1,22	n.d.	6,1	11,0	167	1
MEC - 9	0,88	1,22	n.d.	0,65	n.d.	2,61	n.d.	5,35	3,5	3,1	0
MEC - 10	0,70	0,43	n.d.	1,78	n.d.	2,00	n.d.	5,35	13,1	9,17	0
MEC - 11	0,12	1,01	n.d.	2,67	n.d.	4,75	n.d.	5,35	3,3	3,7	0
MEC - 12	0,10	0,34	n.d.	2,1	n.d.	1,33	n.d.	5,45	4,1	159,0	5
MEC - 13	n.d.	0,22	n.d.	1,83	n.d.	1,80	n.d.	4,35	2,8	26,9	1
MEC - 14	0,03	4,87	n.d.	3,21	n.d.	9,80	n.d.	5,15	60,2	6,3	2
MEC - 15	0,01	0,27	n.d.	3,07	n.d.	1,30	n.d.	5,35	14,1	65,5	0
MEC - 16	0,01	0,42	n.d.	1,25	n.d.	1,30	n.d.	5,55	12,7	56,3	0
MEC - 17	0,02	0,14	n.d.	1,10	n.d.	0,94	n.d.	5,7	7,7	99,6	-1
MEC - 18	0,03	0,01	n.d.	2,56	n.d.	1,59	n.d.	5,2	12,8	99,6	3
MEC - 19	0,25	0,89	n.d.	2,48	n.d.	4,2	n.d.	6,15	31,3	15,9	3
MEC - 20	0,53	3,66	n.d.	3,94	n.d.	5,0	n.d.	6,15	35,3	7,9	3
MEC - 21	0,61	2,81	n.d.	6,24	1,76	5,11	n.d.	4,3	41,5	22,3	-1
MEC - 22	0,70	2,70	n.d.	4,56	n.d.	4,22	n.d.	5,5	14,5	37,9	0
MEC - 23	1,2	7,0	n.d.	8,8	n.d.	5,44	n.d.	6,9	24,6	24,9	1
MEC - 24	0,92	2,23	n.d.	2,09	0,16	4,08	n.d.	6,9	4,2	200,4	6
MEC - 25	0,66	1,97	n.d.	3,3	n.d.	2,55	n.d.	7,0	2,7	26,2	-1
MEC - 26	0,16	2,18	n.d.	1,61	n.d.	3,77	n.d.	5,25	20,7	39,3	10
MEC - 27	0,03	1,41	n.d.	1,61	n.d.	2,32	n.d.	4,85	14,5	53,7	-1
MEC - 28	0,12	1,44	n.d.	1,25	n.d.	3,48	n.d.	6,40	15,0	23,5	5
MEC - 29	0,18	2,18	n.d.	3,94	n.d.	6,97	n.d.	6,30	36,9	12,5	9
MEC - 30	0,27	3,35	n.d.	7,94	n.d.	6,18	n.d.	5,30	45,6	15,9	19
MEC - 31	0,22	1,78	n.d.	7,2	n.d.	5,00	n.d.	6,65	37,4	33,1	11
MEC - 32	0,22	1,8	n.d.	3,0	n.d.	2,27	n.d.	6,30	21,3	44,5	1
MEC - 33	0,16	1,31	n.d.	2,0	n.d.	0,94	n.d.	7,25	6,3	49,7	0
MEC - 34	0,20	2,14	n.d.	0,07	n.d.	0,31	n.d.	6,90	13,4	40,6	5
MEC - 35	0,31	0,32	n.d.	1,87	n.d.	2,68	n.d.	6,80	25,5	64,8	12
MEC - 36	1,05	13,13	n.d.	12,32	n.d.	38,84	n.d.	4,80	173	3,01	22
MEC - 37	0,51	4,0	n.d.	3,75	n.d.	2,0	n.d.	4,9	18,9	137,0	01
MEC - 38	0,97	6,92		10,18		17,4		5,00	118,5	6,16	24

MÉDIA	0,346	1,95	-	5,03	-	4,5	-	5,73	-	119,7	-
DPR	0,349	2,54	-	6,07	-	6,6	-	0,78	-	427,0	-
LD	0,003	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	-	-	-	-

\* Dias secos .... significa quantos dias antes da coleta foram dias sem chover  
 LD ..... limite de detecção  
 n.d. .... menor que o limite de detecção

## BIBLIOGRAFIA

1. ANDRADE, M.F. Propriedade da Matéria Particulada Inalável do Aerosol Atmosférico de São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1986.
2. JUNGE, C.E. Air Chemistry and Radioactivity, Academic Press, New York, 1963.
3. LILJESTRAND, H.M.; MORGAN, J.J. Spatial Variation of Acid Precipitation in Southern California, Env. Sci. and Tech., 15:333-338, 1981.
4. PFALL, J.D.; BROCKHOFF, C.A.; O'DELL, J.W. The Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography - Method 300.0, Environmental Monitoring and Systems Laboratory.
5. PIRES, M.A.F.; ABRÃO, A. Separação de cloreto e fluoreto em compostos de Urânio e determinação por Eletrodo Seletivo de Íons, Anais Assoc. Bras. Quim., 33(1-4):47-54, 1982.
6. SABATO, S.F. Manual da Qualidade para os Laboratórios da Divisão de Caracterização de Material Nuclear (1990), Publ. IPEN 337, 1991.

\* Este trabalho faz parte de um projeto de pesquisa vinculado a AIEA, no qual participam o Instituto de Física da USP e os Departamentos de Radioquímica e de Processos Especiais do IPEN/CNEN-SP, para avaliar elementos inorgânicos e ânions presentes em águas de chuva de São Paulo.