

Estudo dos íons interferentes na análise do cromo hexavalente em efluentes industriais por cromatografia de íons.

Maria Nogueira Marques, Elizabeth Sonoda Keiko Dantas e Maria Aparecida Faustino Pires

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP – CQMA
Av. Professor Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária, São Paulo, Brasil – CEP 005508-000.
e-mail: mmarques@ipen.br; mapires@ipen.br

Resumo — O cromo devido às suas propriedades físico-químicas está entre os elementos químicos mais utilizados na indústria, em sua maioria na forma hexavalente (Cr VI). Este é altamente tóxico aos organismos vivos por causa do seu potencial de oxidação e sua fácil permeação nas membranas biológicas, tornando-se necessário o controle deste nos efluentes industriais lançados nos corpos d'água. A Resolução CONAMA n° 20/86 e a Lei Estadual de São Paulo n° 997/79 tratam os recursos hídricos por classes, diferenciando-os pelos padrões numéricos de emissão dos poluentes que podem ser lançados pelas indústrias. Com relação à emissão de cromo, os parâmetros atingem níveis de $0,1\text{mgL}^{-1}$ para CrVI e $5,0\text{mgL}^{-1}$ para cromo total. Muitos métodos são empregados na determinação de metais, dentre eles a cromatografia de íons é bastante utilizada por ser uma técnica versátil, sensível e seletiva para a separação e determinação de uma série de íons presentes em baixas concentrações. O objetivo deste trabalho é estudar a composição e concentração da solução eluente para reduzir ou eliminar a interferência de oxianions como molibdato, tungstato de ânions comuns como fluoreto, cloreto, nitrato e sulfato e do cátion de cromo trivalente (CrIII) na determinação do CrVI por cromatografia de íons. Trabalhando-se com as concentrações dos solutos da solução eluente verificou-se que em concentrações mais diluídas como $2,8\text{mM NaHCO}_3$, $2,2\text{mM Na}_2\text{CO}_3$, 100mgL^{-1} p-cianofenol diminui-se a interferência destes na determinação do CrVI sem influenciar a sensibilidade do método. A metodologia foi aplicada em amostras de efluentes galvânicos.

Palavras-chave — Cromo hexavalente, cromatografia de íons, efluentes industriais.

I. 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, vêm preocupando muitas 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 [1]. Tanto a capacidade de atravessar as membranas biológicas e ser absorvido por organismos vivos quanto à 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 cromo:

- a espécie trivalente é considerada um micronutriente, essencial ao homem, que atua no metabolismo da glicose, do colesterol e dos ácidos graxos [2];
- 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 [3]-[5].

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 [6].

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 [6]. Frimmel et al. discutem em seu trabalho a importância da especiação em análise de água e comentam a negligência desta nas Normas e recomendações da qualidade da água destinada a diversos usos. Os autores concluem que a especiação influencia alguns aspectos importantes do sistema aquático como: toxicidade, reações de complexação, solubilidade e biodisponibilidade [7].

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

9892

51
15
6

36
15
51

21
15
30

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 têm significância biológica [8] [9].

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) [10] a concentração total de cromo em águas de abastecimento apresenta habitualmente valor inferior a $2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, embora se encontrem registros com concentrações de até $120\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Em geral os alimentos são as principais fontes de ingestão desse elemento. Na natureza, uma das principais fontes de cromo 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 à corrosão e ao desgaste, cerca de 70% do volume total do cromo produzido é utilizado na fabricação de ligas metálicas (ligas ferrosas e não ferrosas) e de estruturas para a construção civil. O cromo, como cromato (CrO_4^{2-}), é muito usado na indústria devido às suas características. São consideradas fontes (controláveis) de cromo para o meio ambiente o refino de minérios, a produção de ferro - cromo, 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 cromo destacam-se:

- óxido de cromo 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 curtimento de couros e como preservativos para madeira;

Estima-se que as taxas de emissão para as fontes naturais e artificiais relativas ao cromo são de $58.000\ \text{t}\cdot\text{ano}^{-1}$ e $94.000\ \text{t}\cdot\text{ano}^{-1}$, 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) [11].

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 $0,1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o Cr VI e $5,0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para cromo total. A Portaria nº 1469 no que se refere ao padrão de potabilidade da água destinada

ao consumo humano, determina como valor máximo permissível para o cromo total $0,05\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Em anexo a este trabalho estão descritas, resumidamente, as normas ambientais vigentes no Brasil [12][13].

Os membros da "Comunidade Econômica Européia" (EEC-European Economic Community) e da Organização Mundial da Saúde [10] listam como concentração máxima admissível para o cromo total em água potável o valor de $0,05\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [14]. Nos Estados Unidos da América, a Agência de Proteção do Meio Ambiente (Environmental Protection Agency - EPA)[15] determina como meta o limite máximo de contaminação $0,1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cr VI para água potável.

Dada a carcinogenicidade do cromo VI quando se absorve por inalação e sua genotoxicidade, a OMS tem posto em dúvida o atual valor guia de $0,05\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 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 cromo III e o cromo VI [10] [16].

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-AES), a voltametria e outros. Porém, nenhum destes métodos permite a especificação direta, sendo geralmente aplicado métodos de separação e pré-concentração como co-precipitação, extração com solventes e troca iônica [17] [18].

A técnica denominada cromatografia de íons (IC), desenvolvida por Small e Stevens, 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 [19].

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. 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 [10].

Em vista das características da técnica de cromatografia de íons, procurou-se neste trabalho, como principal objetivo, estudar a composição e concentração da solução eluente para reduzir ou eliminar a interferência de oxianions como molibdato, tungstato de ânions comuns como fluoreto, cloreto, nitrato e sulfato e do cátion de cromo trivalente (CrIII) na determinação do Cr VI por cromatografia de íons [21].

II PARTE EXPERIMENTAL

Visando reduzir ou eliminar a interferência de oxianions 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-}) na determinação do Cr VI, estudou-se a composição do eluente em várias concentrações. Para tanto

utilizou-se os equipamentos, materiais e reagentes descritos a seguir.

EQUIPAMENTOS

Cromatógrafo de íons - modelo DX-120 - Dionex, equipado com sistema supressor auto-regenerante, detetor de condutividade e integrador, 1996; Condutivímetro, modelo CD-20 - Digimed; 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 ultra-pura com condutividade específica $<1,0\mu\text{S.cm}^{-1}$). 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.

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 ($<1,0\mu\text{S.cm}^{-1}$) 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, nas concentrações descritas abaixo.

1,4mM $NaHCO_3$ / 1,1mM Na_2CO_3 ;
4,3mM $NaHCO_3$ / 3,4mM Na_2CO_3 / 100mg.L^{-1} p-cianofenol;
4,3mM $NaHCO_3$ / 3,4mM Na_2CO_3 / 80mg.L^{-1} p-cianofenol;
3,4mM $NaHCO_3$ / 2,7mM Na_2CO_3 / 100mg.L^{-1} p-cianofenol;
2,8mM $NaHCO_3$ / 2,2mM Na_2CO_3 / 100mg.L^{-1} p-cianofenol.

ESTUDOS 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 tempos de retenção (TR) podem sobrepor ao TR do cromato [22].

Estudou-se como possíveis interferentes os ânions cujo o TR poderiam se sobrepor ao TR do cromato. Dividiu-se os estudos de interferentes em três etapas:

Primeiramente estudou-se o comportamento do Cr III na determinação do Cr VI. Em uma segunda etapa, estudou-se a

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

III RESULTADOS E DISCUSSÕES

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 prepararam-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 I 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	Cr VI	DPR	Recupe-
Cr III	Cr VI	Esperado	Encontrado	(%)	ração (%)
(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	Média (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	$0,52 \pm 0,01$	2,7	104,0
0,50	1,00	1,00	$1,00 \pm 0,02$	2,0	100,0
1,00	1,00	1,00	$0,99 \pm 0,02$	2,5	99,0

Condições: 2,8mM $NaHCO_3$ / 2,2 mM Na_2CO_3 / 100mg.L^{-1} p-cianofenol.

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 $0,50\text{ mg.L}^{-1}$ de Cr VI. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2. A Figura 1 apresenta um cromatograma do cromato na presença dessas espécies.

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

Observar-se, Figura 1, 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 realizaram-se estudos de eluição variando-se a força iônica do eluente, as concentrações do $NaHCO_3$ e Na_2CO_3 e a concentração do aditivo orgânico. Utilizando-se soluções mais diluídas de eluentes (2,8mM $NaHCO_3$, 2,2mM Na_2CO_3

e 100mg.L⁻¹ p-cianofenol) melhou-se a resolução do pico das espécies com o pico do cromato, como pode ser observado na Figura 2.

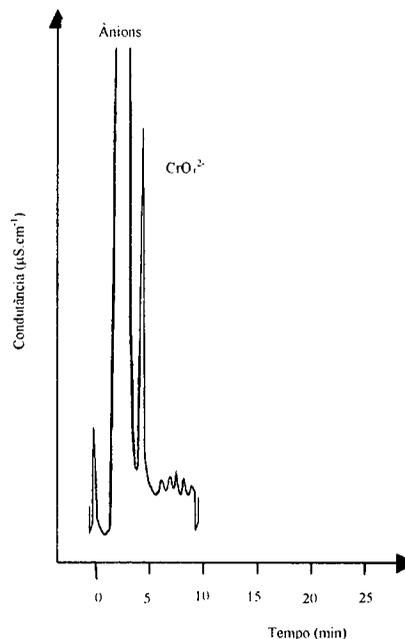
TABELA 2: Interferência dos ânions F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ na determinação do Cr VI por cromatografia de íons.

Fluoreto (mg.L ⁻¹)	Cloreto (mg.L ⁻¹)	Nitrato (mg.L ⁻¹)	Sulfato (mg.L ⁻¹)	Cr VI esperada (mg.L ⁻¹)	Cr VI encon - trada (mg.L ⁻¹)	Recup (%)
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
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
-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
-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
-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.

Condições cromatográficas aplicadas na obtenção da Figura 1:

Eluente: 4,3mM NaHCO₃ / 3,4mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol; Coluna analítica: HPIC-AS5 - Sistema Spressor: auto-regenerante; Vazão = 1,07 mL.min⁻¹; Loop = 200µL.

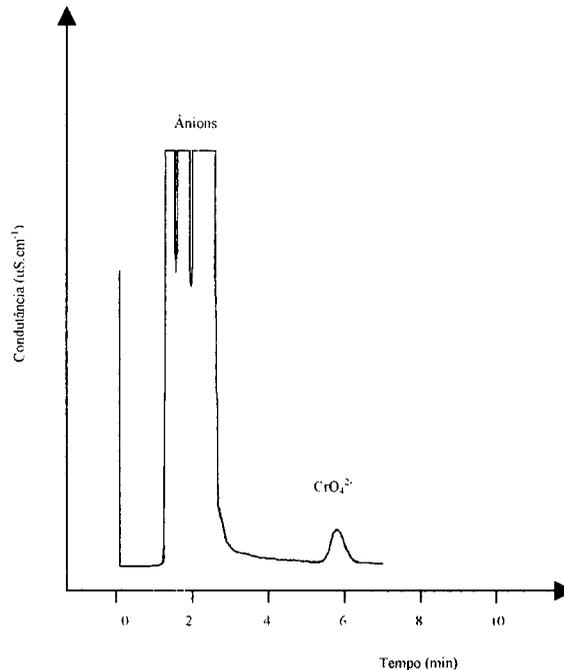


Ânions: F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻.

FIGURA 1.: Cromatograma de 1,0mg.L⁻¹ de Cr VI com 1,2mg.L⁻¹ de F⁻, 1,6mg.L⁻¹ de Cl⁻, 12,0mg.L⁻¹ de NO₃⁻ e 20,0mg.L⁻¹ de SO₄²⁻.

Condições cromatográficas aplicadas na obtenção da Figura 2:

Eluente: 2,8mM NaHCO₃ / 2,2mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol; Coluna analítica: HPIC-AS5 - Sistema Spressor: auto-regenerante; Vazão = 1,50 mL.min⁻¹; Loop = 200µL.



Ânions: F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻.

FIGURA 2.: Cromatograma de 1,0mg.L⁻¹ de Cr VI com 1,2mg.L⁻¹ de F⁻, 1,6mg.L⁻¹ de Cl⁻, 12,0mg.L⁻¹ de NO₃⁻ e 20,0mg.L⁻¹ de SO₄²⁻.

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.

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 ânions em estudos. Concluiu-se que a melhor resolução para o pico do cromo foi obtida utilizando-se o eluente com as concentrações: 2,8mM NaHCO_3 , 2,2mM Na_2CO_3 e 100g.L⁻¹ p-cianofenol.

TABELA 3.: Estudo da separação do CrO_4^{2-} do MoO_4^{2-} e do WO_4^{2-}

Eluente				Tempo de Retenção (cm)			
NaHCO_3 (mM)	Na_2CO_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 CROMATOGRAFIA DE ÍONS PARA DETERMINAÇÃO DO CR VI EM AMOSTRA DE EFLUENTE INDUSTRIAL

A validação do estudo foi efetuada através da sua aplicação em amostra de efluente galvânico de uma indústria galvânica de São Paulo, utilizando o método de adição de padrão.

As condições aplicadas para a determinação do Cr VI por cromatografia de íons, estão apresentadas na Tabela 4.

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 foi 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 filtração com filtro 0,45µm e uma diluição 1:100. Os valores obtidos na determinação do Cr VI são apresentados na Tabela 5.

TABELA 4.: Condições aplicadas, no cromatógrafo de íons Dionex DX-120, para a determinação do Cr VI.

Eluente:	2,8mM NaHCO_3 / 2,2mM Na_2CO_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

TABELA 5.: Determinação de Cr VI por cromatografia de íons em amostra de efluente galvânico.

Amostra	Adicionado (mg.L ⁻¹)	Esperado (mg.L ⁻¹)	Média (mg.L ⁻¹)	DPR (%)	Recuperação (%)
	0,00	-x-	1,24 ± 0,026	2,1	-x-
*Efluente Indústria Galvânica SP	0,10	1,34	1,33 ± 0,094	7,1	99,0
	0,50	1,74	1,74 ± 0,030	1,8	100,0
	1,00	2,24	2,19 ± 0,006	0,3	98,0

*Diluição: 100µL:10mL, pH = 4,5

Condições cromatográficas aplicadas na Figura 3:

Eluente : 2,8 mM NaHCO_3 / 2,2mM Na_2CO_3 / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol; Coluna analítica: HPIC-AS5 - Sistema Supressor: auto-regenerante; Vazão = 1,15 mL.min⁻¹; Loop = 200µL

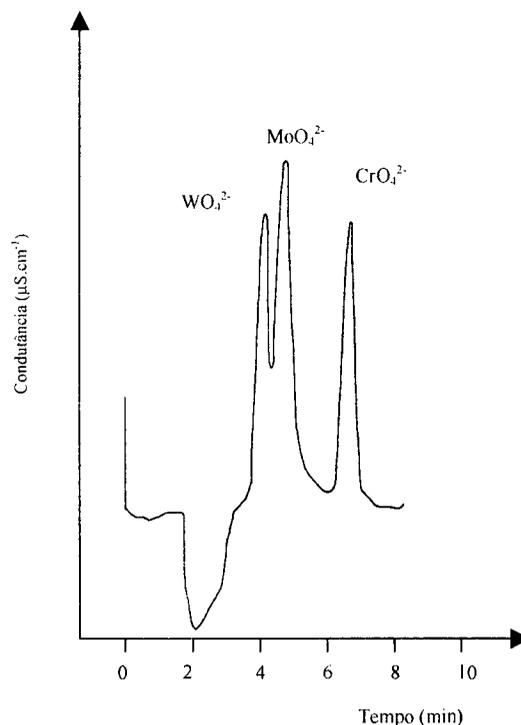


FIGURA 3.: Cromatograma de separação dos ânions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} e WO_4^{2-} .

IV CONCLUSÃO

Neste trabalho 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 para a espécie hexavalente do cromo, sendo que esta pode ser determinada na presença da espécie trivalente sem interferência. A interferência de espécies aniônicas normalmente encontradas em amostras ambientais como fluoreto, cloreto, sulfato, nitrato e oxianions como tungstato e molibdato são eliminadas utilizando-se eluentes mais diluídos. A concentração de 2,8 mM NaHCO₃ / 2,2mM Na₂CO₃ / 100mg.L⁻¹ p-cianofenol; mostrou-se ser a melhor, pois além de melhorar a resolução dos picos não aumentou muito o tempo de análise eluindo o cromato em 6:50min..

VII REFERÊNCIAS

1. MICHALKE, B. Quality Control in Speciation Investigations. *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 350:2-6, 1994.
2. MERTZ, W., Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiological Reviews*, 49:163-239, 1969.
3. NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). Occupational exposure to chromic acid - criteria, p.83, 1973.
4. 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.
5. FRACHINI, I.; MAGNANI, F.; MUTTI, A. - Mortality experience among chromeplating workes. *Scandinavica Journal Work. Environmental Health*, 9:247-252, 1983.
6. MOREIRA, J. C.; BARROCAS, P. R. Especiação 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.
7. 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.
8. CASARETT & DOULL. *Toxicology- the basic science of poison*. Pergamon, p. 623-680, 1991.
9. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS: 73th Edition 1992-1993.
10. ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). *Guias para la calidad del agua potable*, 2^o edicion, v. 1- recomendações I. Genebra, 1995.
11. LANTZY, R. J.; MACKENZIE, F. T. Atmospheric trace metals: global cycles and assesment of man's impact. *Geochimica Cosmochimica Acta*: 43:511-, 1979.
12. BRASIL. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO URBANO E MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). "Resolução do n° 20", de 18/06/86, D.O.U., de 30/07/86, Brasília.
13. BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. *Portaria nº 1469 de 29/12/00*, D.O.U., de 10/01/01, Brasília.
14. 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 referance materials. *Mikchimica Acta*, 123:109-117, 1996.
15. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *National primary drinking water regulations*. United States, office of water 4603, EPA 811-95-002-C, oct./1995.
16. PIRES, M.A.F.; et al. Qualidade da água para consumo Humano: uma oportunidade de avaliação da concepção e aplicabilidade da nova legislação - Portaria 1469/MS/00. *Revista brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento*. São Paulo, v.3 , p. 127-136, 2001.
17. LUND, W. Speciation analysis-why and how? *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 337:557-64, 1990
18. RODARDS, K.; TARR, P. Metal determination and metal speciation by liquid chromatography. *Analyst*, 116:1247-73, 1991.
19. SMALL, H.; STEVENS, T.S. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Analytical Chemistry*.47:1801-1809, 1975.
20. FRANKENBERGER Jr, W. F.; MEHRA, H. C.; GJERD, D. T. Environmental applications of ion chromatography. *Journal of Chromatography*, 504:211-45, 1990.
21. MARQUES, M.N.; PIRES, M.A. Cromatografia de íons aplicada na especiação de cromo hexavalente em amostras de interesse ambiental. Dissertação de Mestrado, 1999 - IPEN.
22. 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.

AGRADECIMENTOS ao CNPq e à Fapesp - Programas especiais Infra-estrutura e tratamento de resíduos.