

CARACTERIZAÇÃO IÔNICA DE ÁGUAS SALINAS E SALOBRAS POR CROMATOGRAFIA DE IONS

Monteiro, L.R.¹; Gonçalves, C.¹; Cotrim, M.B.¹; Porfírio, D.M.²; Pires, M.A.F.¹

1 CNEN/Ipen – Comissão Nacional de Energia Nuclear - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Email: lrmonteiro@ipen.br

2 Eletrobras- Eletronorte- Centro de Tecnologia.

RESUMO

A cromatografia de íons é uma técnica analítica reconhecida para a análise de águas em geral, entretanto o seu emprego em amostras de águas salobras e salinas torna-se um desafio analítico devido à interferência de sódio e cloreto, presentes em elevadas concentrações neste tipo de matriz, na determinação de amônio e nitrito, respectivamente. Neste trabalho são apresentadas as condições analíticas aplicadas para caracterização iônica de amostras de água de alta salinidade.

INTRODUÇÃO

Desde 1975 a cromatografia de íons vem se tornando a opção mais simplificada em laboratórios ambientais para análise de ânions e muitas vezes também de cátions. A determinação de fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, nitrito, nitrato, sulfato, fosfato e oxalato em amostras ambientais, como águas de chuva, água de rio, efluentes domésticos e industriais, é baseada em normas internacionalmente reconhecidas (APHA AWWA WPCF, 2005); USEPA, 2010. Entretanto observa-se que em algumas normas, como no método da US EPA 9056A (US EPA Method 9056A, 2007), há um limite de injeção de no máximo 500 mg.L⁻¹ de sólidos totais dissolvidos por coluna, sugerindo portanto que estes procedimentos não seriam adequados a amostras salinas. Essa restrição ocorreu principalmente devido a baixa capacidade de troca iônica das colunas disponíveis na época de desenvolvimento desses protocolos analíticos. Assim a determinação, por cromatografia de íons, de traços em matrizes de alto teor de sais, como água do mar, estuário ou águas salinas saturadas, não evoluiu da mesma forma. Estas

matrizes são classificadas como complexas devido a elevada salinidade e também a variação nos níveis de concentração dos compostos presentes, que vão de alguns g.L⁻¹ a poucos µg.L⁻¹. Diversos autores relataram interferências e perda de sensibilidade causadas principalmente pela sobrecarga da coluna e pela elevada força iônica da solução devido à presença de altas concentrações de NaCl. A determinação dos componentes majoritários como Cl⁻ e SO₄⁻² e Na⁺, K⁺, Ca⁺² e Mg⁺² ocorre de forma relativamente simples requerendo apenas a diluição da amostra. Embora alguns autores também relatem que devido à formação de pares iônicos, em condição de menor diluição, ocorra diminuição da sensibilidade, mesmo em componentes maiores como o SO₄⁻² (SINGH, *et al.*, 1996). Quando se trata de compostos minoritários como NO₂⁻, NO₃⁻ e NH₄⁺ foram relatadas severas interferências que impedem a determinação desses compostos devido à sobreposição de picos. O uso de cartuchos de Ag para remoção de Cl⁻ e outros halogênios é uma abordagem custosa demorada e que resolve apenas uma parte do problema. O

emprego de detectores sequenciais de condutividade e de UV-VIS (Pastorea *et al.*, 1989) também requer um investimento instrumental significativo que nem sempre está disponível nos laboratórios. O emprego de modificadores das fases móveis envolvendo aminas complexas e detectores espectrofotométricos atendem apenas alguns ânions (JIANG *et al.*, 2009). Assim com o recente desenvolvimento de colunas analíticas e supressoras de maior capacidade de troca iônica, aliada a condições analíticas específicas, houve a possibilidade de se empregar a cromatografia de íons na análise dos ânions e cátions a essas matrizes complexas de forma rotineira e simplificada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Empregou-se Cromatógrafo de Íons, modelo ICS2500, marca DIONEX, com detector de condutividade modelo CD25. As análises de ânions foram realizadas com colunas analíticas de alta capacidade de troca (240micro equivalentes/coluna) IonPAC AS19, 4x250mm e de guarda IonPAC AG19, 4X50mm, supressora auto-regenerativa ASRS300 4mm com capacidade de supressão de até 200mM.mL/min, com eluente de hidróxido em regime gradiente. As análises de cátions foram realizadas com colunas analíticas IonPAC CS12, 4x250mm e de guarda IonPAC CG12, 4X50mm, supressora auto-regenerativa CSRS300 4mm, com eluente de ácido sulfúrico em regime isocrático. As amostras de água do mar foram diluídas e filtradas em membrana 0,45um. Nenhum preservante foi adicionado nessa etapa do estudo. Todas as amostras foram analisadas em um período de, no máximo, 24 horas após a coleta, o qual é inferior aos prazos de validade

dos parâmetros analisados, em particular nitrato e nitrito (48 horas).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Analisou-se, em uma mesma corrida, sete ânions inorgânicos (fluoreto, cloreto, nitrito, brometo, nitrato, fosfato e sulfato), cinco metais (lítio, sódio, potássio, magnésio e cálcio) e nitrogênio amoniacal (na forma de amônio), adotando-se um procedimento rápido e simplificado. Testes realizados com uma amostra de água salobra de poço (com cerca de 3,5 ‰ de salinidade) apontaram diferenças percentuais relativas (DPR) entre 0,13% (para sulfato) a 11,95% (para nitrito) e de recuperação de 87% (para cloreto) a 105% (para sódio), indicando excelentes precisão e exatidão, respectivamente, quando comparados com os intervalos definidos pelas metodologias internacionalmente reconhecidas (0-20% para DPR e 80-120% para recuperação). Na Figura 1(a), é ainda possível observar que a coluna de ânions apresenta resolução suficiente (na região de 4,4 a 5,9 min) para a determinação de alguns ânions orgânicos conhecidos por eluir nesses tempos, quando o cloreto ainda se encontra ligado aos sítios de troca da coluna. A Figura 2 apresenta o cromatograma obtido para uma amostra de água do mar.

Conforme pode ser observado pelas Figuras 1 e 2 e tal como o discutido por (SINGH, *et al.*, 1996), não houve alargamento do pico nem redução da sensibilidade dos componentes traços, em função da sobrecarga da coluna ou do dispositivo de supressão, pois o emprego de colunas e supressoras de alta capacidade permite a análise direta de amostras mais complexas e concentradas. Há, entretanto, um

aumento significativo do tempo de análise associado ao aumento da capacidade da coluna. Enquanto nos protocolos convencionais (APHA AWWA WPCF, 2005) (US EPA Method 9056A, 2007), o tempo de análise é de oito minutos para os ânions e doze minutos para os cátions, para que os picos sejam resolvidos a linha de base, a corrida completa chega a trinta minutos.

Observou-se ainda que devido os efeitos de aumento da força iônica da solução em amostras salinas, os tempos de retenção dos ânions e cátions, quando comparadas com os padrões preparados em água pura, apresentaram uma ligeira redução da ordem de 5%. Tais efeitos puderam ser corrigidos com a simulação de matriz ou com o emprego de calibrações do tipo de adição de padrão.

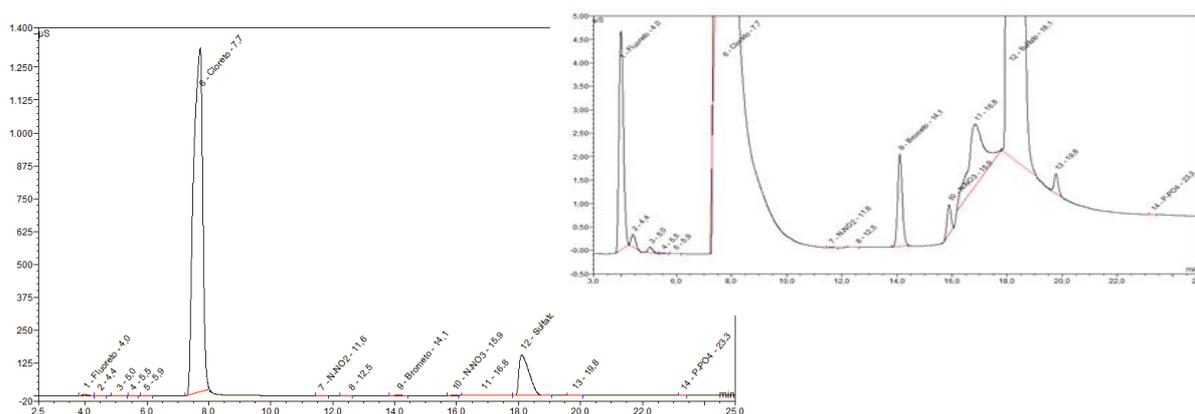


Figura 1: Cromatograma de ânions de uma amostra salina (a) vista completa (b) detalhe dos picos de elementos traços.

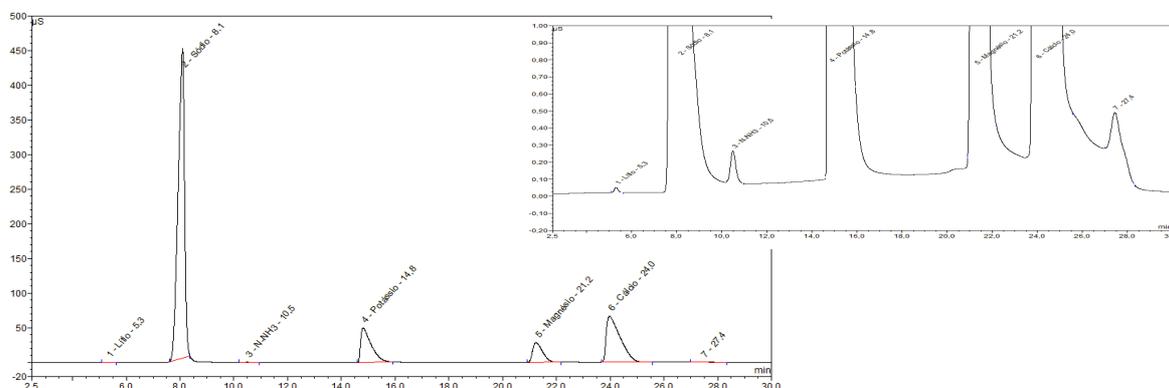


Figura 2: Cromatograma de Cátions de uma amostra salina (a) vista completa (b) detalhe dos picos de elementos traços.

Embora para os componentes maiores tenha se observado um alargamento do pico, com um aumento da assimetria, não houve sobreposição destes compostos sobre os componentes considerados traços, como nitrito e N amoniacal. Razões de até 1/150.000 de nitrito/cloreto e de até 1/560.000 de N amoniacal/sódio foram analisadas sem maiores

demandas além da diluição e filtração, já usualmente recomendadas.

Na Figura 3 pode-se observar o gráfico de ajuste linear e quadrático das curvas de adição do nitrato e do N amoniacal. A regressão linear foi a que melhor se aplicou aos cátions e ânions de bases fortes e ácidos fortes, tais como

Li, Na, K, F-, Cl-, NO₃-, SO₄-2. A regressão quadrática foi a que melhor se aplicou aos cátions e ânions de bases e ácidos fracos, tais como NH₄⁺, PO₄-3, visto que essas substâncias

têm sua condutividade diminuída com o aumento da concentração devido efeitos de deslocamento do equilíbrio químico.

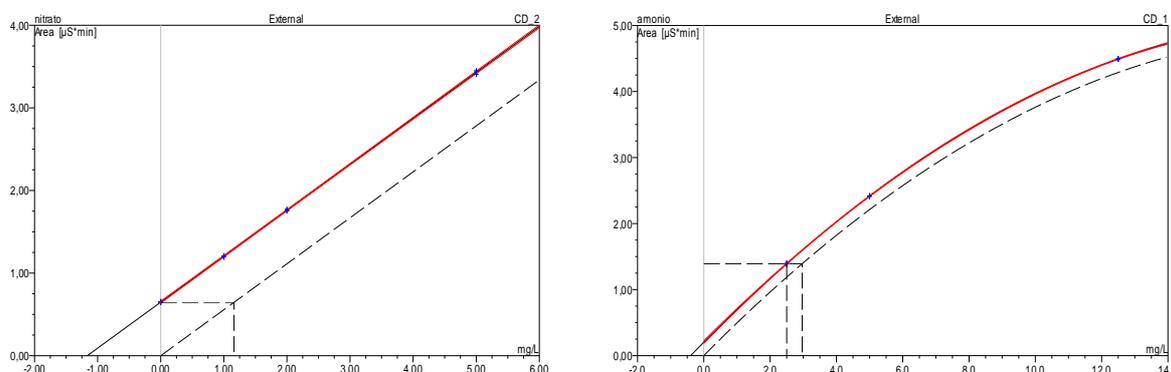


Figura 3: Ajustes linear e quadrático as curvas de adição para Nitrato e N amoniacal em amostras salinas simuladas.

As amostras foram analisadas em um tempo de corrida de 30 minutos para cátions e 30 minutos para ânions. O estudo incluiu amostras salinas simuladas e de estuário, águas salobras de poço e uma amostra salina saturada empregada na injeção em poços de perfuração. As resoluções obtidas entre os picos dos

componentes foram suficientes para permitir a análise dos componentes de interesse. As amostras foram analisadas em diluições distintas (10, 25, 50, 100 e 200 vezes) a fim de se verificar a adequação do método, sendo os valores reprodutíveis nessas condições mostrados na

simulada, as recuperações variaram de 87 a 101%, mostrando-se adequadas a esse tipo de matriz.

Tabela 1. Nos estudos de adição de padrão realizados com a amostra salina

Tabela 1: Concentrações, em mg.L-1, obtidas para as amostras analisadas neste estudo.

	Amostra Salina Simulada	Estuário	Poço1	Poço2	Amostra Salina
Fluoreto	1,2	0,8	10,2	19,3	2,9
Cloreto	144,8	16232,5	1535,1	4538,3	77857
N-NO ₂	0,01	<0,01	0,01	0,73	104,62
Brometo	0,3	54,1	6,5	15,2	48912,2
N-NO ₃	3,4	1,7	3,6	3,5	4383,4
Sulfato	97,8	2208,3	1171,5	2021,1	3622
P-PO ₄	1,6	n.a.	3,3	n.a.	26,7
Lítio	<0,01	0,2	<0,01	0,1	<0,01
Sódio	85	8997,5	723,2	2237,5	168347,5
N amoniacal	0,7	<0,01	1,1	2,1	0,3

Potássio	20,5	327	55,9	315,8	944,9
Cálcio	5,4	846	75,3	122	6,2

CONCLUSÕES

Foi possível analisar por cromatografia de íons, sete ânions, cinco metais e N amoniacal em amostras de água salina e salobra em um período de tempo bastante inferior às técnicas convencionais. Obteve-se com reprodutibilidade e sensibilidade similar ao dos métodos internacionalmente adotados para água doce, considerando-se que nos níveis de concentração entre os compostos maiores e traços variavam em algumas ordens de grandeza. A cromatografia de íons permitiu essas determinações requerendo um pequeno volume de amostra e empregando apenas a detecção condutimétrica com supressão auto-regenerativa. Sendo assim esta técnica se torna uma ferramenta interessante na avaliação da composição de amostras salinas e salobras.

APOIO

CAPES-Procad 2285.

REFERÊNCIAS

- APHA AWWA WPCF American Public Health Association American Water Works Association & Water Pollution Control Federation; 2005, Standard Methods for the examination of water and wastewater, 21a. edição. Washington, DC(USA).
- JIANG, X.; LIM, L.W.; TAKEUCHI, T.; 2009, Determination of trace ionrganic anions in seawater samples by ion chromatography using silica columns modified with cetyltrimethylammonium ion / Anal. Bioanal. Chem. pp. 387-391.
- Pastorea, P.; Lavagnini, I.; Boarettoa, A.; 1989, Ion chromatographic determination of nitrite in the presence of a large amount of chloride / Journal of Chromatography A. Vol. 475/2. pp. 331-341.
- SINGH, R.P.; ABBAS, N. M.; SMESKO, S. A.; 1996, Suppressed ion chromatography analysis of anion in environmental waters containing high salt concentrations / Journal of Chromatography A. Vol. 733. pp. 73-91.
- US EPA Method 9056A; 2007, DETERMINATION OF INORGANIC ANIONS BY ION CHROMATOGRAPHY / United States Environmental Protection Agency .p. 28.