



Universidade do Porto  
**FEUP** Faculdade de  
Engenharia



Águas do Douro e Paiva SA  
O novo ciclo da água

# ANÁLISE DE ÁGUA POR CROMATOGRÁFIA IÓNICA

Joana Maria Sousa Santos

(Estágio ProdepIII)

**Supervisão:**

Dr. Rui Boaventura (FEUP)

**Orientação:**

Eng. Miguel Ferreira (AdDP)

66(047.3)  
LEQ 2001/SANj

Janeiro 2002





Universidade do Porto

**FEUP** Faculdade de Engenharia



Águas do Douro e Paiva SA

O novo ciclo da água

# **ANÁLISE DE ÁGUA POR CROMATOGRÁFIA IÓNICA**

Joana Maria Sousa Santos

(Estágio ProdepIII)

**Supervisão:**

Dr. Rui Boaventura (FEUP)

**Orientação:**

Eng. Miguel Ferreira (AdDP)

Janeiro 2002



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia  
Biblioteca  
Nº 90173  
CCH  
Data 01/08/2007

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto  
Águas do Douro e Paiva, SA

## **Análise de Água por Cromatografia Iónica**

Joana Maria Sousa Santos  
(Estágio ProdepIII)

**Supervisão:**

Dr. Rui Boaventura (FEUP)

**Orientação:**

Eng. Miguel Ferreira (AdDP)

Janeiro 2002

## Agradecimentos

Para a realização deste trabalho contribuíram algumas pessoas, às quais, muito sumariamente, gostaria de manifestar o meu reconhecimento.

Em primeiro lugar, gostaria de exprimir a minha gratidão ao Doutor Rui Boaventura pela supervisão deste trabalho, e pela sua disponibilidade para o esclarecimento de dúvidas.

Quero agradecer à empresa Águas Douro e Paiva, SA, na pessoa do Engenheiro Miguel Ferreira a oportunidade concedida de realizar este estágio Prodep da Estação de Tratamento de Águas de Lever. Quero também manifestar o meu agradecimento à Engenheira Margarida Silva pela disponibilidade manifestada durante a realização deste projecto. À Alexandra e Susana, quero também agradecer pelo carinho com que me receberam e pelas ajudas que me foram dando.

Finalmente, quero manifestar o meu reconhecimento ao Ministério da Educação e à Faculdade de Engenharia pelo apoio financeiro que permitiu a execução deste estágio.

## Sumário

Este projecto consistiu na implementação de um método de análise de aniões por cromatografia iónica, após calibração do equipamento utilizado.

Este método cromatográfico abrange a determinação de aniões comuns e aniões resultantes da desinfecção de águas superficiais, águas de nascentes, águas subterrâneas e águas para consumo humano.

Os aniões determinados foram: Fluoreto, Clorito, Bromato, Cloreto, Nitrito, Brometo, Clorato, Nitrato, Fosfato e Sulfato, sendo apenas necessário efectuar uma filtração prévia das amostras.

## Índice

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>8</b>
1.1	FUNDAMENTOS DE CROMATOGRAFIA IÓNICA	10
1.2	A SUPRESSÃO NA CROMATOGRAFIA IÓNICA	12
<b>2</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>15</b>
2.1	RECTAS DE CALIBRAÇÃO	15
2.2	LIMITES DE DETECÇÃO	21
2.3	VALIDAÇÕES	22
2.3.1	<i>Calibração Intra-Laboratorial</i>	22
2.3.2	<i>Calibração Inter-laboratorial</i>	25
2.4	AMOSTRAS ANALISADAS	29
<b>3</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>44</b>
<b>4</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>47</b>
<b>5</b>	<b>APÊNDICES</b>	<b>48</b>
5.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
5.2	RECOLHA, PRESERVAÇÃO E ARMAZENAGEM DAS AMOSTRAS	62
5.3	SUPRESSOR – PROCEDIMENTO DE ARRANQUE	63
5.4	LIMPEZA DA COLUNA ANIÓNICA AS9-HC	65
5.5	PROCEDIMENTO PARA MUDAR UMA GARRAFA DE GÁS (AZOTO, HIDROGÉNIO, AR)	67
5.6	ASPECTOS PRÁTICOS A CONSIDERAR	69

## Índice de Figuras

<i>Figura 1 – Cromatografo DX-120</i>	11
<i>Figura 2 – Esquema de funcionamento do cromatografo iónico.</i>	12
<i>Figura 3 – Cromatografia Iónica com e sem supressão química</i>	13
<i>Figura 4 – Supressor em funcionamento de autosupressão</i>	14
<i>Figura 5 – Recta de Calibração do Fluoreto</i>	16
<i>Figura 6 - Recta de Calibração do Clorito</i>	17
<i>Figura 7 - Recta de Calibração do Bromato</i>	17
<i>Figura 8 - Recta de Calibração do Cloreto</i>	18
<i>Figura 9 - Recta de Calibração do Nitrito</i>	18
<i>Figura 10 - Recta de Calibração do Brometo</i>	19
<i>Figura 11- Recta de Calibração do Clorato</i>	19
<i>Figura 12 - Recta de Calibração do Nitrato</i>	20
<i>Figura 13 - Recta de Calibração do Fosfato</i>	20
<i>Figura 14 - Recta de Calibração do Sulfato</i>	21
<i>Figura 15 – Validação intra - laboratorial para os Cloritos</i>	23
<i>Figura 16 – Validação intra - laboratorial para os Cloretos</i>	23
<i>Figura 17– Validação intra - laboratorial para os Nitratos</i>	24
<i>Figura 18– Validação intra - laboratorial para os Sulfatos</i>	24
<i>Fígura 19– Validação inter - laboratorial para os Nitratos</i>	27
<i>Fígura 20 – Validação inter - laboratorial para os Sulfatos</i>	28
<i>Figura 21 – Evolução temporal da concentração de Fluoretos em C.</i>	30
<i>Figura 22 - Evolução temporal da concentração de Cloritos em C</i>	30
<i>Fígura 23 - Evolução temporal da concentração de Cloretos em C.</i>	31
<i>Figura 24 - Evolução temporal da concentração de Nitratos em C</i>	31
<i>Fígura 25 - Evolução temporal da concentração de Sulfatos em C.</i>	32
<i>Fígura 26- Evolução temporal da concentração de Fluoretos em D</i>	33
<i>Figura 27 - Evolução temporal da concentração de Cloritos em D</i>	33
<i>Figura 28- Evolução temporal da concentração de Cloretos em D</i>	34
<i>Fígura 29 - Evolução temporal da concentração de Cloratos em D</i>	34
<i>Figura 30- Evolução temporal da concentração de Nitratos em D</i>	35
<i>Figura 31- Evolução temporal da concentração de Sulfatos em D</i>	35
<i>Fígura 32- Evolução temporal da concentração de Fluoretos em A</i>	36



<i>Figura 33- Evolução temporal da concentração de Cloritos em A</i>	37
<i>Figura 34- Evolução temporal da concentração de Cloretos em A</i>	37
<i>Figura 35- Evolução temporal da concentração de Nitritos em A.</i>	38
<i>Figura 36- Evolução temporal da concentração de Nitratos em A</i>	38
<i>Figura 37- Evolução temporal da concentração de Fosfatos em A</i>	39
<i>Figura 38- Evolução temporal da concentração de Sulfatos em A</i>	39
<i>Figura 39- Evolução temporal da concentração de Fluoretos em B</i>	40
<i>Figura 40- Evolução temporal da concentração de Cloritos em B</i>	41
<i>Figura 41 - Evolução temporal da concentração de Cloretos em B</i>	41
<i>Figura 42- Evolução temporal da concentração de Nitritos em B</i>	42
<i>Figura 43- Evolução temporal da concentração de Nitratos em B</i>	42
<i>Figura 44- Evolução temporal da concentração de Sulfatos em B</i>	43
<i>Figura 45 – Criação de uma sequência – Escolha do cromatografo</i>	53
<i>Figura 46 – Criação de uma sequência – Amostras padrões</i>	53
<i>Figura 47 – Criação de uma sequência – Programa e método</i>	54
<i>Figura 48 – Criação de uma sequência - Definição</i>	54
<i>Figura 49 – Criação do programa – Tempo e canal de aquisição</i>	55
<i>Figura 50 – Criação do programa – Parâmetros</i>	55
<i>Figura 51 – Criação do programa - Definição</i>	56
<i>Figura 52 – Criação do método de análise - Geral</i>	56
<i>Figura 53 – Criação do método de análise – Detecção</i>	57
<i>Figura 54 – Criação do método de análise – Picos</i>	57
<i>Figura 55– Criação do método de análise – Quantificação</i>	58
<i>Figura 56 – Sequência apenas com os padrões</i>	58
<i>Figura 57 – Sequência com padrões e amostras</i>	59
<i>Figura 58 – Tratamento dos dados – Painel principal.</i>	60
<i>Figura 59 – Tratamento dos dados – Painel de Tratamento.</i>	60
<i>Figura 60 - Relatório</i>	61
<i>Figura 61 – Hidratação do Supressor</i>	63
<i>Figura 62 - Ligação do Supressor ao Sistema</i>	64

## Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 – Padrões usados na calibração</i>	15
<i>Tabela 2 - Padrões usados na calibração - continuação</i>	16
<i>Tabela 3 – Limites de detecção</i>	22
<i>Tabela 4 - Validação intra-laboratorial para os Sulfatos e Nitratos</i>	25
<i>Tabela 5– Validação inter-laboratorial para os Fluoretos</i>	26
<i>Tabela 6– Validação inter-laboratorial para os Cloritos</i>	26
<i>Tabela 7 – Validação inter-laboratorial para os Bromatos</i>	26
<i>Tabela 8– Validação inter-laboratorial para os Nitritos</i>	27
<i>Tabela 9 - Validação inter-laboratorial para os Fosfatos</i>	27
<i>Tabela 10 – Validação inter - laboratorial para os Sulfatos e Nitratos</i>	28
<i>Tabela 11 – Preparação dos padrões mistos.</i>	52

## 1 Introdução

A desinfecção da água com cloro pode produzir tri-halometanos e outras substâncias malélicas para a saúde e potencialmente cancerígenas<sup>1</sup>. Infelizmente as alternativas mais comuns à cloração podem levar à formação de subprodutos de desinfecção também prejudiciais para a saúde humana. O uso de dióxido de cloro como desinfectante pode gerar a formação de cloritos e cloratos. No entanto, se o desinfectante usado for o hipoclorito o produto gerado é o clorato<sup>2</sup>. O efeito dos cloritos e cloratos na saúde humana não está totalmente estudado, mas conhecem-se efeitos nocivos a nível do sistema nervoso das crianças e efeitos similares são sentidos pelos fetos de mulheres grávidas. Existe ainda o risco de anemia. Por este motivo a *USEPA*, Agência de Protecção Ambiental dos EUA, recomendou uma concentração máxima de contaminante de 0,8 mg/l de clorito (média mensal) e como nível máximo admissível de contaminante 1,0 mg/l de clorito, também média mensal.<sup>4</sup>

A ozonização, técnica de desinfecção cada vez mais utilizada, produz bromatos como produtos resultantes da desinfecção, em águas que contêm normalmente brometos.<sup>3</sup> O bromato tem sido julgado pela *OMS*, Organização Mundial de Saúde, e pela *USEPA* como uma substância potencialmente cancerígena. Por este motivo a legislação portuguesa (Decreto-Lei 243/2001 de 5 de Setembro) exige que a concentração de bromatos seja, entre 2003 e 2005, inferior a 25 ppb e a partir de 2005 inferior a 10 ppb. Outro anião em estudo é o fluoreto. Podemos encontrar vestígios deste anião em muitas águas; concentrações altas estão normalmente associadas aos materiais constituintes do próprio leito. Em águas de grande profundidade, a concentração de fluoretos depende do tipo de rochas por onde a água passa, mas normalmente nunca excede os 10 mg/l. Em alguns países Africanos, onde o solo é rico em minerais que contêm fluoretos, os níveis de fluoretos em água para consumo são relativamente altos (exemplo: 8 mg/l na Republica da Tanzânia). O fluoreto é provavelmente um elemento essencial tanto para animais como para humanos, mas ainda não se conhece um limite mínimo necessário na alimentação humana. Concentrações baixas protegem contra caries dentárias, em especial nas crianças. Esta protecção aumenta com o aumento da concentração, sendo a concentração mínima de fluoretos para protecção contra as caries dentárias de, aproximadamente, 0,5 mg/l. No entanto, concentrações muito altas de fluoretos podem produzir efeitos graves na estrutura óssea, manchar e apodrecer os dentes. Observa-se

fluoretos no esqueleto humano quando a água contém entre 3 e 6 mg/l de fluoretos. A estropia do esqueleto é observada quando a concentração de fluoretos é superior a 10 mg/l. A *USEPA* fixou a concentração de fluoreto contra a estropia do esqueleto em 10 mg/l. A *IARC* analisou diversos estudos entre 1982 e 1987 e verificou que existe uma relação entre a concentração de fluoreto e o cancro em humanos.<sup>6</sup> Também na legislação portuguesa (Decreto-Lei 236/98) está considerado um valor máximo admissível para os fluoretos que depende da temperatura: 1,5 mg/l (8-12°C) e 0,7 mg/l (25-30°C).

A concentração de nitratos em águas de superficiais é normalmente baixa (0-18 mg/l), mas pode aumentar devido a descargas agrícolas, a lixiviados, ou descargas de dejectos humanos ou de animais. Pensa-se que o grande perigo dos nitratos está na sua redução a nitrito. O maior efeito dos nitritos na saúde humana esta na oxidação da normal hemoglobina em metahemoglobina, a qual não consegue transportar o oxigénio até as células. Existem ainda numerosos estudos publicados que relatam a correspondência entre a quantidade de nitrato ingerida e o risco de cancro. Foram ainda relatados, na Austrália, casos de malformação em fetos para níveis altos de nitratos na água para consumo humano (no entanto estas observações ainda não foram confirmadas).<sup>6</sup> De acordo com a legislação em vigor, decreto lei 236/98, o valor máximo recomendado é 25 mg/l de nitratos e o valor máximo admissível é 50 mg/l de nitratos e 0,1 mg/l de nitritos para água de consumo humano. No entanto, a partir de Dezembro de 2003 (decreto lei 243/01 de 5 de Setembro) passará a existir apenas um valor paramétrico de 50 mg/l de nitratos e 0,5 mg/l de nitritos. Competirá ainda, às entidades gestoras, nomeadamente dos sistemas com ETA (Estação de Tratamento de Água), assegurar à saída das estações de tratamento de água a condição:  $[\text{Nitratos}]/50 + [\text{Nitritos}]/3 \leq 1$ , em que os parêntesis rectos representam as concentrações em mg/l, bem como o valor limite de 0,10mg/l para os nitritos.

Concentrações elevadas de fosfatos na água podem indicar a presença de alguns detergentes e reflectem uma grande quantidade de nutrientes podendo levar a eutrofização. A eutrofização vai provocar durante a noite, uma diminuição do pH e da concentração de oxigénio, e durante o dia, um aumento do pH e da concentração de oxigénio na água.

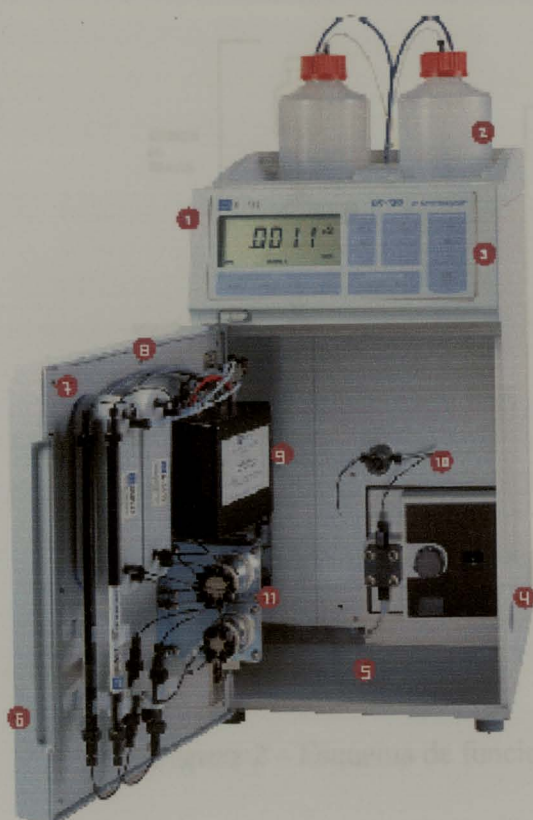
A presença de sulfatos na água, a partir de 250 mg/l, pode resultar num gosto perceptível. O sulfato é um dos aniões menos tóxicos. A dose letal para os humanos,

como sulfato de potássio ou zinco, é de 45g. O sulfato pode ainda contribuir para a corrosão dos sistemas de distribuição da água.<sup>6</sup> De acordo com o decreto lei 236/98, legislação em vigor, o valor máximo recomendado é 25 mg/l de sulfatos e o valor máximo admissível é 250 mg/l de sulfatos. A partir de Dezembro de 2003 o valor paramétrico que estará em vigor na legislação portuguesa, pelo decreto lei 243/2001, é de 250 mg/l de sulfatos para água de consumo humano.

Os aniões atrás referidos serão analisados por cromatografia iónica. O cromatografo usado é o *Dionex DX-120*, a fase móvel é uma solução de carbonato de sódio e a fase estacionária é constituída por um alquilo amónio quaternário, que constitui o material de enchimento da pré-coluna e coluna.

## 1.1 Fundamentos de cromatografia iónica

A cromatografia iónica é uma técnica inovadora que revolucionou e continua a revolucionar a análise de iões. Com este trabalho pretende-se que com uma simples análise de aproximadamente 25 minutos se consiga determinar todos os aniões seleccionados, (fluoreto, clorito, bromato, cloreto, nitrito, brometo, clorato, nitrato, fosfato e sulfato), e com apenas uma injeção. Para isso usou-se o cromatografo da *Dionex, DX-120*, como se mostra na figura a seguir.

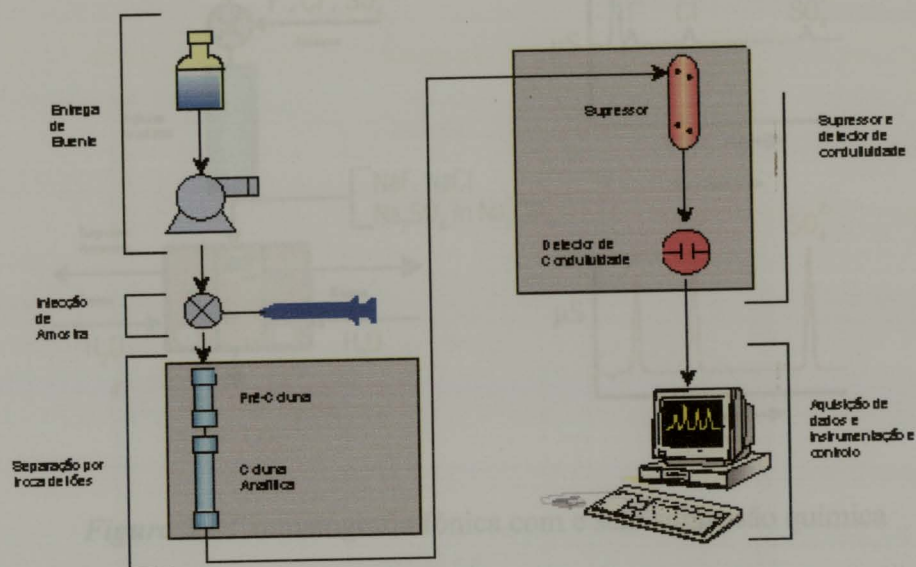


- 1 - Painel Frontal
- 2 - Eluente
- 3 - Detecção Digital – gama única
- 4 - Porta de acesso para ligação do amostrador automático
- 5 - Sistema de diagnóstico
- 6 - Porta de injeção ergonómica
- 7 - Coluna e pré-coluna
- 8 - Supressor
- 9 - Celula de condutividade
- 10 - Bomba de injeção com controlo do fluxo
- 11 - Válvulas Rheodyne accionadas electronicamente

**Figura 1** – Cromatografo DX-120

Uma amostra de água é injectada numa corrente de eluente, solução de carbonato de sódio, e passa através de uma série de centros activos onde ocorre troca de iões. Os aniões em causa são separados com base na afinidade que têm com esses centros activos (material de enchimento da pré-coluna e coluna). Os aniões separados passam através de um supressor, o qual é “lavado” continuamente com a solução regenerante. No supressor os aniões separados são convertidos na sua forma de maior condutividade, enquanto que o eluente é convertido na sua forma de menor condutividade, em ácido carbónico. Os aniões separados e na sua forma ácida são quantificados com base na condutividade, e identificados com base no tempo de retenção quando comparados com soluções padrões. A quantificação pode ser feita através da área do pico ou através da altura do mesmo.

Na **Figura 2** pode-se ver o esquema de funcionamento do cromatografo iónico.



**Figura 2** – Esquema de funcionamento do cromatografo iónico.

## 1.2 A supressão na cromatografia iónica

Uma das vantagens da cromatografia iónica foi o desenvolvimento da supressão química acoplada à detecção por condutividade. O supressor reduz a condutividade do eluente a valores baixos, convertendo-o maioritariamente em água. Ao mesmo tempo aumenta a condutividade inerente ao analito, isto acontece devido à conversão na sua forma ácida. Na **Figura 3** evidencia-se a vantagem da cromatografia iónica com a supressão química acoplada à detecção por condutividade.

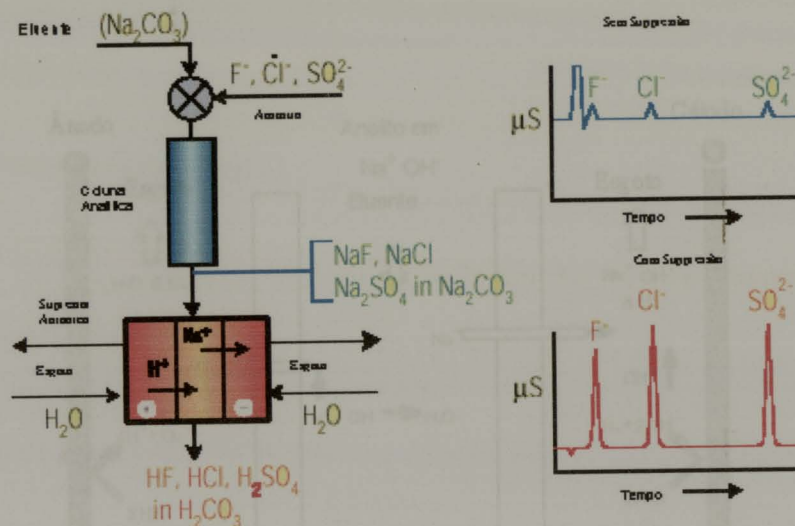


Figura 3 – Cromatografia Iónica com e sem supressão química

O sistema de auto supressão baseou-se na utilização de iões  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  para actuarem como agentes de regeneração em supressores de membrana.

O sistema pode ser utilizado em modo normal com auto recirculação, ou seja, é o próprio eluente que serve de regenerante, não sendo necessária a intervenção do operador.

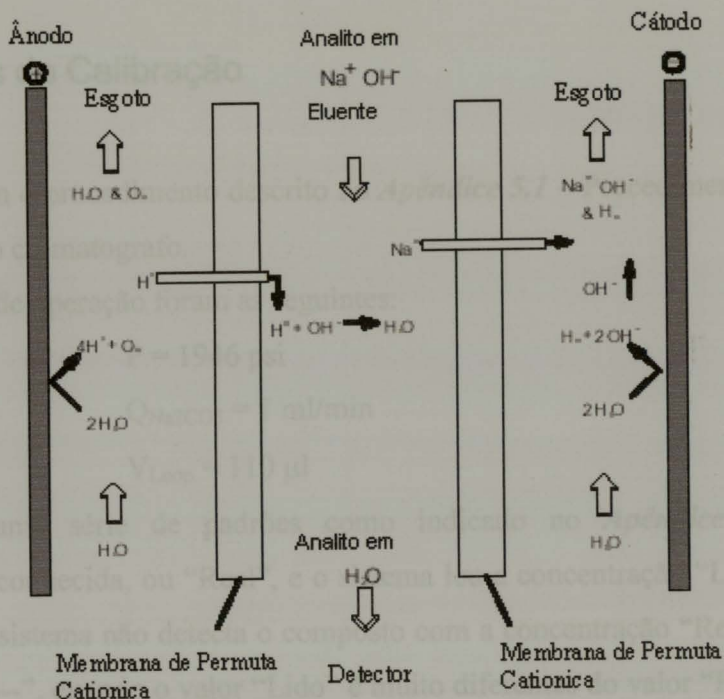
Os iões necessários ao processo da supressão química são gerados electronicamente a partir da água, para tal aplica-se uma corrente entre o ânodo e o cátodo. Sob o campo eléctrico criado no ânodo a água é oxidada à forma de  $\text{H}^+$  e  $\text{O}_2$ , no cátodo a água é reduzida à forma de  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_2$  gasoso.

O esquema de funcionamento do supressor encontra-se apresentado na **Figura 4** no modo de auto supressão, ou seja o regenerante do supressor é o próprio eluente.



## 2 Resultados

### 2.1 Resultados



**Figura 4** – Supressor em funcionamento de autosupressão

O processo de neutralização química ocorre no supressor, como indicado na figura anterior. Se o eluente for o hidróxido de sódio, o sódio migra através da membrana de permuta cationica e passa para o esgoto. Os íons H<sup>+</sup> produzidos por electrólise da água migram para o fluxo de eluente e combinam-se com os íons OH<sup>-</sup> para formar água. O analito é detectado na forma ácido, o que incrementa a sensibilidade.

Padrão	Concentração	Resposta	Área	Tempo
Padrão 1				
Padrão 2				
Padrão 3				
Padrão 4				
Padrão 5				
Padrão 6				
Padrão 7				
Padrão 8				
Padrão 9				
Padrão 10				
Padrão 11				
Padrão 12				
Padrão 13				
Padrão 14				
Padrão 15				
Padrão 16				
Padrão 17				
Padrão 18				
Padrão 19				
Padrão 20				
Padrão 21				

## 2 Resultados

### 2.1 Rectas de Calibração

De acordo com o procedimento descrito no *Apêndice 5.1* – Procedimento Experimental – calibrou-se o cromatografo.

As condições de operação foram as seguintes:

$$P = 1946 \text{ psi}$$

$$Q_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1 \text{ ml/min}$$

$$V_{\text{Loop}} = 110 \mu\text{l}$$

Preparou-se uma série de padrões como indicado no *Apêndice 5.1* com uma concentração conhecida, ou “Real”, e o sistema leu a concentração “Lida” (*Tabela 1* e *2*). Quando o sistema não detecta o composto com a concentração “Real” representa-se por “-----”, quando o valor “Lido” é muito diferentes do valor “Real” despreza-se e representa-se o valor por :

A escolha do intervalo das concentrações das rectas de calibração para todos os aniões foi feita tendo em conta o Decreto-Lei 236/98, o decreto lei 243/01 e ainda as análises internas e externas.

*Tabela 1* – Padrões usados na calibração

	Fluoretos ppm		Cloritos ppm		Bromatos ppm		Cloretos ppm		Nitritos ppm	
	Real	Lida	Real	Lida	Real	Lida	Real	Lida	Real	Lida
Padrão1	0.04	0.04	0.05	-----	0.01	-----	1.00	0.63	0.10	0.11
Padrão2	0.05	0.05	0.06	-----	0.01	-----	1.25	0.65	0.13	-----
Padrão3	0.10	0.11	0.13	-----	0.03	-----	2.50	1.70	0.25	0.24
Padrão4	0.20	0.21	0.25	0.27	0.05	-----	4.99	3.63	0.50	0.45
Padrão5	0.40	0.41	0.50	0.50	0.10	-----	9.99	8.12	1.00	0.86
Padrão6	1.00	1.16	1.25	1.56	0.26	0.27	24.97	23.63	2.51	2.40
Padrão7	2.01	1.89	2.50	2.49	0.51	0.56	49.94	50.00	5.01	5.10
Padrão8	0.04	0.05	0.05	0.05	0.01	-----	1.00	0.69	0.01	-----
Padrão9	0.05	0.11	0.06	0.06	0.01	-----	1.25	0.88	0.01	-----
Padrão10	0.10	0.13	0.13	0.12	0.03	-----	2.51	1.78	0.03	-----
Padrão11	0.20	0.19	0.25	0.24	0.05	-----	5.01	3.90	0.05	-----
Padrão12	0.40	0.41	0.50	0.41	0.10	-----	10.03	8.61	0.10	-----
Padrão13	1.00	0.99	1.25	1.26	0.26	0.24	25.07	23.75	0.25	0.26
Padrão14	2.01	2.04	2.50	2.34	0.51	0.45	50.14	52.96	0.50	0.51
Padrão15	0.00	0.00	0.05	0.05	0.00	0.00	1.00	1.00	0.00	0.00
Padrão16	0.00	0.00	0.06	0.06	0.00	0.00	1.25	1.25	0.00	0.00
Padrão17	0.00	0.00	0.13	0.12	0.00	0.00	2.50	2.50	0.00	0.00
Padrão18	0.00	0.00	0.25	0.24	0.00	0.00	5.00	5.00	0.00	0.00
Padrão19	0.00	0.00	0.50	0.41	0.00	0.00	10.00	10.00	0.00	0.00
Padrão20	0.00	0.00	1.25	1.26	0.00	0.00	25.00	23.35	0.00	0.00
Padrão21	0.00	0.00	2.50	2.34	0.00	0.00	50.00	50.46	0.00	0.00

Tabela 2 - Padrões usados na calibração - continuação

	Brometos ppm		Cloratos ppm		Nitratos ppm		Fosfatos ppm		Sulfatos ppm	
	Real	Lida	Real	Lida	Real	Lida	Real	Lida	Real	Lida
Padrão1	0.01	-----	0.10	-----	0.80	0.55	0.10	-----	2.00	1.49
Padrão2	0.01	-----	0.12	0.70	1.00	-----	0.13	-----	2.50	2.21
Padrão3	0.03	-----	0.25	0.24	2.00	1.51	0.25	0.25	4.99	3.39
Padrão4	0.05	-----	0.50	0.53	4.01	3.33	0.50	0.51	9.99	7.35
Padrão5	0.10	-----	1.00	1.08	8.02	6.53	1.01	1.01	19.97	16.36
Padrão6	0.25	0.25	2.50	2.47	20.05	18.10	2.51	2.51	49.93	46.53
Padrão7	0.51	0.54	5.00	4.92	40.09	40.71	5.03	5.02	99.85	102.20
Padrão8	0.01	-----	0.10	-----	0.81	0.65	0.10	-----	2.00	1.45
Padrão9	0.01	-----	0.12	-----	1.01	0.79	0.13	-----	2.50	1.84
Padrão10	0.03	-----	0.25	0.25	2.01	1.57	0.25	0.25	5.00	3.62
Padrão11	0.05	-----	0.50	0.50	4.03	3.29	0.50	0.50	10.00	8.02
Padrão12	0.10	-----	1.00	1.07	8.05	6.90	1.01	1.01	20.00	17.07
Padrão13	0.25	0.52	2.50	2.41	20.13	18.41	2.51	2.48	50.00	47.43
Padrão14	0.51	0.50	5.00	5.09	40.25	42.19	5.03	5.04	100.00	102.64
Padrão15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Padrão16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Padrão17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Padrão18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Padrão19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Padrão20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Padrão21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

A cada um destes padrões corresponde uma área, que corresponde à integração da condutividade lida durante um intervalo de tempo. Relacionando a área com as concentrações de cada padrão é possível traçar uma recta de calibração para cada composto. Estas relações encontram-se apresentadas nas *Figuras 5 a 14*.

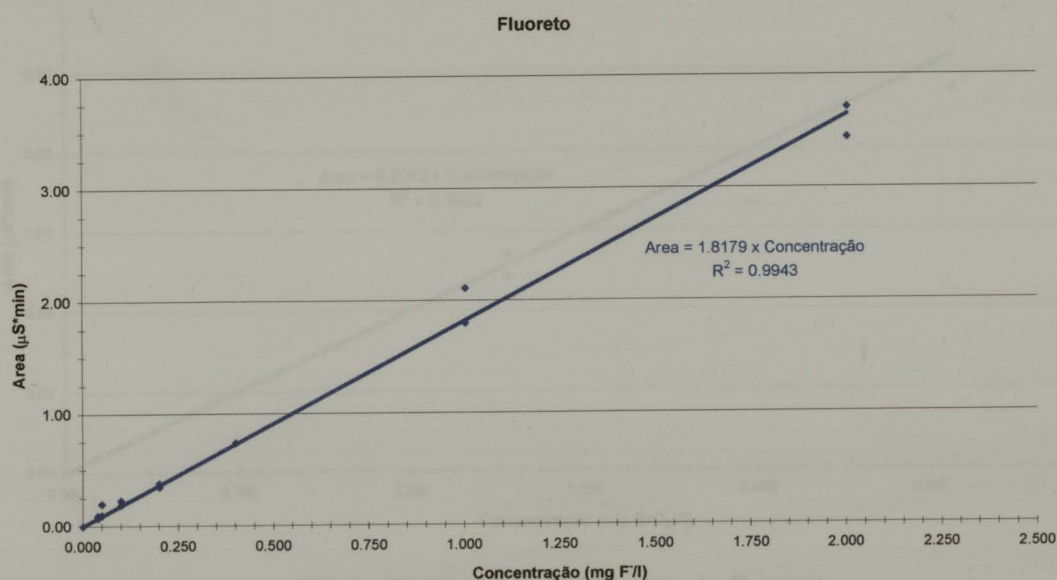
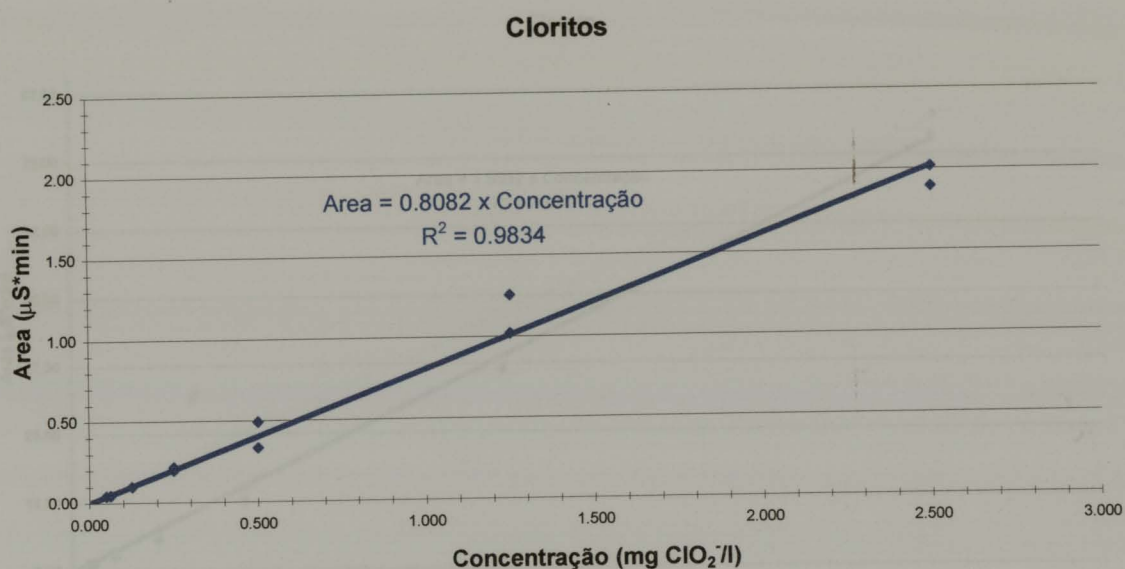
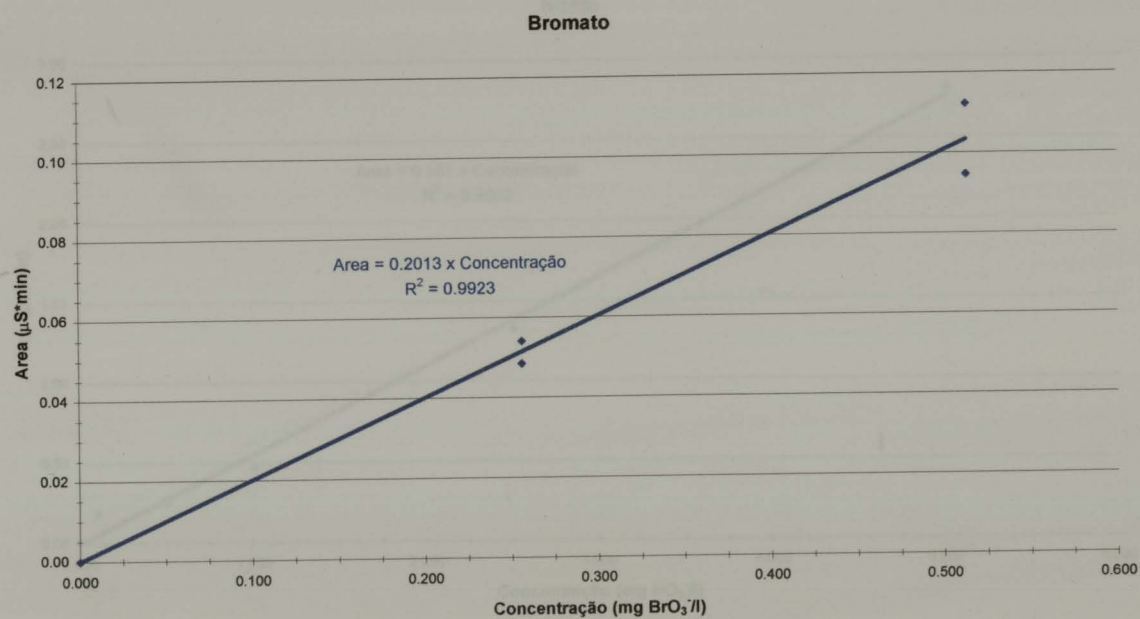


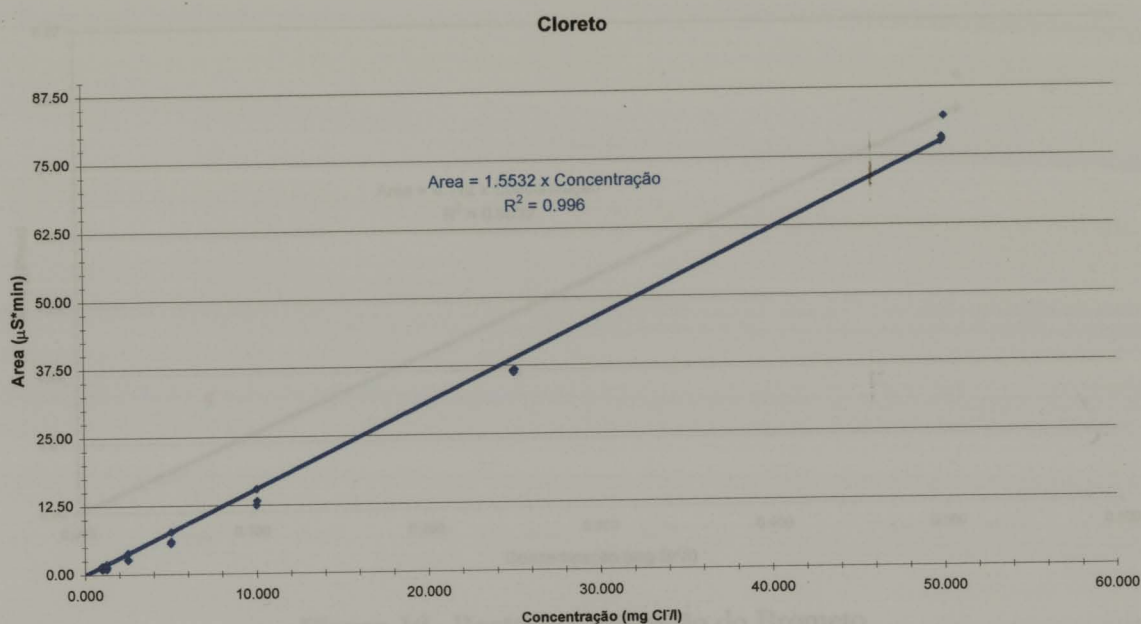
Figura 5 – Recta de Calibração do Fluoreto



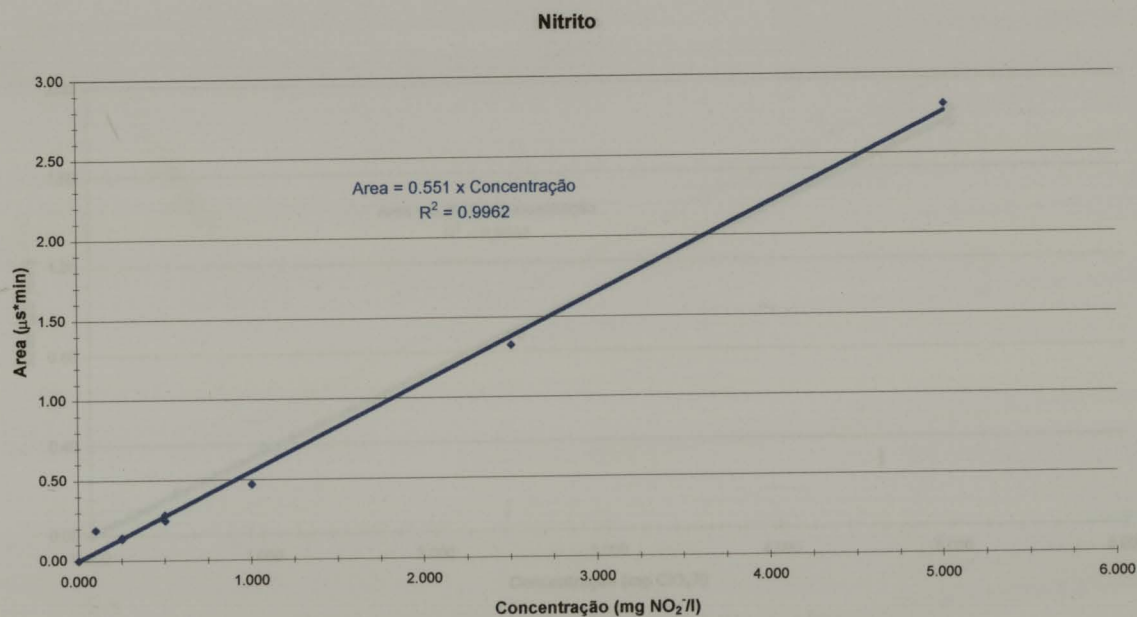
*Figura 6 - Recta de Calibração do Clorito*



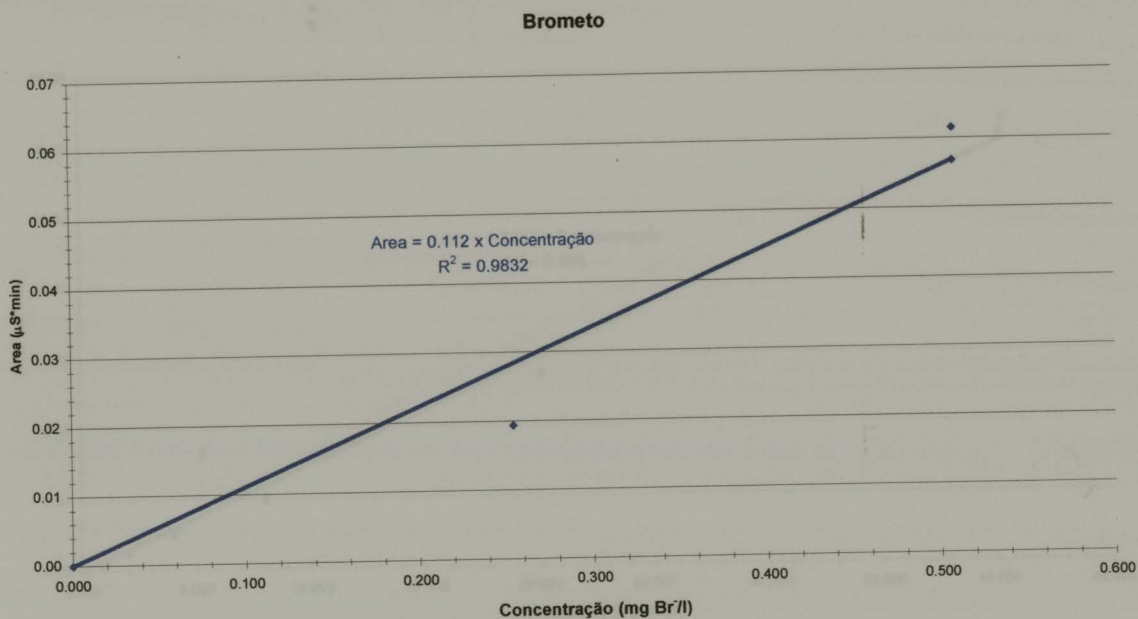
*Figura 7 - Recta de Calibração do Bromato*



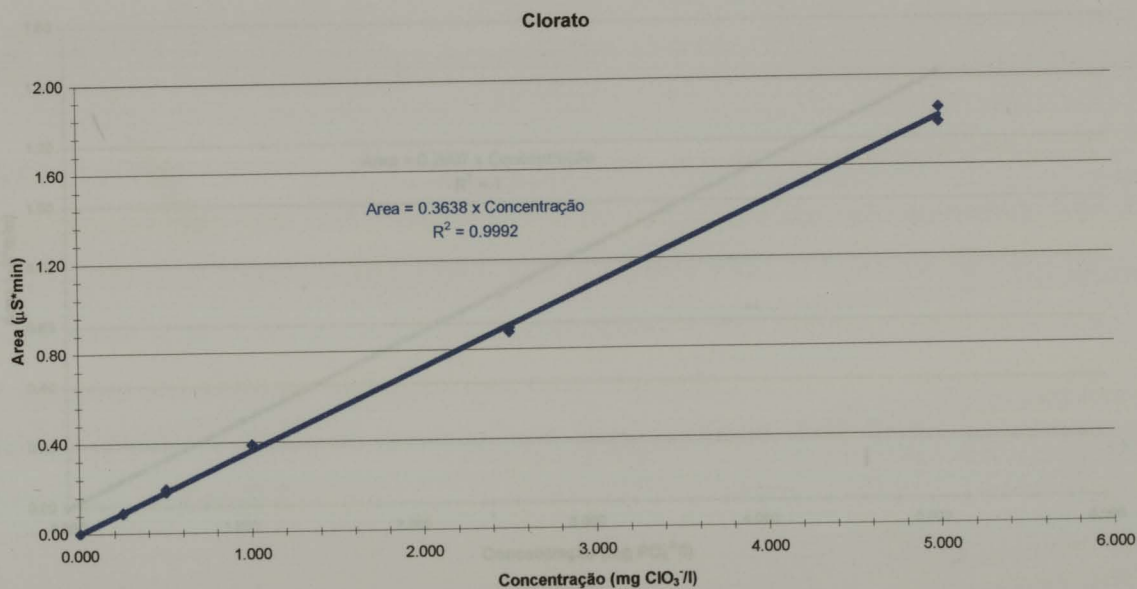
**Figura 8** - Recta de Calibração do Cloreto



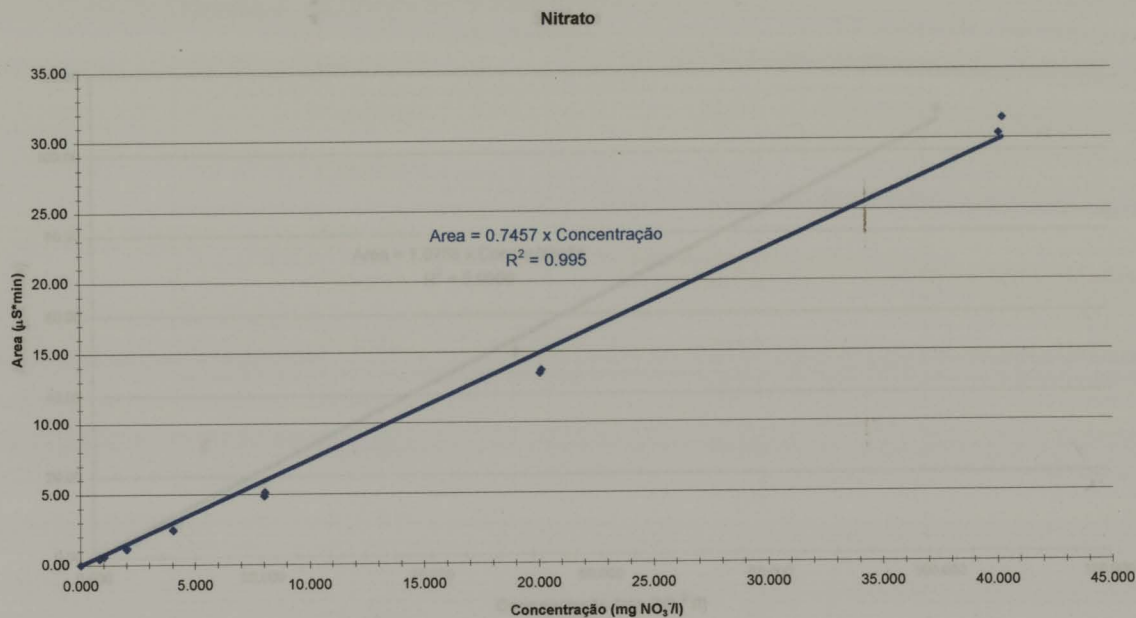
**Figura 9** - Recta de Calibração do Nitrito.



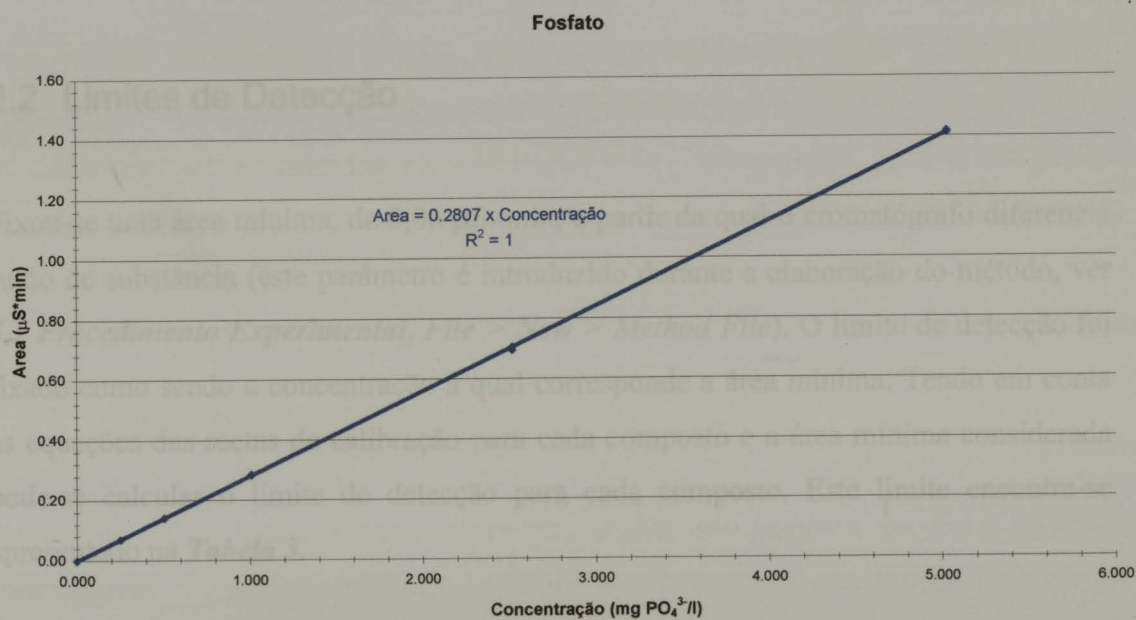
*Figura 10 - Recta de Calibração do Brometo*



*Figura 11 - Recta de Calibração do Clorato*



**Figura 12** - Recta de Calibração do Nitrato



**Figura 13** - Recta de Calibração do Fosfato

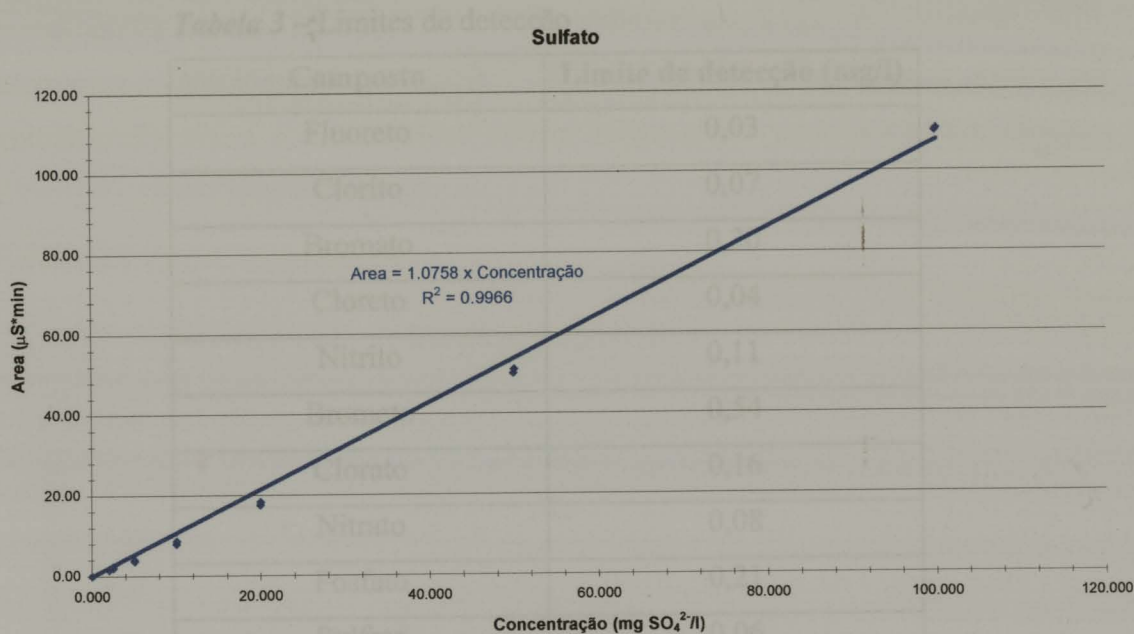


Figura 14 - Recta de Calibração do Sulfato

## 2.2 Limites de Detecção

Fixou-se uma área mínima, de 0,06 µS×min, a partir da qual o cromatógrafo diferencia ruído de substância (este parâmetro é introduzido durante a elaboração do método, ver **5.1 Procedimento Experimental**, File > New > Method File). O limite de detecção foi fixado como sendo a concentração à qual corresponde a área mínima. Tendo em conta as equações das rectas de calibração para cada composto e a área mínima considerada pode-se calcular o limite de detecção para cada composto. Este limite encontra-se apresentado na **Tabela 3**.



**Tabela 3 – Limites de detecção**

<b>Composto</b>	<b>Limite de detecção (mg/l)</b>
Fluoreto	0,03
Clorito	0,07
Bromato	0,30
Cloreto	0,04
Nitrito	0,11
Brometo	0,54
Clorato	0,16
Nitrato	0,08
Fosfato	0,21
Sulfato	0,06

## 2.3 Validações

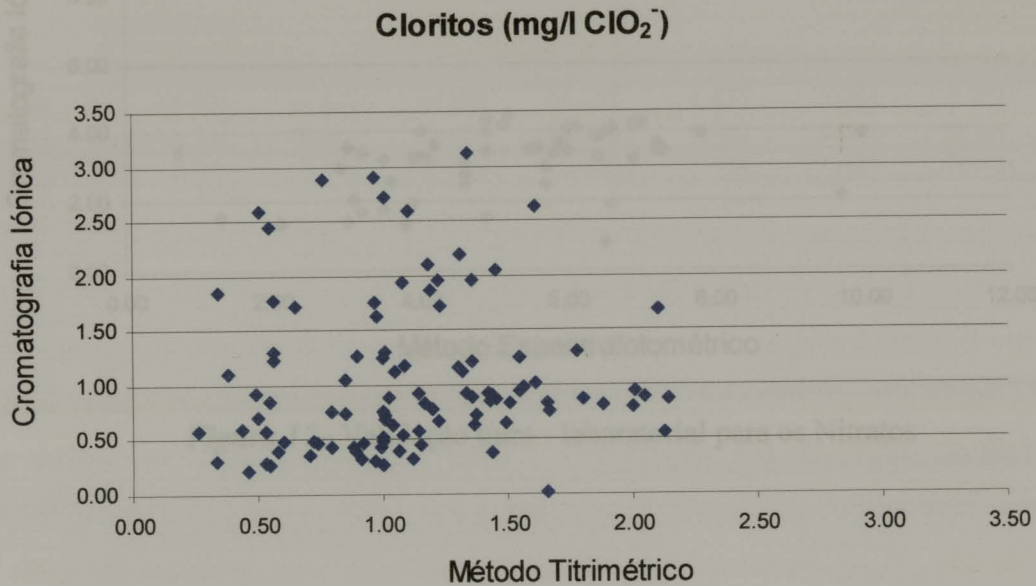
Para validar os resultados obtidos recorreu-se a calibrações intra – laboratoriais, comparando os resultados obtidos por cromatografia com os resultados obtidos no laboratório por outros métodos, e a calibrações inter – laboratoriais, onde se comparam os valores obtidos por cromatografia iónica com os resultados obtidos por laboratórios externos.

### 2.3.1 Calibração Intra-Laboratorial

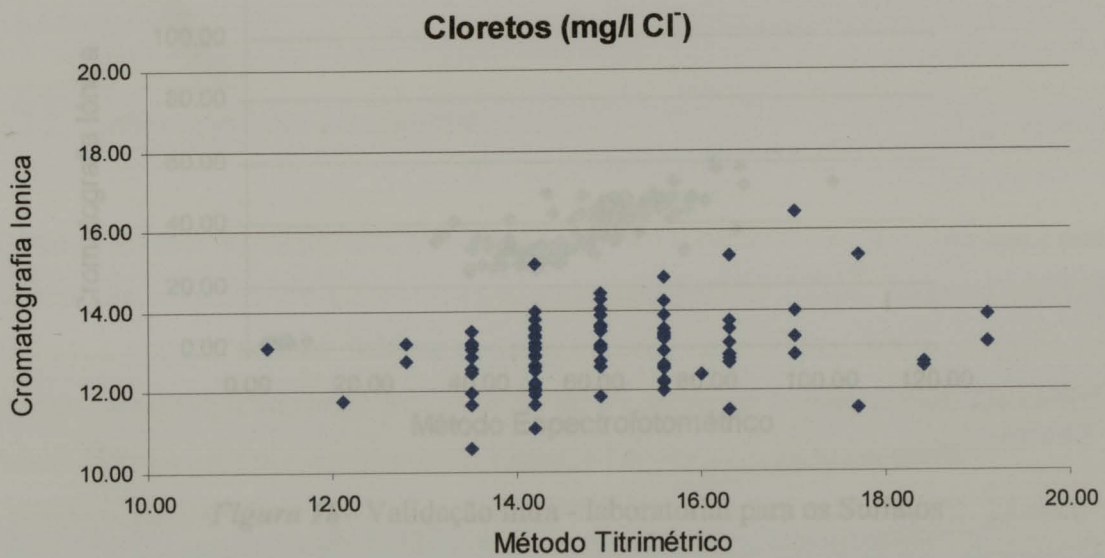
As curvas de calibração para os diferentes aniões não poderam ser todas testadas internamente. Os aniões analisados internamente foram os cloritos, cloretos, nitritos, nitratos, e sulfatos.

Os nitritos, os nitratos e os sulfatos são determinados internamente por espectrometria de absorção molecular, enquanto que os cloretos e os cloritos são determinados internamente por métodos titrimétricos. A concentração dos nitritos determinada internamente foi sempre inferior ao limite de detecção do método (<0,01 mg/l), e por

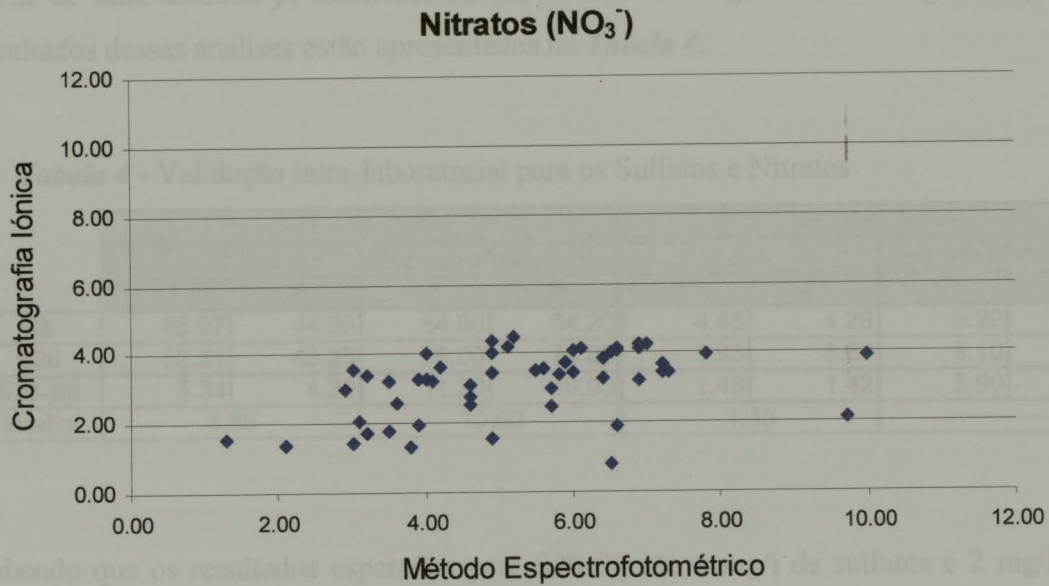
cromatografia iónica foi também sempre inferior ao limite de detecção, 0,11. Representa-se nas *Figuras 15, 16, 17, e 18* a relação entre os resultados obtidos por cromatografia iónica e os resultados obtidos internamente para os cloritos, cloretos, nitratos e sulfatos, respectivamente.



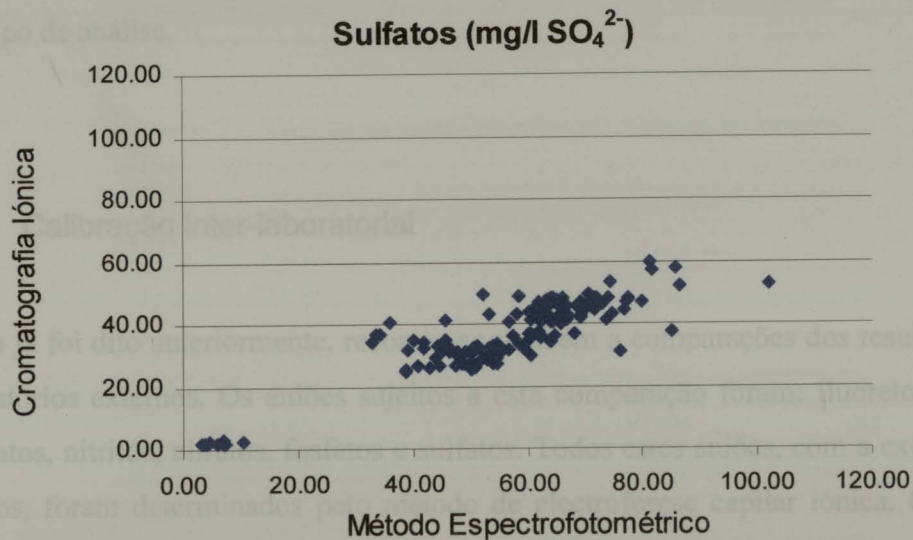
*Figura 15* – Validação intra - laboratorial para os Cloritos



*Figura 16* – Validação intra - laboratorial para os Cloretos



**Figura 17**– Validação intra - laboratorial para os Nitratos



**Figura 18**– Validação intra - laboratorial para os Sulfatos

Para verificar se existia algum tipo de interferência preparou-se duas amostras S20, a partir de uma amostra já existente, S8 ( $S20 = S8 + 5 \text{ mg/l SO}_4 + 2 \text{ mg/l NO}_3$ ). Os resultados dessas análises estão apresentados na **Tabela 4**.

**Tabela 4** - Validação intra-laboratorial para os Sulfatos e Nitratos

	Sulfatos (ppm)				Nitratos (ppm)			
	C.I		Espectrofotometria		C.I		Espectrofotometria	
	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>
<b>S8</b>	46.97	44.89	64.80	64.20	4.45	4.26	5.20	6.90
<b>S20</b>	52.31	49.25	76.00	74.20	5.93	5.67	9.10	7.10
<b>S20-S8</b>	5.34	4.36	11.20	10.00	1.48	1.42	3.90	0.20
<b>Média</b>	4.85		10.60		1.45		-----	

Sabendo que os resultados esperados para S20-S8 são 5 mg/l de sulfatos e 2 mg/l de nitratos, pode-se então afirmar que os resultados obtidos por cromatografia iónica são os que melhor se aproximam destes valores. Em relação aos resultados obtidos por espectrofotometria, o valor obtido para a concentração de sulfatos é duas vezes superior ao resultado esperado, os resultados obtidos para a concentração de nitratos não são coerentes, portanto, não tem significado calcular a média. No entanto, apenas dois resultados são insuficientes para tirar conclusões, logo, seria necessário continuar com este tipo de análise.

### 2.3.2 Calibração Inter-laboratorial

Como já foi dito anteriormente, recorreu-se também a comparações dos resultados com laboratórios externos. Os aniões sujeitos a esta comparação foram: fluoretos, cloritos, bromatos, nitritos, nitratos, fosfatos e sulfatos. Todos estes aniões, com a excepção dos cloritos, foram determinados pelo método de electroforese capilar iónica. Os cloritos foram determinados por cromatografia iónica, tal como no método em causa.

Quando o número de resultados o justifica, são apresentados graficamente. Quando o número de comparações é pequeno optou-se por apresentar os resultados em forma de tabela.

Nas *Tabelas 5, 6, 7, 8 e 9* compararam-se os resultados obtidos para os fluoretos, cloritos, bromatos, nitritos e fosfatos, respectivamente, por cromatografia iónica e por electroforese capilar iónica.

*Tabela 5*– Validação inter-laboratorial para os Fluoretos

Fluoretos (ppm)	
Cromatografia Iónica	Electroforese Capilar Iónica
0.19	<0.0190
0.44	<0.0190
0.46	<0.0190
0.48	<0.0190
0.54	<0.0190
0.27	<0.0190
0.15	<0.0190
0.17	<0.0190

*Tabela 6*– Validação inter-laboratorial para os Cloritos

Cloritos (ppm)	
Cromatografia Iónica Interna	Cromatografia Iónica Externa
0.92	1.0
1.25	<0.1
0.30	<0.1
0.58	0.7
1.77	0.9

*Tabela 7* – Validação inter-laboratorial para os Bromatos

Bromatos (ppm)	
Cromatografia Iónica	Electroforese Capilar Iónica
2,08	<0,01
<0,30	<0,01
<0,30	<0,01
<0,30	<0,01
<0,30	<0,01
3,80	<0,01
<0,30	<0,01
<0,30	<0,01
<0,30	<0,01
<0,30	<0,01
<0,30	<0,01
<0,30	<0,01
<0,30	<0,01
<0,30	<0,01
<0,30	<0,01
3,11	<0,01
<0,30	<0,01

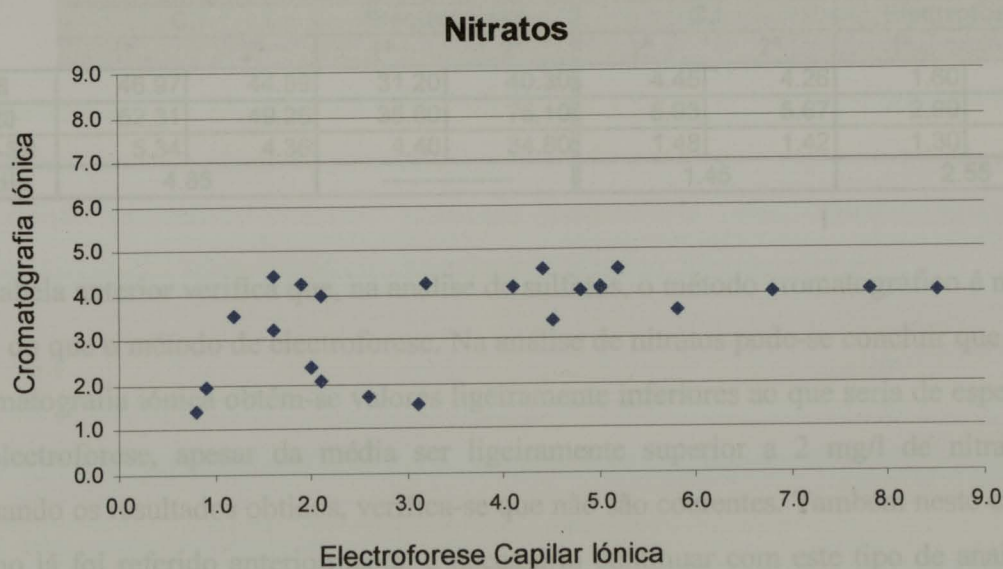
**Tabela 8**– Validação inter-laboratorial para os Nitritos

Nitritos (ppm)	
Cromatografia Iónica	Electroforese Capilar Iónica
<0.11	<0.01
<0.11	<0.01
<0.11	<0.01
<0.11	<0.01
<0.11	<0.01
<0.11	<0.01
<0.11	<0.01
<0.11	<0.01

**Tabela 9** - Validação inter-laboratorial para os Fosfatos

Fosfatos (mg P/l)	
Cromatografia Iónica	Electroforese Capilar Iónica
3.80	3.5

Nas **Figuras 19 e 20** pode-se comparar os resultados obtidos para os nitratos e sulfatos, respectivamente, por cromatografia iónica e por electroforese capilar iónica.



**Figura 19**– Validação inter - laboratorial para os Nitratos

2.4 Amostras Analizadas

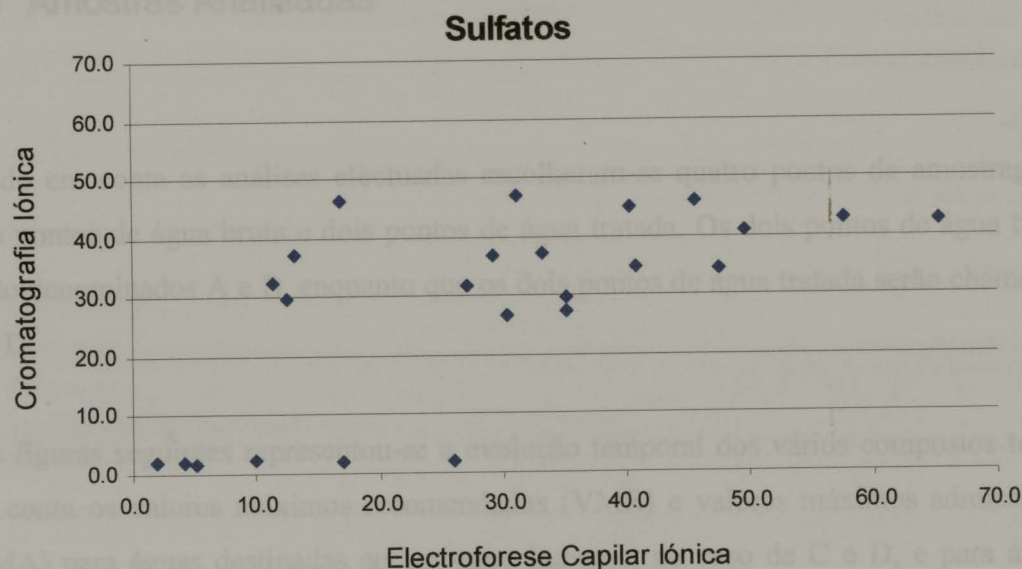


Figura 20 – Validação inter - laboratorial para os Sulfatos

Como já foi referido anteriormente, para verificar se existia algum tipo de interferência prepararam-se duas amostras S20, ( $S20 = S8 + 5 \text{ mg/l SO}_4 + 2 \text{ mg/l NO}_3$ ) a partir de uma amostra já existente, S8. Os resultados dessa análise estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Validação inter - laboratorial para os Sulfatos e Nitratos

	Sulfatos (ppm)				Nitratos (ppm)			
	C.I		Electroforese		C.I		Electroforese	
	1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª
S8	46.97	44.89	31.20	40.30	4.45	4.26	1.60	3.20
S20	52.31	49.25	35.60	75.10	5.93	5.67	2.90	7.00
S20-S8	5.34	4.36	4.40	34.80	1.48	1.42	1.30	3.80
Média	4.85		-----		1.45		2.55	

Pela tabela anterior verifica que, na análise de sulfatos, o método cromatográfico é mais fiável do que o método de electroforese. Na análise de nitratos pode-se concluir que por a cromatografia iónica obtém-se valores ligeiramente inferiores ao que seria de esperar; por electroforese, apesar da média ser ligeiramente superior a 2 mg/l de nitratos, analisando os resultados obtidos, verifica-se que não são coerentes. Também neste caso, e como já foi referido anteriormente, é necessário continuar com este tipo de análise, pois dois resultados são insuficientes para tirar conclusões.

## 2.4 Amostras Analisadas

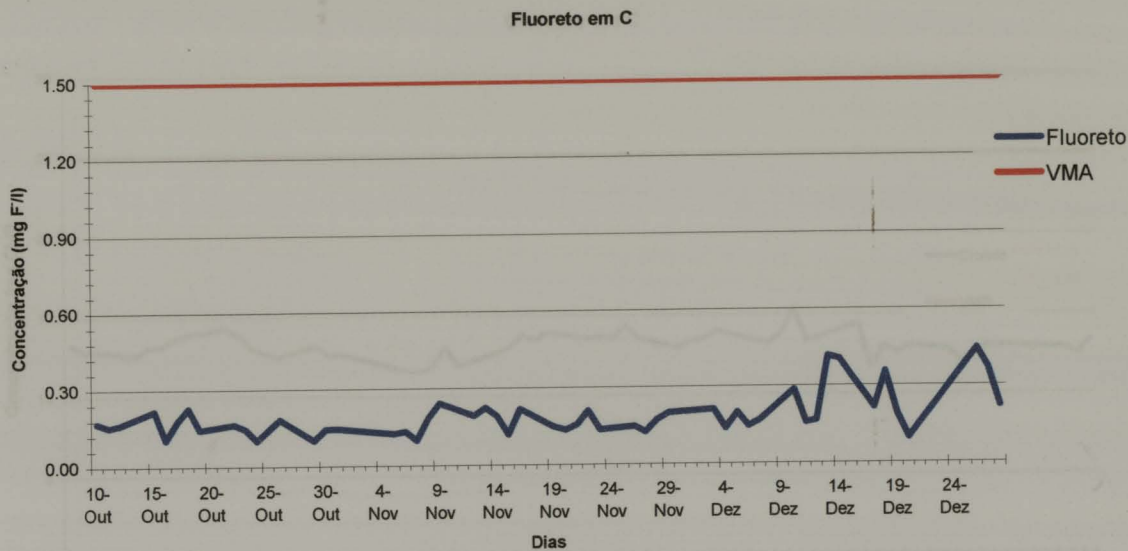
Tendo em conta as análises efectuadas escolheram-se quatro pontos de amostragem: dois pontos de água bruta e dois pontos de água tratada. Os dois pontos de água bruta serão denominados A e B, enquanto que os dois pontos de água tratada serão chamados C e D.

Nas figuras seguintes representou-se a evolução temporal dos vários compostos tendo em conta os valores máximos recomendados (VMR) e valores máximos admissíveis (VMA) para águas destinadas ao consumo humano, no caso de C e D, e para águas destinadas à produção de água para consumo humano com tratamento do tipo A2, no caso de A e B, quando existentes, constantes no decreto-lei nº236/98.

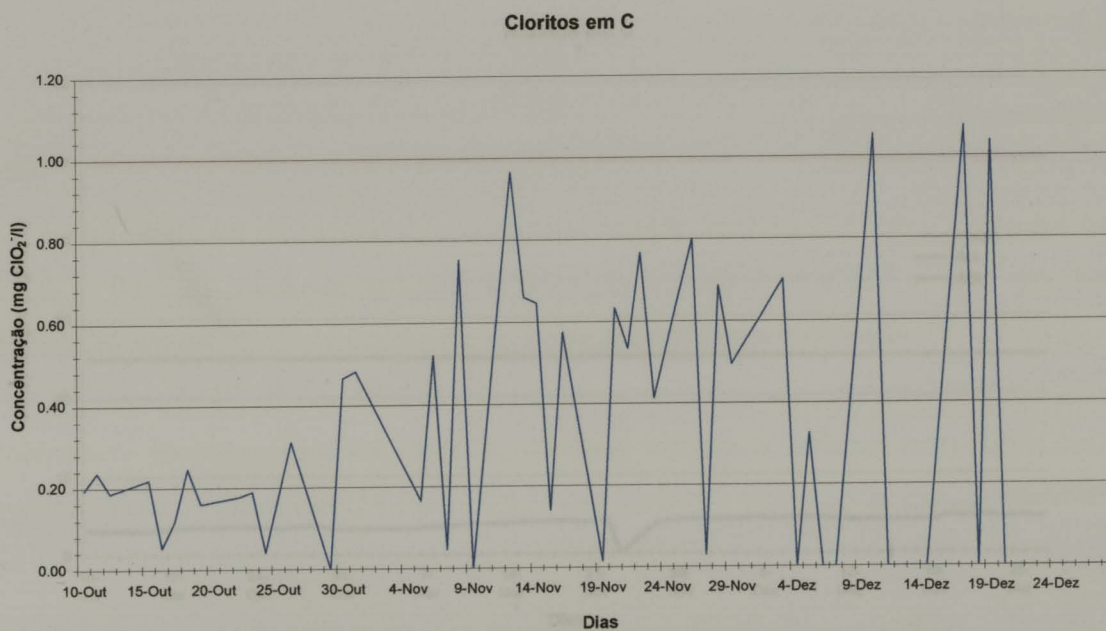
A concentração de nitritos, brometos, cloratos e fosfatos ao longo do tempo, em C, foi sempre inferior ao limite de detecção do método. Por este motivo, optou-se por não se fazer a representação gráfica. No caso dos bromatos optou-se, também, por não fazer a representação gráfica uma vez que apenas três amostras excedem o limite de detecção por cromatografia iónica, mas quando as mesmas amostras foram analisadas por um laboratório externo os valores obtidos foram abaixo do limite de detecção.

Nas **Figuras 21, 22, 23, 24, e 25** está representada a evolução temporal dos seguintes compostos: fluoretos, cloritos, cloretos, nitratos e sulfatos, respectivamente, assim como os valores respectivos valores máximos admissíveis e/ou valores máximos recomendados para águas destinadas ao consumo humano, quando existam.

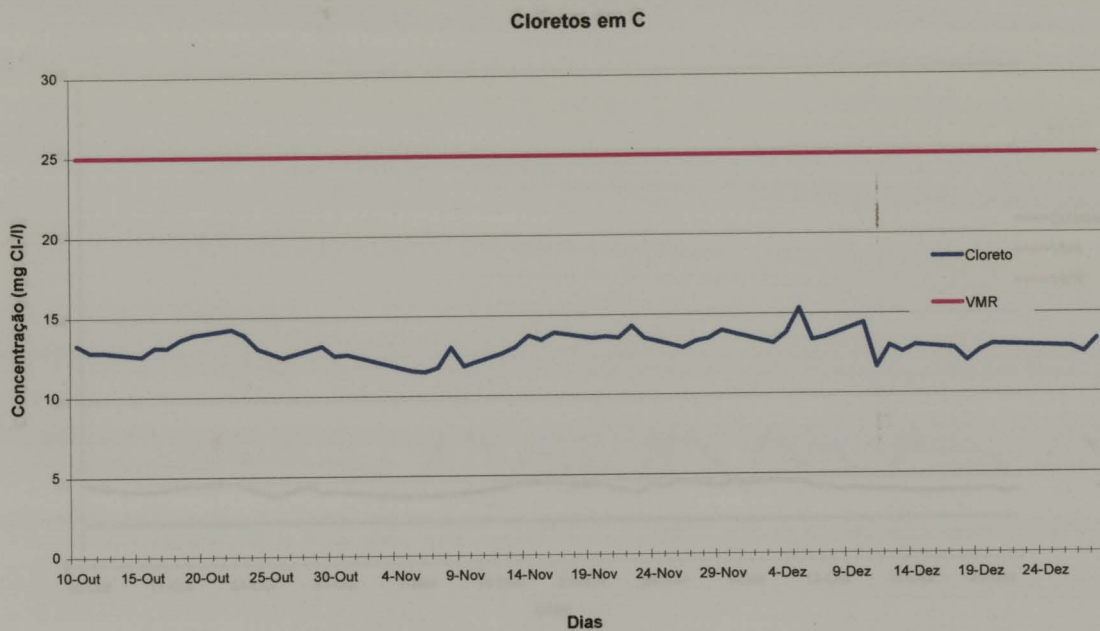




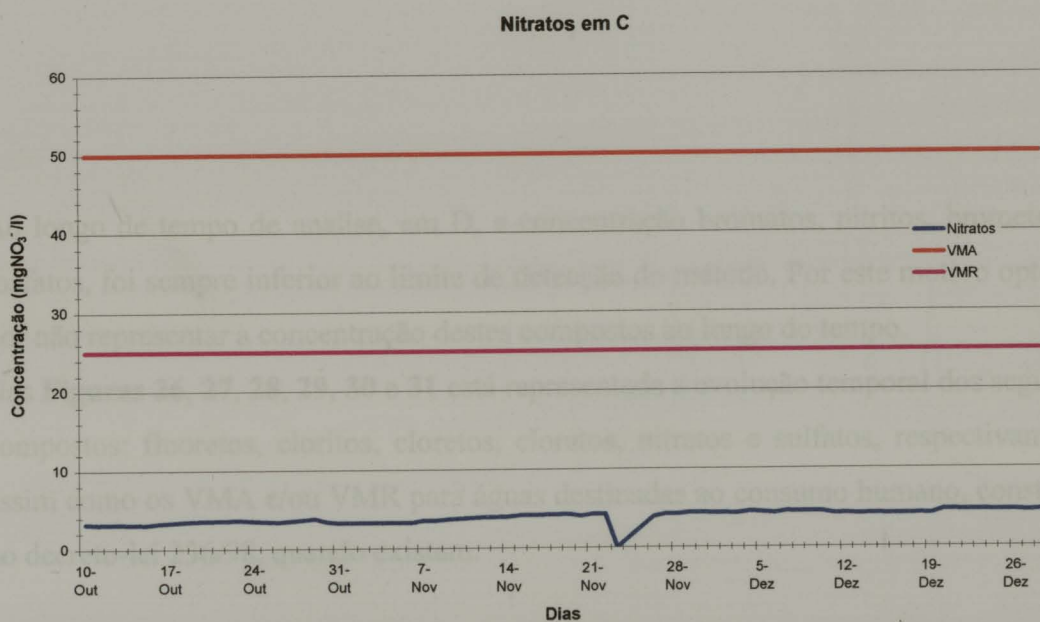
**Figura 21** – Evolução temporal da concentração de Fluoretos em C.



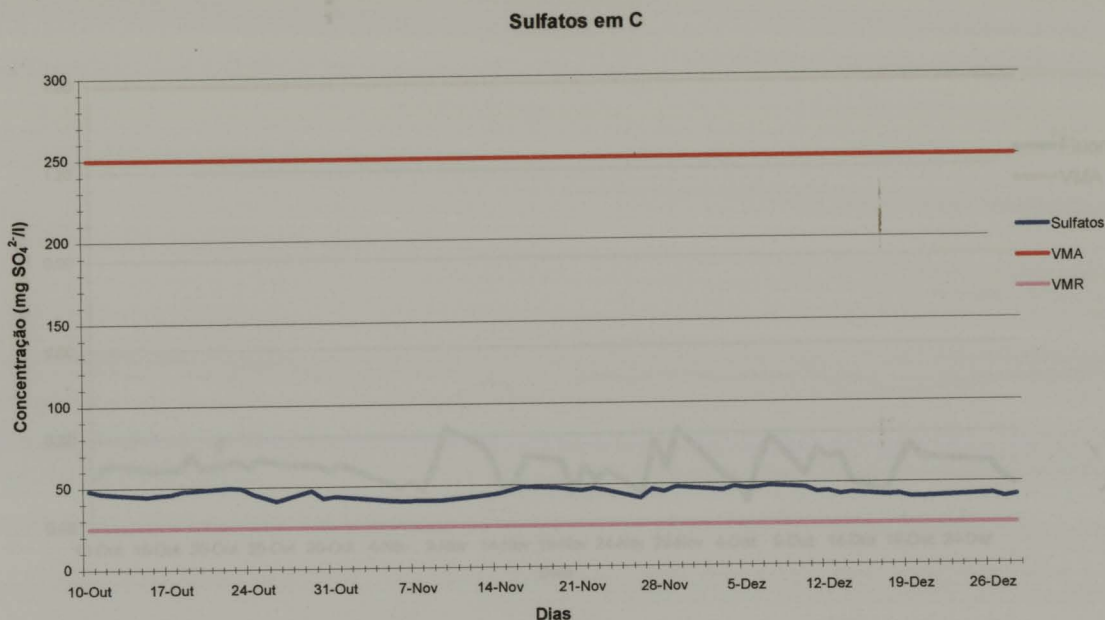
**Figura 22** - Evolução temporal da concentração de Cloritos em C



**Figura 23** - Evolução temporal da concentração de Cloretos em C.



**Figura 24** - Evolução temporal da concentração de Nitratos em C

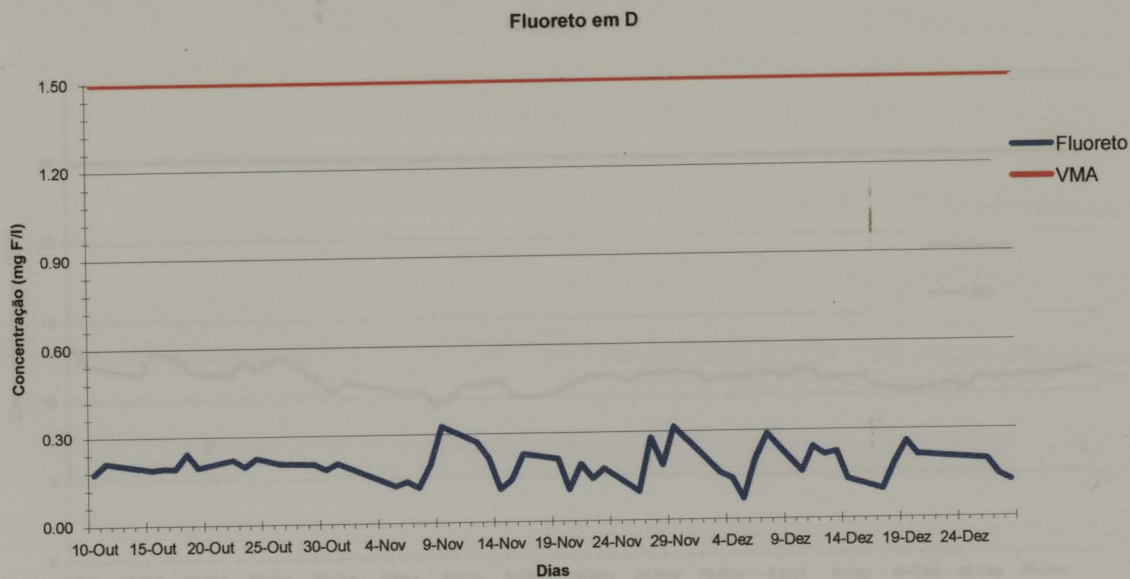


*Figura 25 - Evolução temporal da concentração de Sulfatos em C.*

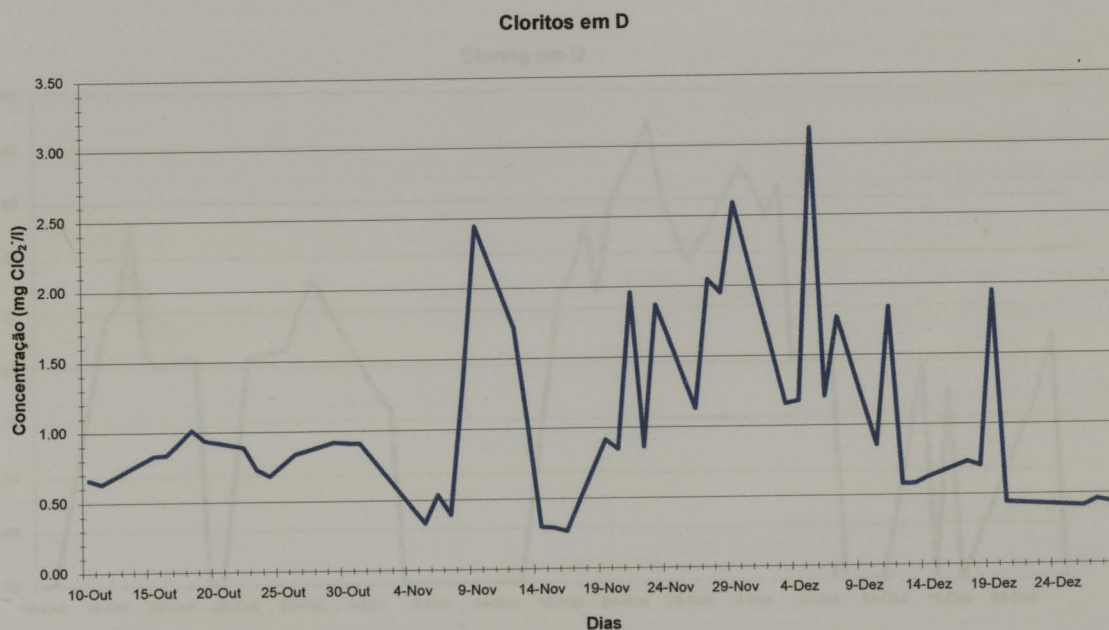
Ao longo de tempo de análise, em D, a concentração bromatos, nitritos, brometos ou fosfatos, foi sempre inferior ao limite de detecção do método. Por este motivo optou-se por não representar a concentração destes compostos ao longo do tempo.

Nas **Figuras 26, 27, 28, 29, 30 e 31** está representada a evolução temporal dos seguintes compostos: fluoretos, cloritos, cloretos, cloratos, nitratos e sulfatos, respectivamente, assim como os VMA e/ou VMR para águas destinadas ao consumo humano, constantes no decreto-lei 236/98, quando existam.

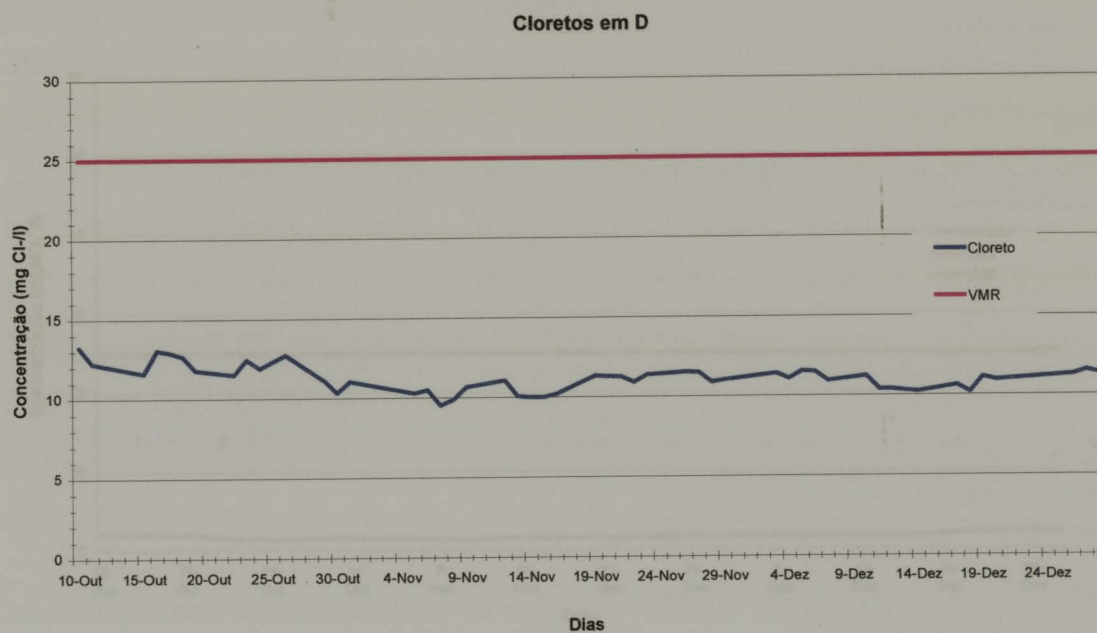
*Figura 27 - Evolução temporal da concentração de Cloritos em D*



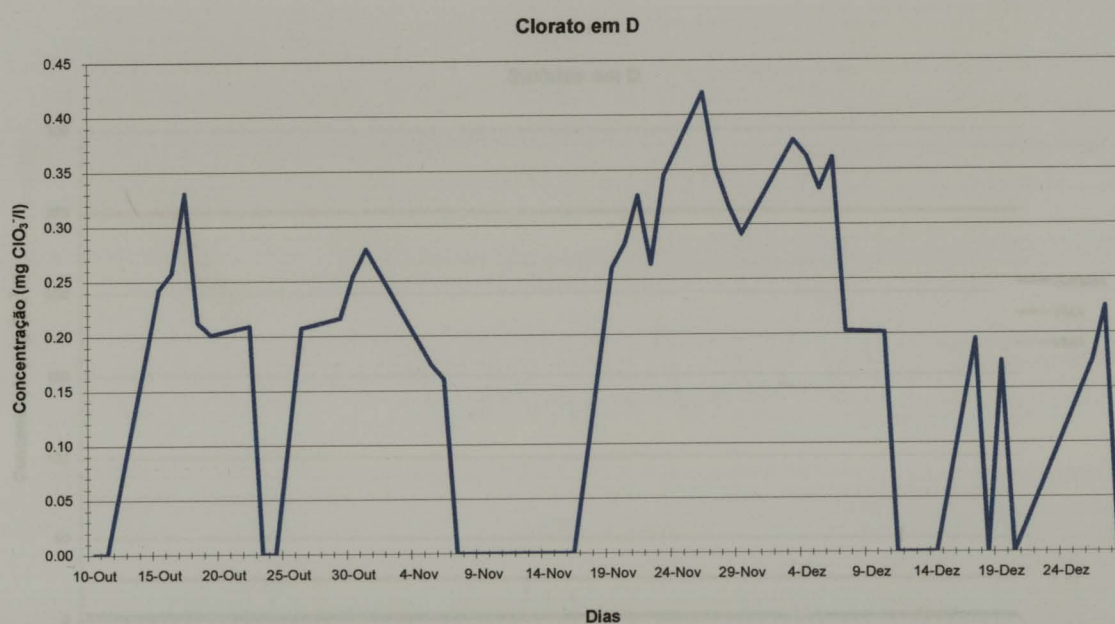
**Figura 26-** Evolução temporal da concentração de Fluoretos em D



**Figura 27 -** Evolução temporal da concentração de Cloritos em D

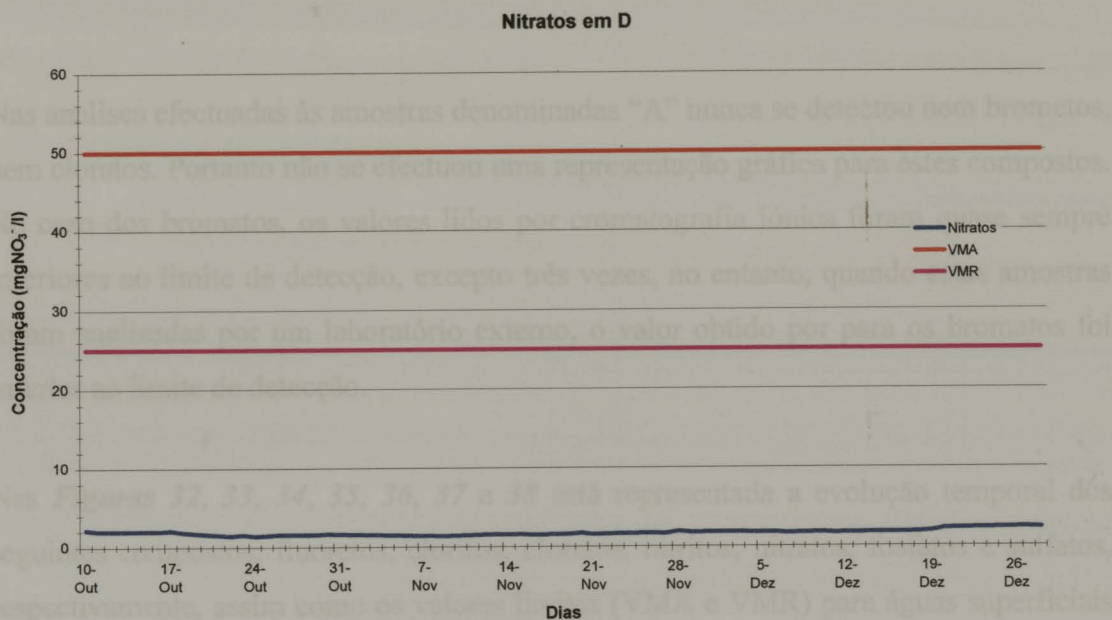


**Figura 28-** Evolução temporal da concentração de Cloretos em D

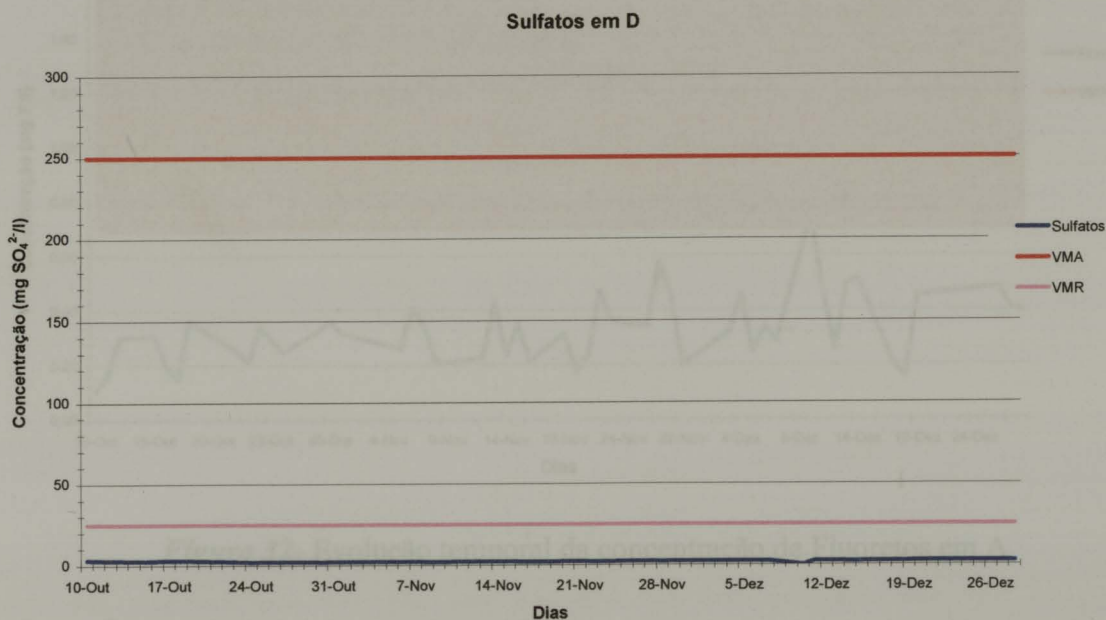


**Figura 29 -** Evolução temporal da concentração de Cloratos em D

*Figura 31 - Evolução temporal da concentração de Sulfatos em D*



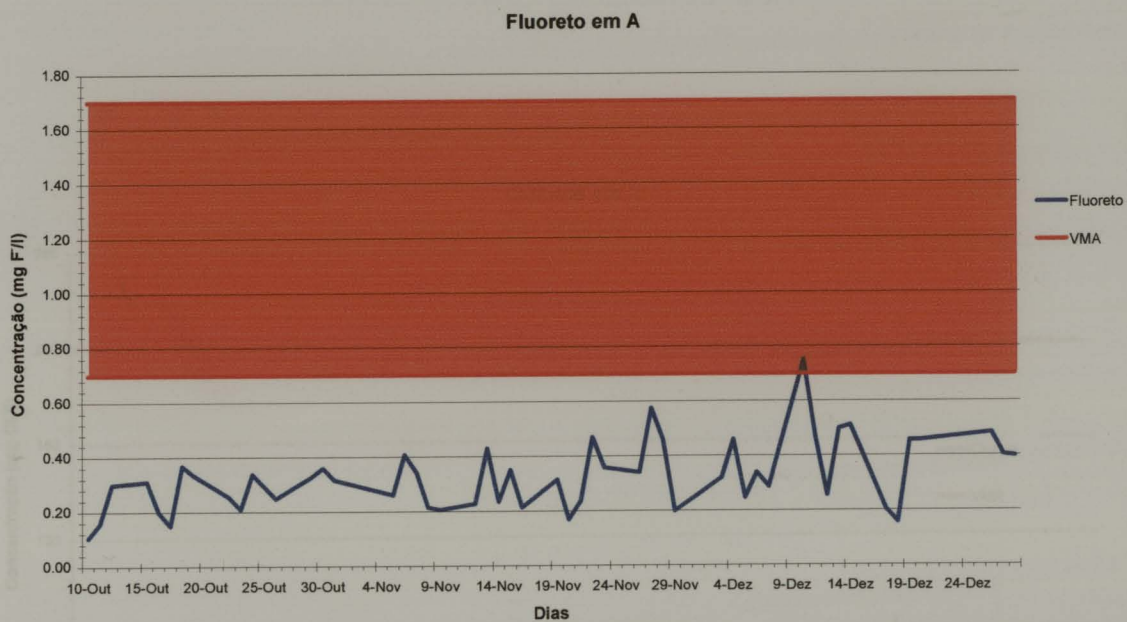
**Figura 30-** Evolução temporal da concentração de Nitratos em D



**Figura 31-** Evolução temporal da concentração de Sulfatos em D

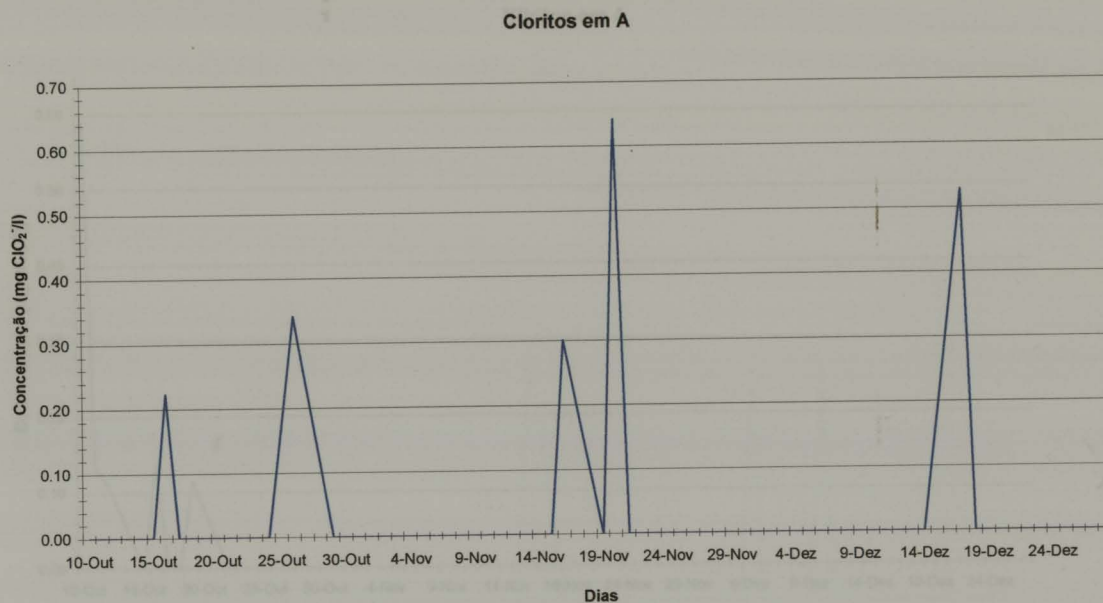
Nas análises efectuadas às amostras denominadas “A” nunca se detectou nem brometos, nem cloratos. Portanto não se efectuou uma representação gráfica para estes compostos. No caso dos bromatos, os valores lidos por cromatografia iónica foram quase sempre inferiores ao limite de detecção, excepto três vezes, no entanto, quando estas amostras foram analisadas por um laboratório externo, o valor obtido por para os bromatos foi inferior ao limite de detecção.

Nas **Figuras 32, 33, 34, 35, 36, 37 e 38** está representada a evolução temporal dos seguintes compostos: fluoretos, cloritos, cloretos, nitritos, nitratos, fosfatos e sulfatos, respectivamente, assim como os valores limites (VMA e VMR) para águas superficiais destinadas à produção de água para consumo humano (classe A2).



**Figura 32-** Evolução temporal da concentração de Fluoretos em A

*Figura 34- Evolução temporal da concentração de Cloritos em A*

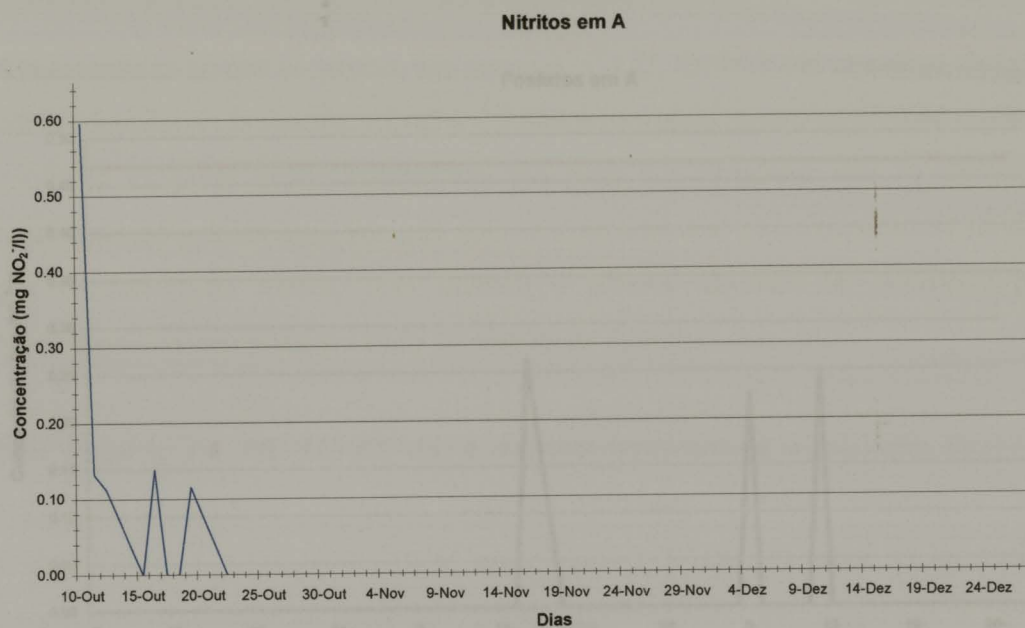


**Figura 33-** Evolução temporal da concentração de Cloritos em A

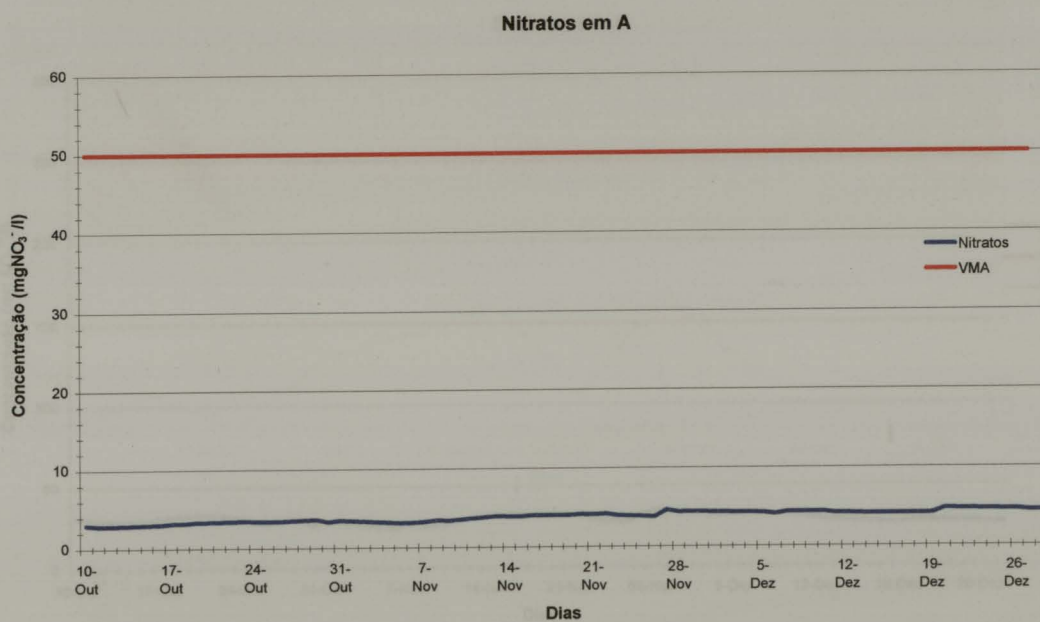


**Figura 34-** Evolução temporal da concentração de Cloretos em A

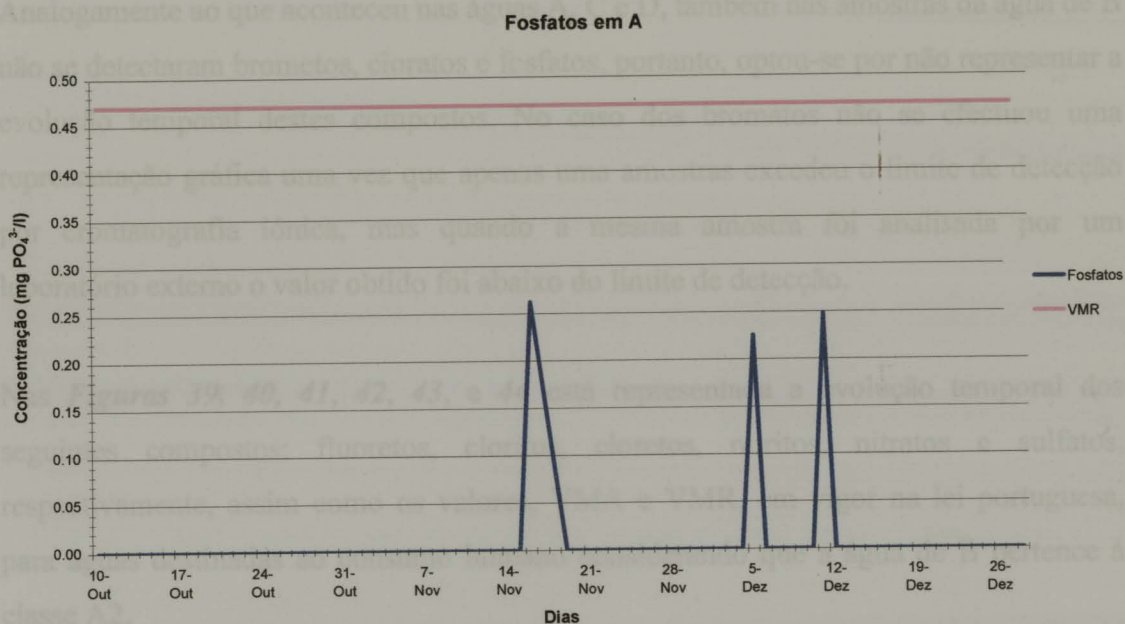




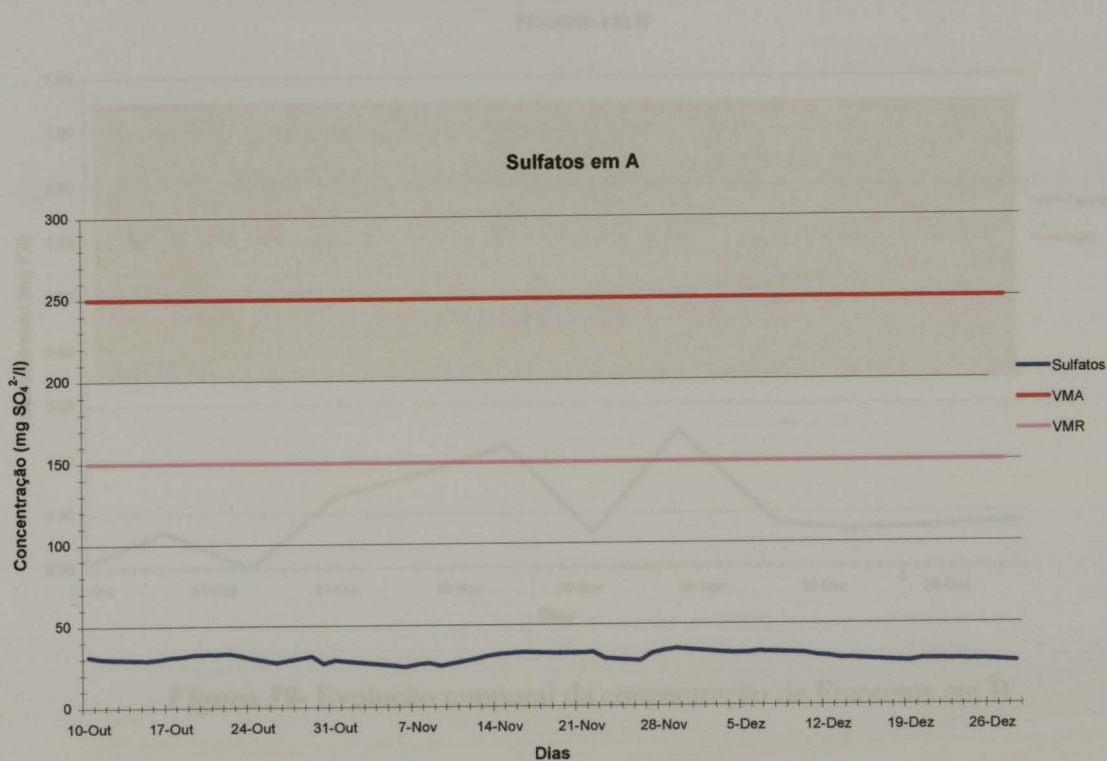
**Figura 35-** Evolução temporal da concentração de Nitritos em A.



**Figura 36-** Evolução temporal da concentração de Nitratos em A



**Figura 37-** Evolução temporal da concentração de Fosfatos em A



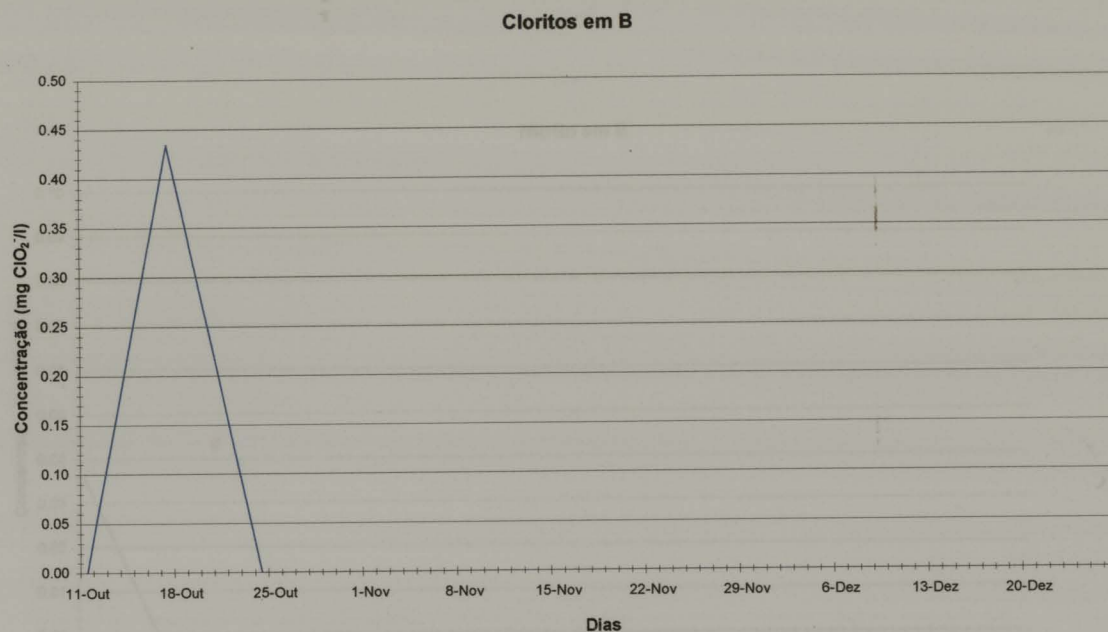
**Figura 38-** Evolução temporal da concentração de Sulfatos em A

Analogamente ao que aconteceu nas águas A, C e D, também nas amostras da água de B não se detectaram brometos, cloratos e fosfatos, portanto, optou-se por não representar a evolução temporal destes compostos. No caso dos bromatos não se efectuou uma representação gráfica uma vez que apenas uma amostras excedeu o limite de detecção por cromatografia iónica, mas quando a mesma amostra foi analisada por um laboratório externo o valor obtido foi abaixo do limite de detecção.

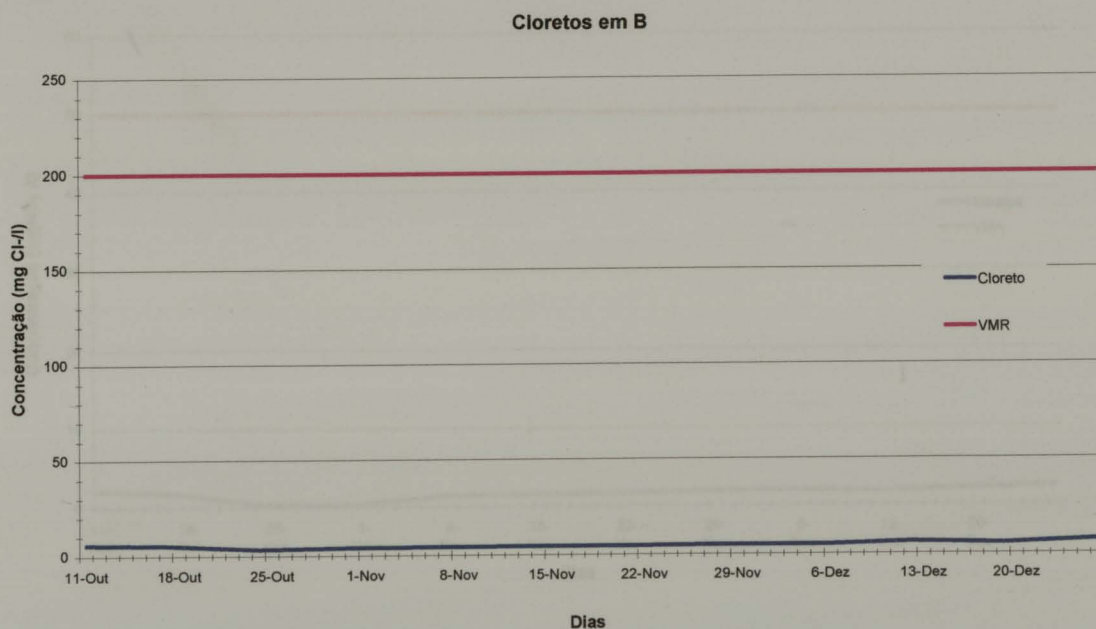
Nas *Figuras 39, 40, 41, 42, 43, e 44* está representada a evolução temporal dos seguintes compostos: fluoretos, cloritos, cloretos, nitritos, nitratos e sulfatos, respectivamente, assim como os valores, VMA e VMR, em vigor na lei portuguesa, para águas destinadas ao consumo humano considerando que a água de B pertence à classe A2.



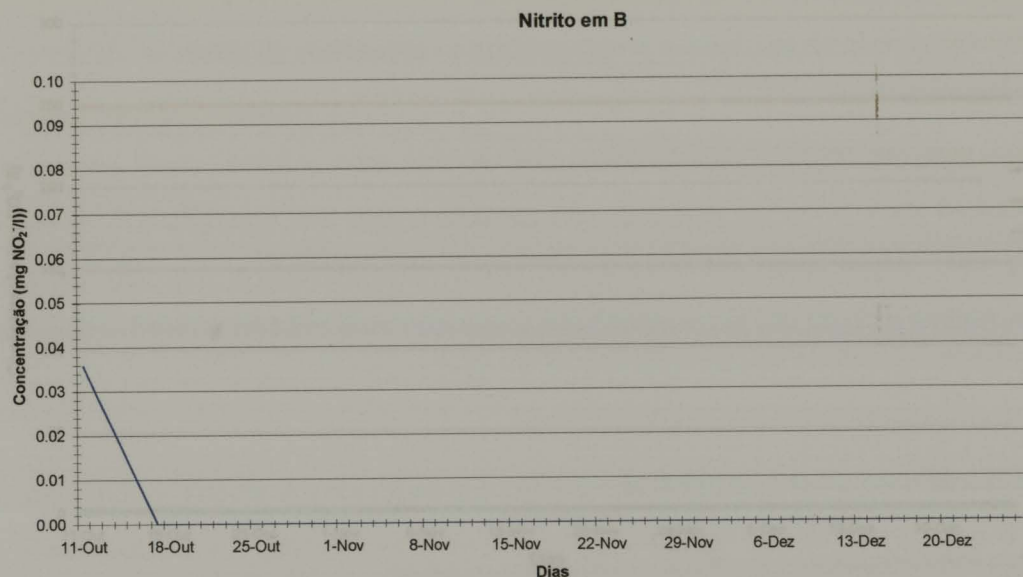
**Figura 39-** Evolução temporal da concentração de Fluoretos em B



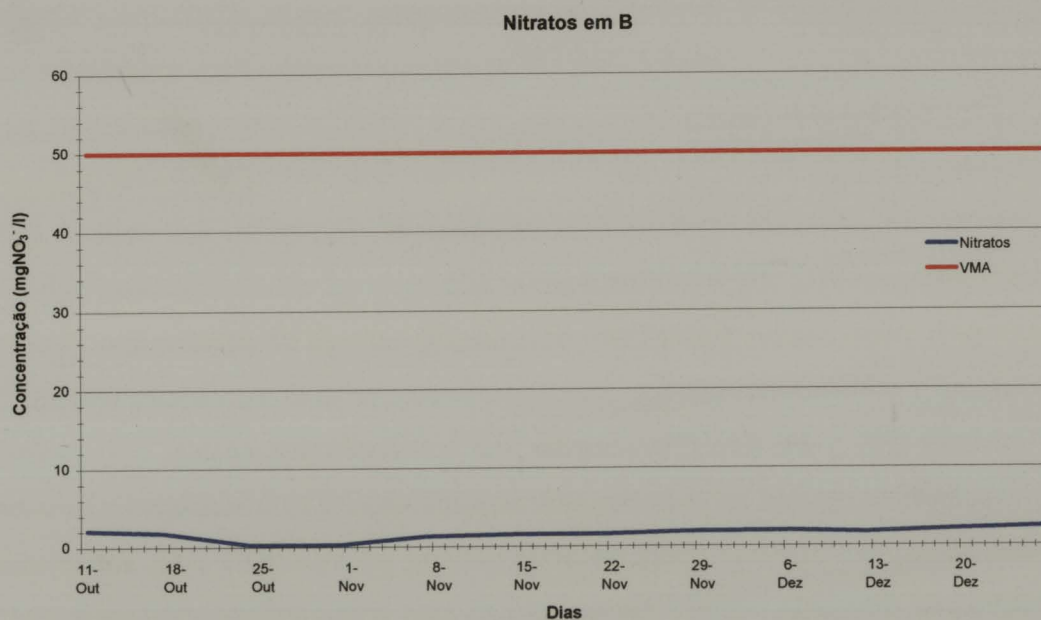
**Figura 40-** Evolução temporal da concentração de Cloritos em B



**Figura 41 -** Evolução temporal da concentração de Cloretos em B

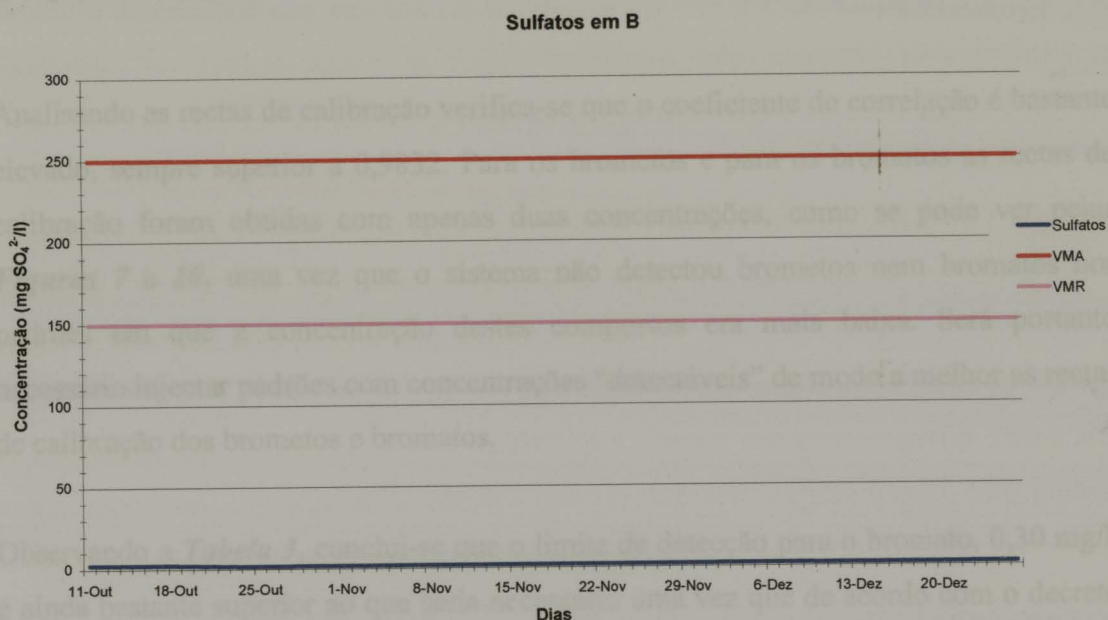


**Figura 42-** Evolução temporal da concentração de Nitritos em B



**Figura 43-** Evolução temporal da concentração de Nitratos em B

### 3 Conclusões



**Figura 44-** Evolução temporal da concentração de Sulfatos em B

### 3 Conclusões

Analisando as rectas de calibração verifica-se que o coeficiente de correlação é bastante elevado, sempre superior a 0,9832. Para os brometos e para os bromatos as rectas de calibração foram obtidas com apenas duas concentrações, como se pode ver pelas *Figuras 7 e 10*, uma vez que o sistema não detectou brometos nem bromatos nos padrões em que a concentração destes compostos era mais baixa. Será portanto necessário injectar padrões com concentrações “detectáveis” de modo a melhorar as rectas de calibração dos brometos e bromatos.

Observando a *Tabela 3*, conclui-se que o limite de detecção para o bromato, 0,30 mg/l, é ainda bastante superior ao que seria necessário uma vez que de acordo com o decreto lei 243/01, a concentração de bromatos, entre 2003 e 2008, não deve exceder 0,025 mg/l e, a partir de 2008, a concentração máxima será 0,01mg/l. Uma solução poderia ser diminuir a área mínima, fixada em 0,06  $\mu\text{S}\times\text{min}$ , para ver se o aparelho consegue detectar áreas mais baixas logo concentrações mais baixas. Outra alternativa seria aumentar o volume do loop para 200  $\mu\text{l}$ . Aumentando o volume do loop, o volume injectado será maior, logo o sinal recebido pelo detector de condutividade será maior, conseguindo-se assim detectar concentrações mais baixas.

Para os restantes aniões os limites de detecção são suficientemente baixos.

Pela análise das calibrações intra-laboratoriais pode-se constatar que os resultados obtidos internamente são bastante diferentes dos obtidos por cromatografia iónica. No caso da concentração de cloritos (*Figura 15*), esta assume valores muito dispersos. Não é possível estabelecer uma relação entre os dois métodos (titrimétrico e cromatografia iónica). Em relação aos cloretos e aos nitratos, (*Figuras 16 e 17*), também não é possível estabelecer uma relação entre os dois métodos, no entanto os resultados já não apresentam uma dispersão tão grande, podendo ainda constatar-se que os resultados obtidos por espectrofotometria para os nitratos são sempre superiores aos obtidos por cromatografia. Os resultados obtidos para os sulfatos (*Figura 18*), apresentam uma certa linearidade, no entanto, os valores obtidos por espectrometria de absorção molecular são também, normalmente superiores aos obtidos por cromatografia iónica. Da *Tabela 4*, podemos concluir que os resultados obtidos por espectrofotometria estão

ligeiramente elevados para os sulfatos e em relação aos nitratos nada se pode concluir devido à disparidade dos valores. Os resultados obtidos por cromatografia iónica são aceitáveis. No entanto, como só foram analisadas duas amostras seria importante continuar com este tipo de análise para se poder concluir com mais segurança.

Analisando o limite de detecção para os nitritos por cromatografia iónica, 0,11 mg/l e o limite de detecção por espectrofotometria, 0,01 mg/l, conclui-se que é necessário fazer baixar o limite de detecção por cromatografia iónica.

Observando agora as calibrações inter-laboratoriais e analisando os valores da **Tabela 5**, verifica-se que as concentrações de fluoretos obtidas por cromatografia iónica são muito superiores aos resultados obtidos por electroforese capilar iónica. Isto poderá acontecer devido ao fluoreto ser o primeiro pico a sair e daí o erro associado à medição da sua área (e consequentemente concentração) ser maior. Comparando os valores obtidos para a concentração de cloritos (**Tabela 6**) verifica-se que estes por vezes são próximos mas por vezes também diferem muito. Examinando a **Tabela 7**, pode-se concluir de imediato que o limite de detecção de bromatos por cromatografia iónica terá de ser reduzido. Aparecem, no entanto, três valores de concentração de bromatos bastante mais elevados do que o habitual. Estes resultados poderão corresponder a outra substância qualquer com um tempo de retenção igual ao dos bromatos, uma vez que, em laboratorios externos não se detectaram bromatos. Analisando a **Tabela 8**, verifica-se que é necessário diminuir o limite de detecção dos nitritos por cromatografia iónica. No caso dos fosfatos (**Tabela 9**) o número de resultados é muito pequeno para se tirar algum tipo de conclusão. Pela **Figura 19** e pela **Figura 20** pode-se comparar a concentração de nitrato e sulfato, respectivamente, obtida por cromatografia iónica e por electroforese capilar iónica. Os valores obtidos por estes dois métodos são bastante diferentes. Por esse motivo, realizaram-se dois ensaios apresentados na **Tabela 10** onde a amostra S8 foi contaminada com 5mg/l de sulfato e 2 mg/l de nitrato. O método que mais se aproximou destas concentrações foi o de cromatografia iónica. Para se tirar conclusões mais seguras seria aconselhável continuar com a contaminação de amostras e posterior análise em diferentes laboratórios.

Comparando os resultados obtidos entre as amostras C e D constata-se que o valor de cloritos detectado em C, no máximo cerca de 1,20 mg/l, é bastante inferior ao detectado em D, com um máximo de cerca de 3,50 mg/l.



Comparando as duas águas, A e B, constata-se que em nenhuma delas foram detectados brometos nem cloratos. Os fosfatos também não foram detectados nas amostras de A. Os nitritos foram também detectados poucas vezes, três vezes nas amostras de A e uma vez em B. Os restantes aniões detectados nas duas amostras, C e D, foram fluoretos, cloritos, cloretos, nitratos e fosfatos.

## 4 Bibliografia

- 1 – Joyce, R. J.; Dhillon, H. S. J. *Chromatogr. A*; 1994; 671, 165.
- 2 – Wagner, H. P. ; Pepich, B. V. ; Hautman, D. P. ; Munch, D. J. J. *Chromatogr. A*; 1999; 850, 119.
- 3 – Kruithof, J. C. ; Meijeeres, R. T. *Water Supply* 1995, 13, 117.
- 4 - [www.epa.gov](http://www.epa.gov) , Dezembro 2001
- 5 – *Guidelines for drinking – water quality*, WHO, 2ª Edição, Geneva, 1996; 231-237; 351-355; 313-323
- 6 – Greenberg, A.; Clesceri, L. S.; Eaton A D.; *Standard Methods For Examination of Water and Wastewater*, 20 Edição, 1998, APHA, AWWA, WEF

## 5 Apêndices

## 5.1 Procedimento Experimental

### 1. Discussão Geral

#### 1.1 Princípios

Uma pequena porção de amostra previamente filtrada, com partículas inferiores a 0,2  $\mu\text{m}$ , homogênea e aquosa é injectada no cromatografo iónico. A amostra é arrastada com o eluente para o sistema cromatográfico. Os aniões são separados com base na afinidade que têm com os centros activos da coluna. Após separados os aniões passam através de um supressor onde a condutividade do eluente é reduzida a valores baixos e a condutividade dos aniões aumenta devido à conversão na sua forma ácida. As concentrações são medidas com ajuda de um detector de condutividade e de um sistema computacional.

### 2. Reagentes

- a) **Água Tratada:** Água ultra-pura com resistência específica de cerca de 17 Mohm-cm filtrada através de um filtro 0,2  $\mu\text{m}$  ;
- b) **Eluente Concentrado:** Carbonato de Sódio 0,5 M, dissolva 26,49g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na água tratada e dilua para 500 ml;
- c) **Eluente:** Carbonato de Sódio 9 mM, pipete 18,0 ml de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5 M para um balão volumétrico de 1L e perfaça o volume com água tratada;
- d) **Fluoreto 10 000ppm:** Dissolva 2,210 de NaF em 100 ml de água tratada;
- e) **Clorito 1 000ppm:** Dissolva 0,1676 de  $\text{NaClO}_2$  em 100 ml de água tratada;
- f) **Bromato 1 000ppm:** Dissolva 0,1180 de  $\text{NaBrO}_3$  em 100 ml de água tratada;
- g) **Cloreto 10 000ppm:** Dissolva 3,2980g de NaCl em 200 ml de água tratada;

- h) **Nitrito 1 000ppm:** Dissolva 1,4997 de  $\text{NaNO}_2$  em 100 ml de água tratada;
- i) **Brometo 1 000ppm:** Dissolva 0,1288g de  $\text{NaBr}$  em 100 ml de água tratada;
- j) **Clorato 10 000ppm:** Dissolva 1,2750g de  $\text{NaClO}_3$  em 100 ml de água tratada;
- k) **Nitrato 10 000ppm:** Dissolva 1,3708g de  $\text{NaNO}_3$  em 100 ml de água tratada;
- l) **Fosfato 10 000ppm:** Dissolva 1,4330g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em 100 ml de água tratada;
- m) **Sulfato 10 000ppm:** Dissolva 3,6280g de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  em 200 ml de água tratada;

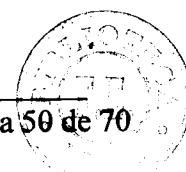
**Nota: Estabilidade dos Padrões:** A solução padrão de clorito tem uma validade de cerca de duas semanas quando armazenada num local abrigado da luz e a  $4^\circ\text{C}$ ; As soluções padrões de nitrito e fosfato armazenadas a  $4^\circ\text{C}$  duram cerca de um mês; Os restantes aniões são estáveis cerca de 6 meses, sendo também necessário conserva-los a  $4^\circ\text{C}$ .

### 1 Preparação de uma solução padrão mista concentrada

Inicialmente para calibrar o cromatografo iónico e posteriormente para verificar a calibração é necessário preparar uma série de padrões mistos. Esses padrões são preparados por diluições a partir de um padrão misto concentrado que por sua vez é preparado a partir das soluções padrões preparadas anteriormente, como indicado anteriormente.

Para um balão de 500 ml medir:

- 4 ml de  $[\text{F}^-]$  10 000 ppm;
- 50 ml de  $[\text{ClO}_2^-]$  1 000 ppm;



- 10 ml de  $[\text{BrO}_3^-]$  1 000 ppm;
- 100 ml de  $[\text{Cl}^-]$  10 000 ppm;
- 10 ml de  $[\text{NO}_2^-]$  1 000 ppm;
- 10 ml de  $[\text{Br}^-]$  1 000 ppm;
- 10 ml de  $[\text{ClO}_3^-]$  10 000 ppm;
- 80 ml de  $[\text{NO}_3^-]$  10 000 ppm;
- 10 ml de  $[\text{PO}_4^{2-}]$  10 000 ppm;
- 200 ml de  $[\text{SO}_4^{2-}]$  10 000 ppm;

Perfazer o volume.

Obtém-se uma solução, padrão misto concentrado, com a seguinte composição:

- $[\text{F}^-] = 80$  ppm;
- $[\text{ClO}_2^-] = 100$  ppm;
- $[\text{BrO}_3^-] = 20$  ppm;
- $[\text{Cl}^-] = 2\,000$  ppm;
- $[\text{NO}_2^-] = 20$  ppm;
- $[\text{Br}^-] = 20$  ppm;
- $[\text{ClO}_3^-] = 200$  ppm;
- $[\text{NO}_3^-] = 1\,600$  ppm;
- $[\text{PO}_4^{2-}] = 200$  ppm;
- $[\text{SO}_4^{2-}] = 4\,000$  ppm

## 2 Preparação dos padrões mistos concentrados

A partir do padrão misto concentrado prepara-se o **Padrão 7**, medir 5 ml do padrão misto concentrado para um balão de 200ml e perfazer o volume. Da solução **Padrão 7** prepara-se as seguintes: - Medir 50,0 ml do **Padrão 7** para um balão de 100ml e completar o volume: **Padrão 6**; - Medir 20,0 ml do **Padrão 7** para um balão de 100ml e completar o volume: **Padrão 5**. E assim sucessivamente conforme a tabela seguinte.

**Tabela 11** – Preparação dos padrões mistos.

Padrao Misto Conc.	Padrao 1	Padrao 2	Padrao 3	Padrao 4	Padrao 5	Padrao 6	Padrao 7	
Fluoretos ppm	0.040	0.050	0.100	0.200	0.400	1.000	2.000	Conc.(ppm)
80	2.00	2.50	5.00	10.00	20.00	50.00	5.00	Volume (mL)
Cloritos	0.050	0.063	0.125	0.250	0.500	1.250	2.500	Conc.(ppm)
100	2.00	2.50	5.00	10.00	20.00	50.00	5.00	Volume (mL)
Bromatos ppm	0.010	0.013	0.025	0.050	0.100	0.250	0.500	Conc.(ppm)
20	2.00	2.50	5.00	10.00	20.00	50.00	5.00	Volume (mL)
Cloretos ppm	1.000	1.250	2.500	5.000	10.000	25.000	50.000	Conc.(ppm)
2000	2.00	2.50	5.00	10.00	20.00	50.00	5.00	Volume (mL)
Nitritos ppm	0.010	0.013	0.025	0.050	0.100	0.250	0.500	Conc.(ppm)
20	2.00	2.50	5.00	10.00	20.00	50.00	5.00	Volume (mL)
Bromatos ppm	0.010	0.013	0.025	0.050	0.100	0.250	0.500	Conc.(ppm)
20	2.00	2.50	5.00	10.00	20.00	50.00	5.00	Volume (mL)
Cloratos ppm	0.100	0.125	0.250	0.500	1.000	2.500	5.000	Conc.(ppm)
200	2.00	2.50	5.00	10.00	20.00	50.00	5.00	Volume (mL)
Nitratos ppm	0.800	1.000	2.000	4.000	8.000	20.000	40.000	Conc.(ppm)
1600	2.00	2.50	5.00	10.00	20.00	50.00	5.00	Volume (mL)
Fosfatos ppm	0.100	0.125	0.250	0.500	1.000	2.500	5.000	Conc.(ppm)
200	2.00	2.50	5.00	10.00	20.00	50.00	5.00	Volume (mL)
Sulfatos ppm	2.000	2.500	5.000	10.000	20.000	50.000	100.000	Conc.(ppm)
4000	2.00	2.50	5.00	10.00	20.00	50.00	5.00	Volume (mL)
Volume padrao(mL)	100	100	100	100	100	100	200	

### 3 Processo Cromatográfico

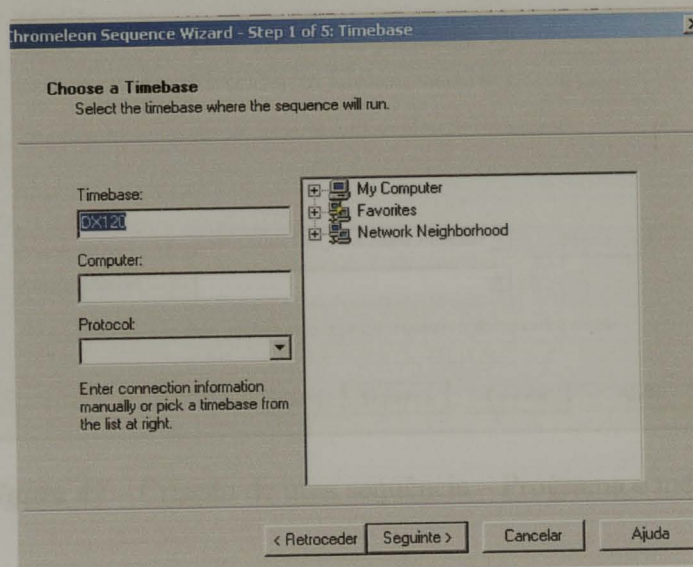
Depois de ter todas as soluções preparadas e verificar se o recipiente do eluente e do regenerante estão bem ligados, abrir a garrafa do hélio no exterior.

- ▶ Ligar o cromatografo
- ▶ Ligar o computador e o programa *Chromeleon*
- ▶ No cromatografo: - *Eluente Pressure*
  - *Pump*
  - *SRS*
- ▶ Pressurizar o recipiente do regenerante entre os 10 e 15 psi

Após a entrada em funcionamento do cromatografo é necessário decidir qual o passo seguinte: a calibração ou então a análise. Enquanto o sistema cromatográfico estabiliza: a pressão da coluna e a condutividade lida, prepara-se o software para a próxima etapa.

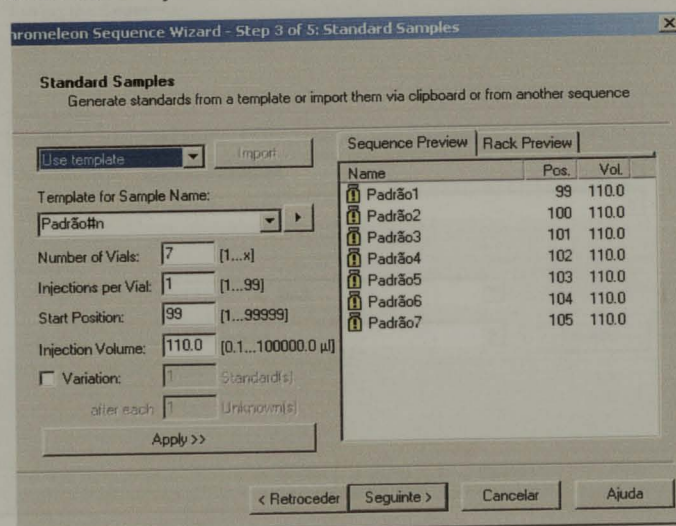
### 3.1 Calibração

1. No programa *Chromeleon* e na pasta pretendida
2. File > New > New Sequence (using Wizard)
  - Criar-se a sequência de trabalho que se vai realizar. As janelas vão aparecer segundo esta ordem.



**Figura 45** – Criação de uma sequência – Escolha do cromatografo

- Indicação do número de padrões que vão ser utilizados para traçar as rectas de calibração.



**Figura 46** – Criação de uma sequência – Amostras padrões



- Escolha do programa e método utilizado para analisar os diferentes padrões. Indicação do tipo de relatório usado para apresentação dos resultados.

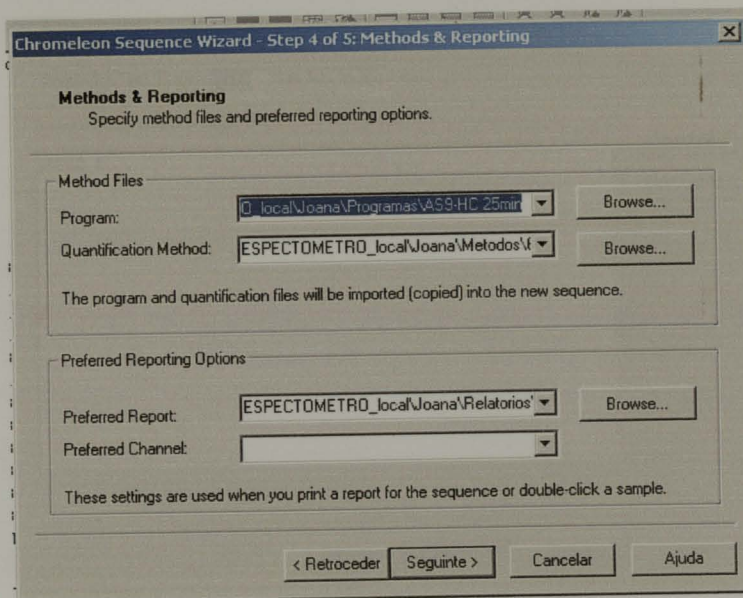


Figura 47 – Criação de uma sequência – Programa e método

- Identificação da sequência: nome, título e localização da sequência criada.

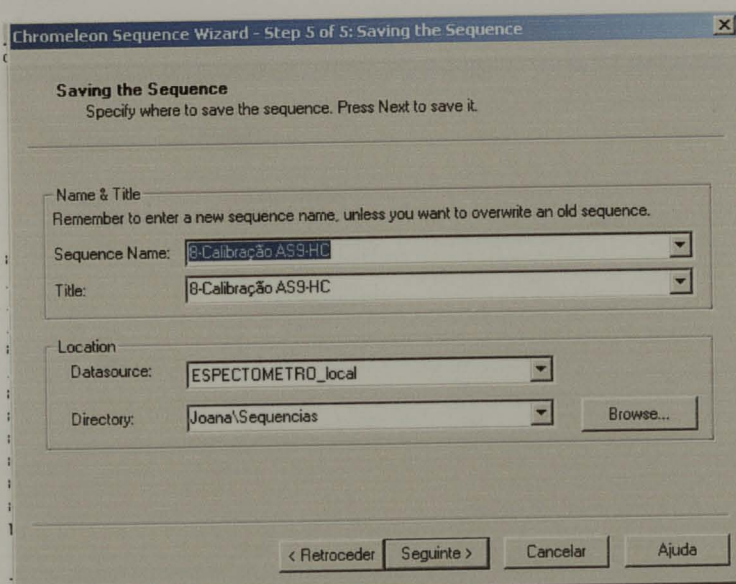


Figura 48 – Criação de uma sequência - Definição

- File > New > Program File

Identificação do programa.

- Escolha do tempo de análise e aquisição de dados.

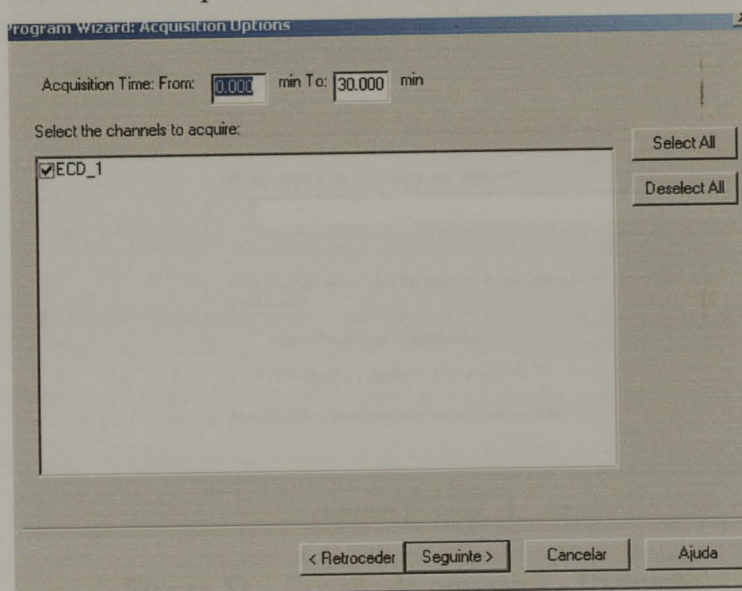


Figura 49 – Criação do programa – Tempo e canal de aquisição

File > New > Method File

- Seleção da coluna catiónica e do intervalo de tempo de aquisição dos dados. Escolha do estado da bomba, do supressor e da pressurização do eluente.

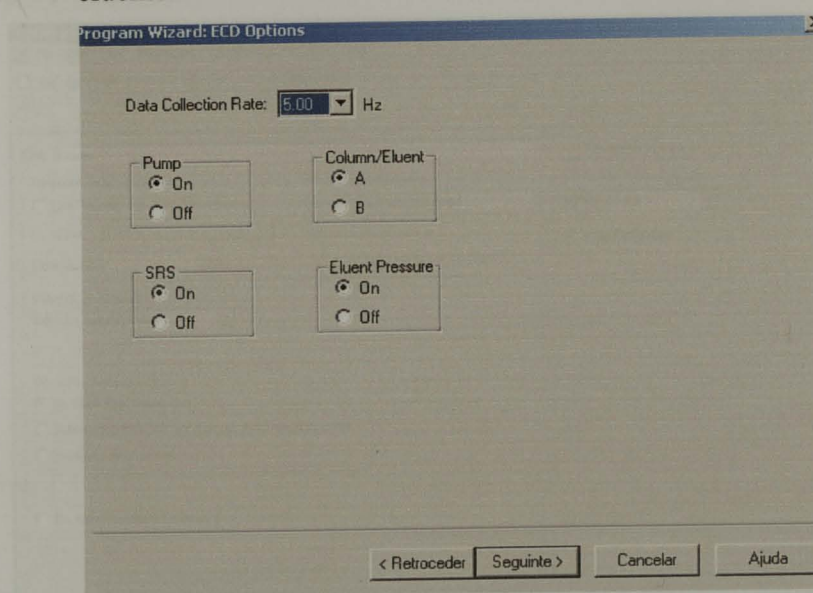


Figura 50 – Criação do programa – Parâmetros

Figura 52 – Criação do método de análise - Gemi

- Identificação do programa.

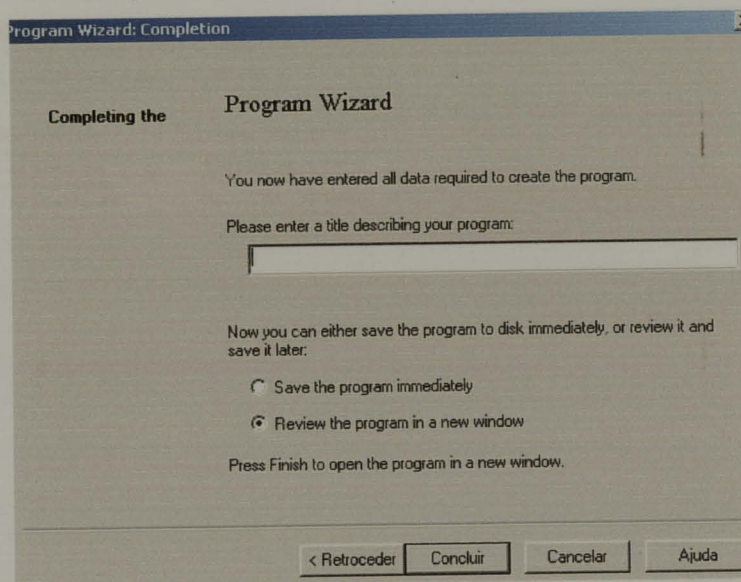


Figura 51 – Criação do programa - Definição

- File > New > Method File

- Escolha das unidades de concentração das amostras e volume de injeção.

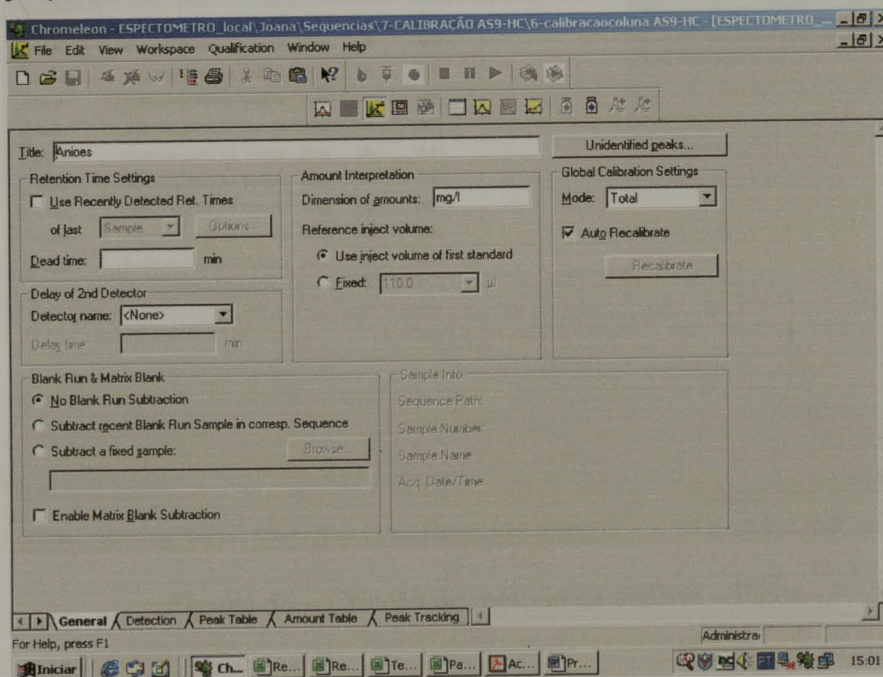


Figura 52 – Criação do método de análise - Geral

- Activação/desactivação dos parâmetros de detecção escolhidos.

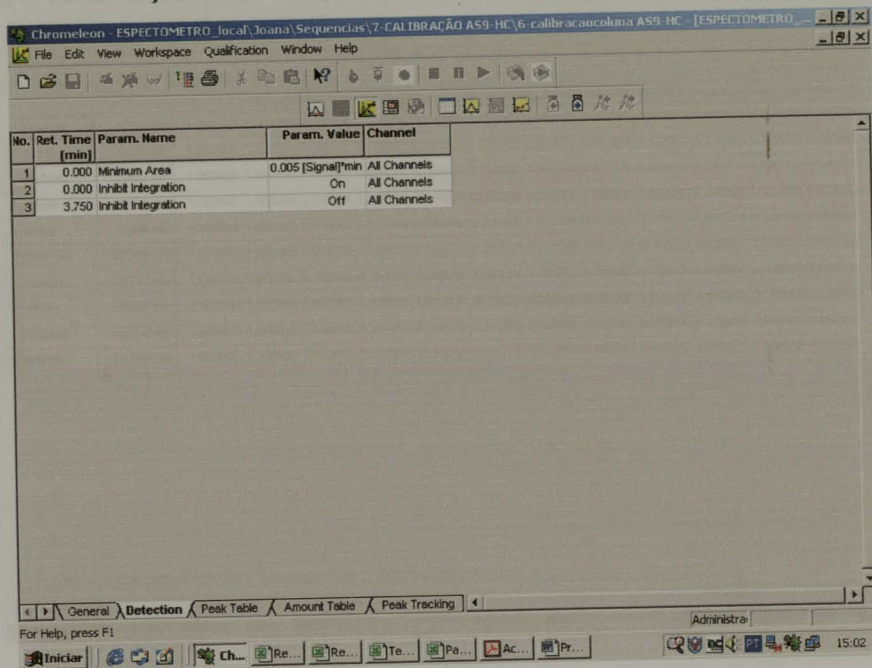


Figura 53 – Criação do método de análise – Detecção

- Definição dos tempos e intervalos de retenção.

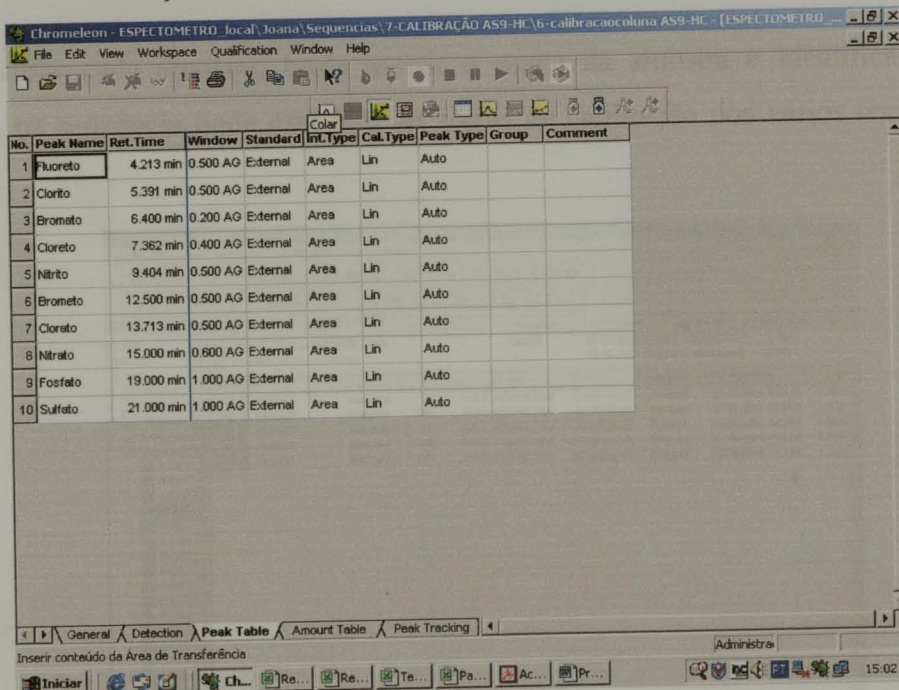


Figura 54 – Criação do método de análise – Picos

- Concentração de cada padrão.

No.	Peak Name	Ret. Time	Resp. Fact.	Amount [mg/l]	Amount Padrão1	Amount Padrão2	Amount Padrão3	Amount Padrão4	Amount Padrão5	Amount Padrão6	Amount Padrão7	Amount Padrão8	Amount Padrão9	Amount Padrão10
1	Fluoreto	4.213 min	1.000000	1.000000	0.040000	0.100000	0.200000	1.000000	2.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
2	Clorito	5.391 min	1.000000	1.000000	0.050000	0.125000	0.250000	1.250000	2.500000	0.050000	0.125000	0.250000	1.250000	2.500000
3	Bromato	6.400 min	1.000000	1.000000	0.010000	0.025000	0.050000	0.250000	0.500000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
4	Clorato	7.362 min	1.000000	1.000000	2.500000	6.250000	12.500000	62.500000	125.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
5	Nitrato	9.404 min	1.000000	1.000000	0.010000	0.025000	0.050000	0.250000	0.500000	0.010000	0.025000	0.050000	0.250000	0.500000
6	Bromato	12.500 min	1.000000	1.000000	0.010000	0.025000	0.050000	0.250000	0.500000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
7	Clorato	13.713 min	1.000000	1.000000	0.100000	0.250000	0.500000	2.500000	5.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
8	Nitrato	15.000 min	1.000000	1.000000	0.800000	2.000000	4.000000	20.000000	40.000000	0.800000	2.000000	4.000000	20.000000	40.000000
9	Fosfato	19.000 min	1.000000	1.000000	0.100000	0.250000	0.500000	2.500000	5.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
10	Sulfato	21.000 min	1.000000	1.000000	5.000000	12.500000	25.000000	125.000000	250.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

Figura 55– Criação do método de análise – Quantificação

### 3.2 Análise das amostras

Para analisar cada amostra, basta inserir o nome da amostra e identifica-la como amostra, na sequência onde está feita as rectas de calibração dos vários compostos a analisar.

No.	Name	Type	Pos	Inj. Vol.	Program	Method	Status	Inj. Date/Time	Weight
1	Padrao1	Standard	99	110.0	ASS-HC 25ml	2-calibracao	Finished	20-09-2001 9:55:35	1.000
2	Padrao2	Standard	100	110.0	ASS-HC 25ml	2-calibracao	Finished	20-09-2001 10:21:0	1.000
3	Padrao3	Standard	101	110.0	ASS-HC 25ml	2-calibracao	Finished	20-09-2001 10:47:2	1.000
4	Padrao4	Standard	102	110.0	ASS-HC 25ml	2-calibracao	Finished	20-09-2001 11:13:0	1.000
5	Padrao5	Standard	103	110.0	ASS-HC 25ml	2-calibracao	Finished	20-09-2001 11:39:5	1.000

Figura 56 – Sequência apenas com os padrões

Depois basta fazer *Edit, Insert Sample* . Para ser analisada como uma amostra de concentração desconhecida é necessário no *Type* escolher *Unknown* e em seguida dar o nome a amostra, tipo: A1.

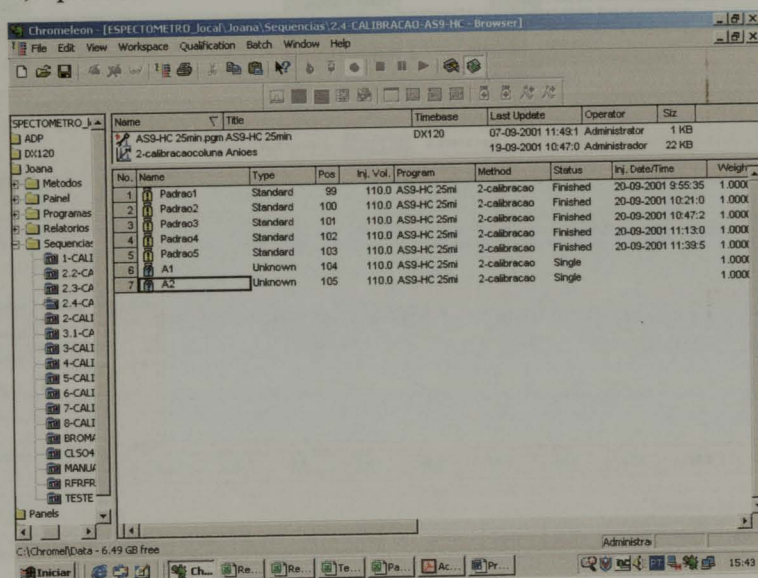


Figura 57 – Sequência com padrões e amostras

### 3.3 Processo de análise

Após preparar o software para o inicio das análises começa-se com o trabalho experimental propriamente dito. Abre-se o software, selecciona-se a pasta *Painel* e abre-se o painel principal. Em seguida tem que se “dizer ao computador” qual a sequência que se quer analisar e quais o dados a ser guardados, para isso basta carregar no botão de *Star/Stop Batch*,(ultimo botão da segunda fila).

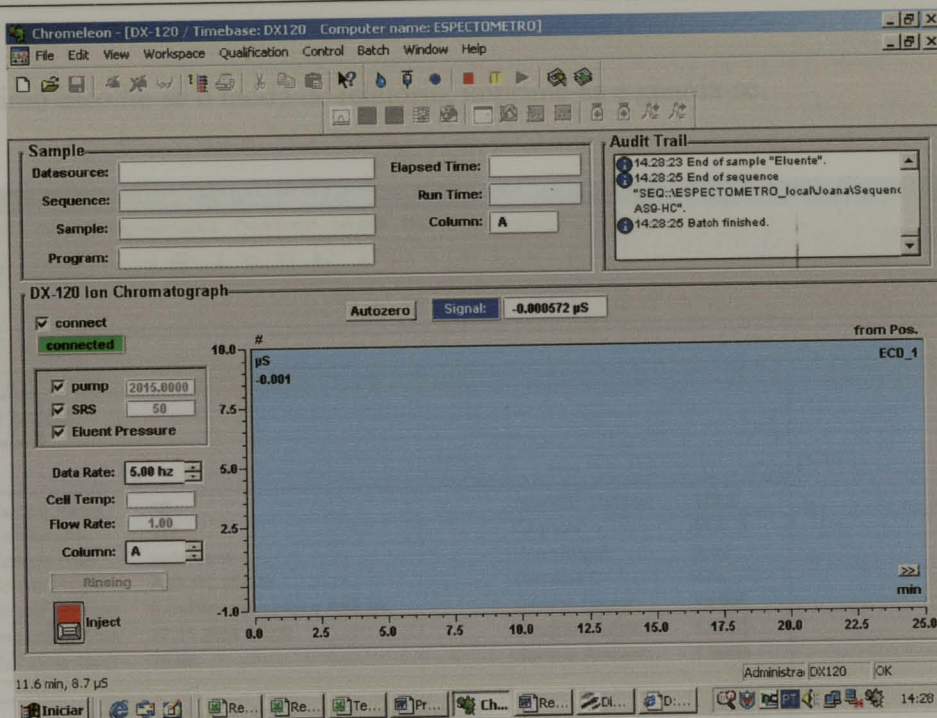


Figura 58 – Tratamento dos dados – Painel principal.

Para analisar os dados temos de carregar no botão **Browser** (sétimo botão da segunda fila) e escolher a amostra que queremos analisar. O tratamento dos dados é feito no **QNT-Editor** (décimo quarto botão da terceira fila) onde se verifica a linha de base e o tempo de inibição de integração.

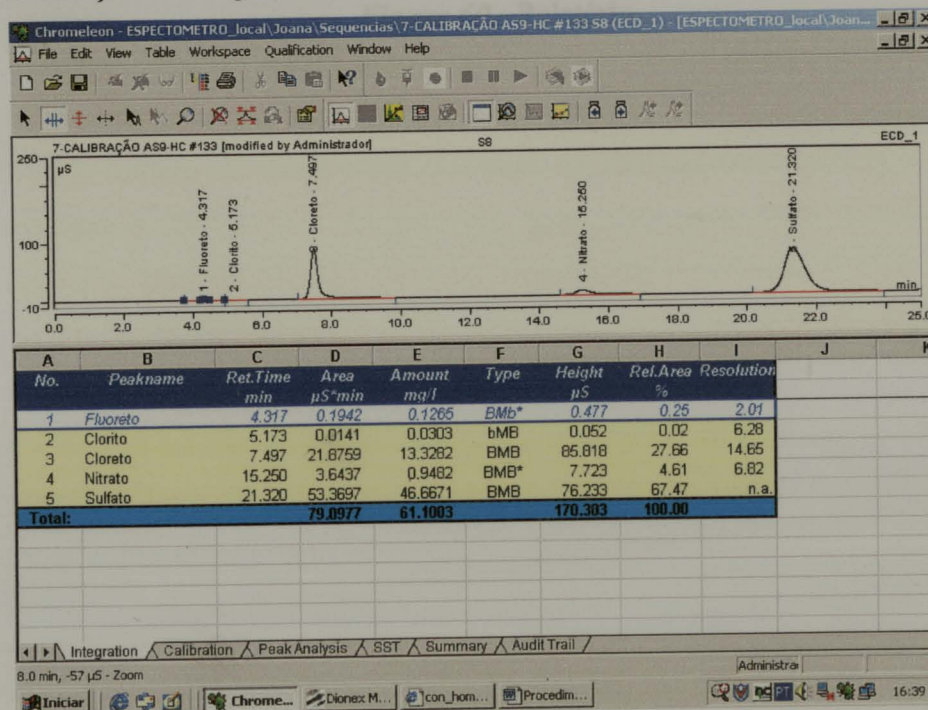


Figura 59 – Tratamento dos dados – Painel de Tratamento.



Por ultimo escolhe-se o modo de relatório, imprime-se e guarda-se.

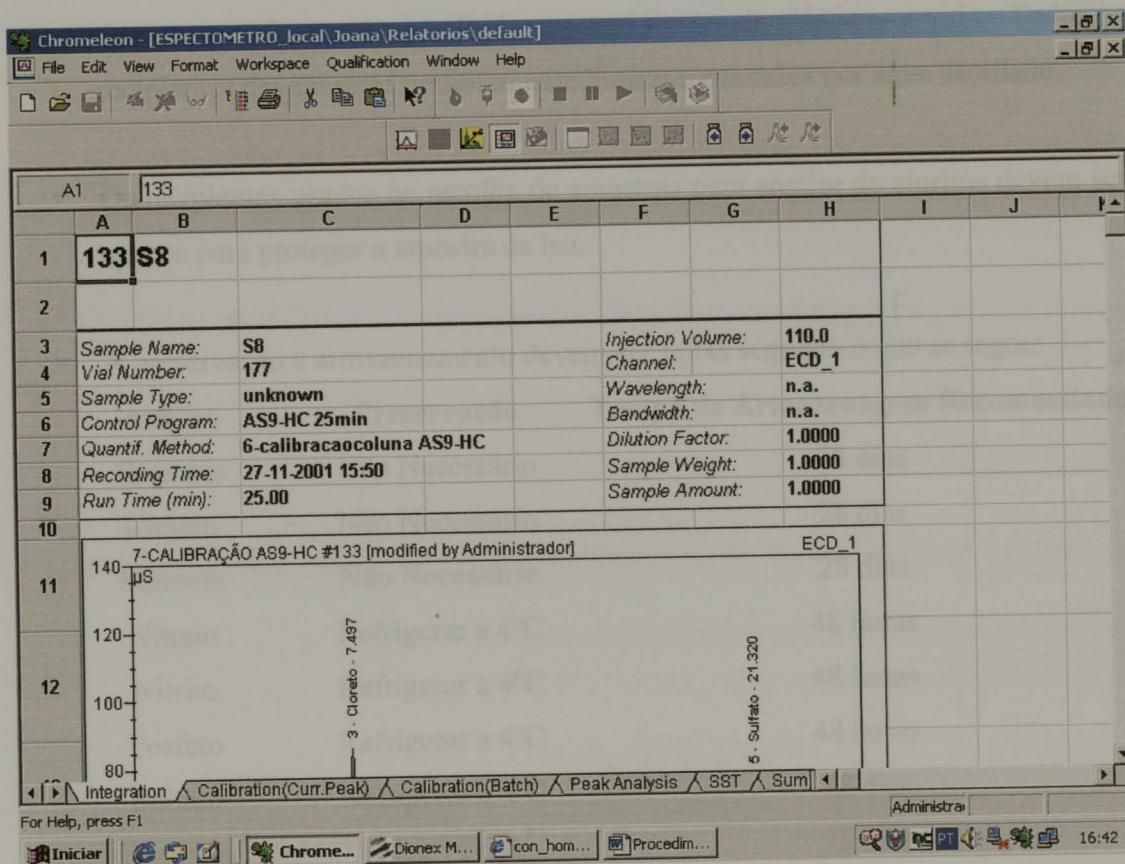


Figura 60 - Relatório



## 5.2 Recolha, Preservação e Armazenagem das Amostras

- As amostras devem ser recolhidas em recipientes de plástico ou vidro. Todos os recipientes devem estar perfeitamente limpos e passados por água destilada.
- Os recipientes usados na recolha de amostras para análise de cloritos devem ser opacos para proteger a amostra da luz.
- A preservação e armazenamento devem ser feitas segundo o que se segue:

<b>Análise</b>	<b>Preservação</b>	<b>Tempo de Armazenagem Recomendado</b>
Brometo	Não Necessário	28 dias
Cloreto	Não Necessário	28 dias
Fluoreto	Não Necessário	28 dias
Nitrato	Refrigerar a 4°C	48 horas
Nitrito	Refrigerar a 4°C	48 horas
Fosfato	Refrigerar a 4°C	48 horas
Sulfato	Refrigerar a 4°C	28 dias
Bromato	50 mg/l EDA*	28 dias
Clorato	50 mg/l EDA*	28 dias
Clorito	50 mg/l EDA*	14 dias

\* - EDA – solução de preservação, 100mg/l de Etilenodiamina: Dilua 2,8 ml de etilenodiamina (99%) para 25 ml com água ultra-pura. Para conseguir uma concentração final de 50 mg/l EDA na amostra, deve adicionar 0,5 ml de EDA 100mg/l num litro de amostra.

- Quando se recolhe amostras de águas provenientes de estações de tratamento com dióxido de cloro deve-se fazer borbulhar um gás inerte (hélio, azoto, árgon) antes da preservação com EDA

### 5.3 Supressor - Procedimento de arranque

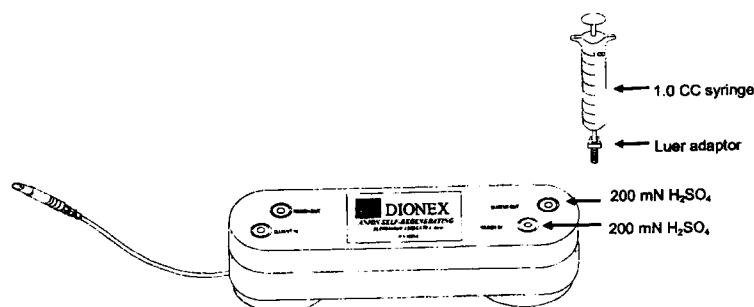
#### Supressor aniónico de auto-regeneração

1. Com a ajuda de uma seringa de plástico introduza 3mL de  $H_2SO_4$  200mN através da porta eluente out e 5mL de  $H_2SO_4$  200mN através da porta reagente in, de acordo com o *Figura 61*;
2. Deixe ficar a repousar durante 20 minutos para hidratar completamente as membranas do supressor
3. Ligue o supressor ao sistema no modo de reciclo de acordo com o *Figura 62*. Certifique-se que faz o número de anéis conforme os dados apresentados a seguir:

1mL/min = 2 anéis contra a pressão

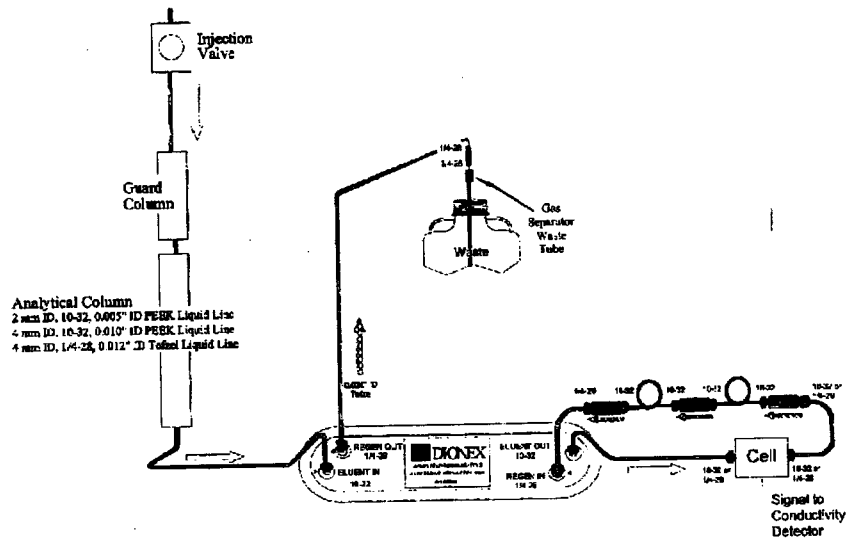
2mL/min = 1 anel contra a pressão

4. Ligue o supressor a uma fonte de energia de acordo com o *Figura 62*, e estabeleça uma corrente de 50 mA (no caso da nossa aplicação).



P/N	Description
016388	1 CC plastic syringe
042806	1/4-28 x 10-32 coupler
024305	1/4-28 luer adaptor
046888	10-32 luer adaptor

*Figura 61* – Hidratação do Supressor



*Figura 62 - Ligação do Supressor ao Sistema*

Nota: O modo com reciclo deve ser usado para as aplicações rotineiras quando não existe solventes dentro dos eluentes. O método externo com água deve ser usado quando o eluente é um solvente ou quando queremos diminuir o problema do ruído de fundo.

## 5.4 Limpeza da Coluna Aniônica AS9-HC

- A – Prepare 500 ml da Solução de Limpeza;
- B. – Desligue a coluna do supressor e inverta a ordem da coluna e pré-coluna de forma a o eluente passar em primeiro lugar pela coluna e só depois pela pré-coluna;
- C. – O fluxo de todas as soluções que passam na coluna deverá ser de 1ml/min;
- D. – Passe em água desionizada ultra pura durante 15 minutos;
- E. – Passe a solução de limpeza durante 60 minutos;
- F. – Faça passar outra vez água desionizada ultra pura durante 30 minutos;
- G. – Para equilibrar a coluna faça passar agora eluente durante pelo menos 30 minutos
- H. – Por fim, coloque a pré-coluna e a coluna por ordem: Ligue a coluna ao supressor e coloque a pré-coluna em linha entre a válvula de injeção e a coluna;

### Escolha do Reagente de Limpeza

1. Contaminação por iões hidrofílicos de baixa valência

[Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]= 90 mM

2. Contaminação por iões hidrofóbicos de alta valência

Prepare 3 frascos em separado com 500ml das seguintes soluções:

E1: 100% Acetonitrile

E2: [NaCl]= 1M com pH=2,0 (ajuste o pH com HCl)

E3: Água destilada ultra-pura (resistência específica de 17,8 megaohm-cm)

Lave a coluna com a seguinte solução:

Durante 10 minutos:

5% E1 + 20% E2 + 75% E3

Durante 60 minutos

80% E1 + 20% E2 + 0% E3

### 3. Contaminação por metais

Ácido Oxálico 0,1M

## 5.5 Procedimento para mudar uma garrafa de gás (Azoto, Hidrogénio, Ar)

1. Fechar a garrafa vazia.
2. Fechar a válvula da linha (válvula pequena) para garantir que não entra ar na linha de trabalho.
3. Abrir e fechar a purga até ao manómetro da garrafa (manómetro do lado esquerdo) ficar a zero.
4. Com duas chaves desapertar a garrafa vazia, tendo o cuidado de não mover a parte da direita: Com uma chave inglesa pequena segura-se a parte direita e com uma chave inglesa grande desaperta-se a rosca do lado esquerdo.  
Nota: - Quando a rosca tem uma ranhura quer dizer que aperta e desaperta no sentido contrario ao normal.  
- Verificar se a garrafa de hélio e a de azoto têm uma anilha no interior da rosca e ter o cuidado de não a perder.
5. Tirar a tampa de plástico da garrafa. Abrir devagar a garrafa cheia, tapando com o dedo a saída, para "limpar" algumas poeiras que possam existir. Fechar novamente a garrafa.
6. Desapertar o cinto da garrafa vazia. Trocar as garrafas. Apertar o cinto da garrafa cheia.
7. Ajustar à mão a rosca na garrafa cheia, sem forçar.
8. Segurar com a chave inglesa mais pequena do lado direito e fechar com a chave inglesa grande do lado esquerdo.
9. Abrir lentamente a garrafa até ao máximo de abertura (manómetro do lado esquerdo em aproximadamente 200 bar).

10. Abrir 2 ou 3 vezes a purga e fechar para garantir que todo o possível ar que entrou já saiu e agora só temos o gás pretendido.

11. Sabonear a rosca e a garrafa para ver se existe alguma fuga.

Nota: - Agua sabonada = água mais detergente

- Se fizer bolas de salão quer dizer que existem fugas

- Se houver fuga na torneira da garrafa deve-se desapertar a garrafa com muita força e em seguida tornar a apertar. Desapertar novamente e se continuar a existir fuga deve reclamar-se → Garrafa com defeito.

## 5.6 Aspectos Práticos a Considerar

### 1. Como fazer replicas?

Basta injectar duas vezes a mesma amostra. Exemplo:

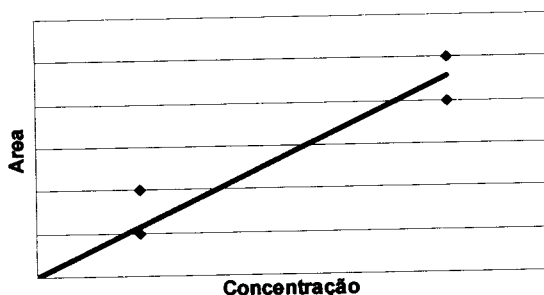
Injectar:

Padrão 1

Padrão 1

Padrão 2

Padrão 2



### 2. Como identificar um pico que sai depois dos sulfatos (ultimo pico)?

Não há maneira de saber. Se desconfiar-se o que seja, troca-se o eluente para determinar o composto, ou então faz-se outro tipo de análise:

Exemplo: Sulfito +  $H_2O_2$  → Sulfato

### 3. O detector identifica outros aniões para além dos 10?

Sim, saem em tempos diferentes.

### 4. O tubo de entrada do eluente na bomba de injeção saltou sem razão aparente. Após ligar o tubo a pressão da coluna diminui de 2300 para 1862 psi.

O eluente pode ganhar resíduos, por este motivo convém preparar o eluente diariamente com água ultra-pura e filtrada com um filtro de  $0,2\mu m$ .



**5. Para descobrir porque que a pressão aumenta demasiadamente, ou para saber se é necessário mudar os filtros das colunas.**

Desligar o sistema em cada uma das partes seguintes, fazer uma injeção, deixar estabilizar a pressão e anotar a mesma.

- Entrada da pré-coluna\*  
P =
- Saída da pré-coluna / Entrada da Coluna\*  
P =
- Saída da coluna / Entrada do SRS\*  
P =
- Saída da SRS / Entrada na Válvula  
P =
- Todo o sistema  
P =

\*O supressor deve estar desligado e a entrada do regenerante deve ser recolhida para um goblé.

**6. Na parte do método a coluna do *Amount Table* desapareceu, como introduzi-la novamente.**

- 1 - Remover os padrões → *Remove amount colum* , padrão a padrão
- 2 - Adicionar os padrões → *Add amount colum* , padrão a padrão
- 3 - *View* → *Display* → *Columns Adicionar*

Heid Columns

add

Visible Columns

Seleccionar amount e fazer add

4 - *File* → *Save as*

5 - *Save Report Definition* (com o rato direito)



FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



000090179