

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

JULIANO SANTOS DE SOUZA

**ESTUDO DA VIABILIDADE DA CROMATOGRÁFIA IÔNICA FRENTE A OUTROS  
MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE CIANETO EM ÁGUA POTÁVEL**

Porto Alegre, 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

JULIANO SANTOS DE SOUZA

**ESTUDO DA VIABILIDADE DA CROMATOGRAFIA IÔNICA FRENTE A OUTROS  
MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE CIANETO EM ÁGUA POTÁVEL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof<sup>a</sup>. Andreia Neves Fernandes  
Orientadora

Porto Alegre, 2013

Dedico este trabalho à minha família, meus amigos e minha namorada.

Obrigado pelo apoio.

## **SUMÁRIO**

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
RESUMO.....	iii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
2.1. CIANETO.....	2
2.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS NA DETERMINAÇÃO DE CIANETO .....	4
2.2.1. Espectrofotometria.....	5
2.2.2. Potenciometria Direta Utilizando Eletrodo Íon Seletivo.....	7
2.3. CROMATOGRAFIA .....	9
2.3.1. Coluna Cromatográfica .....	100
2.3.2. Tipos de Cromatografia.....	91
2.4. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE) .....	12
2.4.1. Fase Móvel.....	13
2.4.2. Sistemas de Bombeamento .....	15
2.4.3. Sistemas de Injeção da Amostra.....	16
2.4.4. Colunas.....	16
2.4.5. Detectores.....	17
2.4.6. Processamento de Dados .....	18
3. OBJETIVOS .....	19
3.1. OBJETIVO GERAL.....	19
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
4. PROPOSTA TECNOLÓGICA .....	20
5. METODOLOGIA.....	21
5.1. CROMATOGRAFIA IÔNICA.....	21
5.1.1. Histórico .....	21
5.1.2. Aplicações.....	22
5.1.3. Fase Estacionária.....	22
5.1.3.1. Capacidade .....	25
5.1.3.2. Seletividade .....	25
5.1.4. Fase Móvel.....	25
5.1.5. Sistemas de Supressão .....	26
5.1.6. Sistemas de Detecção .....	28
5.1.6.1. Detector Espectrofotométrico .....	28

5.1.6.2. Detector Amperométrico.....	29
5.1.6.3. Detector de Condutividade .....	29
6. RESULTADOS ESPERADOS E DISCUSSÃO .....	30
6.1. PARÂMETROS COMUNS.....	30
6.2. RISCOS LABORAIS E IMPACTO AMBIENTAL .....	31
6.3. TEMPO DE ANÁLISE .....	31
6.4. VERSATILIDADE DOS MÉTODOS.....	32
6.5. SENSIBILIDADE DOS MÉTODOS.....	34
6.6. PRECISÃO E EXATIDÃO DOS MÉTODOS .....	34
6.7. ANÁLISE DE CUSTOS.....	36
6.7.1. Custos de Implementação.....	36
6.7.1.1. Espectrofotometria .....	37
6.7.1.2. Potenciometria Direta Utilizando Eletrodo Íon Seletivo .....	37
6.7.1.3. Cromatografia Iônica .....	38
6.7.2. Custos da Rotina Laboratorial.....	38
6.7.2.1. Espectrofotometria .....	39
6.7.2.2. Potenciometria Direta Utilizando Eletrodo Íon Seletivo .....	40
6.7.2.3. Cromatografia Iônica .....	40
7. CONCLUSÃO.....	42
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	44

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama simplificado de um espectrofotômetro .....	7
Figura 2 - Exemplo de eletrodo combinado utilizado em análises potenciométricas...	8
Figura 3 - Processo de eluição pela coluna .....	10
Figura 4 - Classificação dos métodos cromatográficos .....	11
Figura 5 - Sistema básico de um equipamento de CLAE.....	13
Figura 6 - Triângulo de seleção de fases móveis.....	14
Figura 7 - Estrutura física de uma resina trocadora de ânions com macroporos utilizada em colunas do modelo IonPac AS9-HC ou AS18, marca Dionex. ....	23
Figura 8 - Estrutura molecular de dois trocadores de íons: a) aniônico com grupos trocadores $NMe_3^+$ ; b) catiônico com grupos trocadores sulfônicos. ....	23
Figura 9 - Mecanismo de troca iônica. ....	24
Figura 10 - Supressor químico tipo “ <i>packed-bed</i> ” de operação contínua.....	27
Figura 11 - Supressora eletrolítica de troca aniônica. ....	28
Figura 12 - Cromatograma de IC-PAD na determinação simultânea de cianeto, sulfeto, brometo e tiosulfato.....	33
Figura 13 - Cromatograma de IC-PAD na determinação simultânea de cloreto (3), cianeto (4) e brometo (5).....	33

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades dos principais tipos de detectores de CLAE.....	18
Tabela 2 - Precisão e exatidão das técnicas colorimétrica, titrimétrica e com eletrodo íon seletivo. ....	35
Tabela 3 - Precisão e exatidão para a cromatografia iônica. ....	36
Tabela 4 - Custos de implementação do método potenciométrico (eletrodo íon-seletivo).....	38
Tabela 5 - Custos de consumíveis na rotina laboratorial usando método espectrofotométrico.....	39
Tabela 6 - Custos de consumíveis na rotina laboratorial usando método potenciométrico (eletrodo íon seletivo).....	40
Tabela 7 - Custos de consumíveis na rotina laboratorial usando Cromatografia iônica.....	41

## RESUMO

Atualmente, a elevada toxicidade do cianeto para a saúde humana e saúde ambiental é amplamente conhecida. Sendo assim, o teor de cianeto em água potável é controlado pela legislação brasileira vigente e, cada vez mais, é importante a busca por técnicas analíticas que atendam a essa legislação. Existem vários métodos capazes de determinar cianeto, sendo os mais difundidos a potenciometria direta utilizando eletrodo seletivo e a espectrofotometria. No entanto, estes métodos apresentam algumas desvantagens como, respectivamente, baixa sensibilidade e geração de resíduos tóxicos em quantidade elevada. Dentro deste contexto, a proposta tecnológica aqui apresentada visa estudar a viabilidade da cromatografia iônica como um método alternativo aos métodos convencionais para a determinação de cianeto em água potável. Por meio de uma revisão bibliográfica detalhada observou-se que o custo de aquisição de um cromatógrafo de íons é muito superior ao dos equipamentos utilizados nas demais técnicas, contudo os gastos na rotina laboratorial são menores. Além disso, a cromatografia iônica é uma técnica rápida de alta seletividade, boa precisão e exatidão. No comparativo com a potenciometria direta utilizando eletrodo seletivo e a espectrofotometria, esta apresentou vantagens como uma maior sensibilidade e versatilidade; e uma geração de resíduos de baixa toxicidade.

**Palavras-chave:** Cianeto; cromatografia iônica; qualidade da água potável.

## Capítulo I - Introdução

---

### 1. INTRODUÇÃO

O cianeto, um importante padrão de potabilidade da água devido à sua toxicidade, precisa ser quantificado empregando um método que seja sensível às concentrações estabelecidas pelo Ministério da Saúde. Além disso, este método não deve trazer danos à saúde humana e ambiental. Outro fator importante a ser considerado na determinação de cianeto é a viabilidade econômica, pois muitas empresas que realizam esta análise visam o menor custo.

No Brasil, a Portaria Nº 2.914 promulgada no dia 12 de dezembro de 2011 pelo Ministério da Saúde estipula um limite máximo de apenas  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$  de cianeto em água potável de abastecimento, por entender que um consumo humano além desse valor pode ser prejudicial à saúde da população. Preocupadas, principalmente, com este limite proposto pelo Ministério da Saúde, que empresas de saneamento e instituições que necessitam fazer controle de qualidade da água pós-tratamento se dedicam a pesquisar métodos mais eficientes que identifiquem e quantifiquem o cianeto.

Diante destes aspectos, o presente trabalho visa fazer um estudo de viabilidade da cromatografia iônica como método de controle de qualidade de águas de abastecimento para cianeto. Serão avaliadas características como reprodutibilidade, sensibilidade, tempo de análise, exatidão e confiabilidade dos resultados.

## Capítulo II – Revisão Bibliográfica

---

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. CIANETO

Os compostos de cianeto são bastante estudados devido a sua alta toxicidade a qualquer forma de vida. Podem estar presentes no ambiente sob diversas formas de compostos inorgânicos, bem como compostos orgânicos que contêm o grupamento ciano ( $\text{CN}^-$ ). Na água, o cianeto é encontrado na forma molecular, como ácido cianídrico ( $\text{HCN}$ ), ou na forma livre, como íon cianeto ( $\text{CN}^-$ ).

Os cianetos são encontrados em todas suas formas na natureza, em plantas e animais e podem até mesmo ser produzidos por fungos e pelo fitoplâncton. Segundo Vetter (2000), existem plantas como a mandioca (*Manihot esculenta*) que produzem doses consideravelmente altas (acima de 10 mg) de cianeto. Os cianetos presentes nos mananciais ainda podem ser oriundos de despejos de resíduos de indústrias que processam a mandioca, bem como, indústrias de galvanoplastia, metalurgia, limpeza de metais, curtimento de couro, produção de pesticidas, mineração, corantes e farmacêutica, segundo ATSDR - *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (2006). Conforme Zacarias (2011), setores industriais de empresas de galvanização na Índia chegam a ter  $13,9 \text{ mg L}^{-1}$  de cianeto em seus ambientes ocupacionais.

A toxicidade dos vários compostos de cianeto depende da espécie química e de sua respectiva constante de estabilidade, de acordo com Linardi (1998). Por exemplo, os complexos contendo cianeto por ser muito estáveis apresentam baixa toxicidade, ao contrário do  $\text{HCN}$  que é altamente tóxico. Segundo Donato *et al.* (2007), nos complexos de cianeto, a toxicidade é inversamente proporcional à força de ligação entre o cianeto e o metal.

Todas as espécies de cianeto impressionam pela velocidade de intoxicação. Segundo Baud (2007), o indivíduo que foi exposto começa a sentir os sintomas em poucos segundos se a contaminação foi por ácido cianídrico gasoso, em dezenas de minutos para cianeto no estado sólido ou líquido e em algumas horas para compostos cianogênicos incluindo nitrilas e nitroprussiato.

Conforme Donato *et al.* (2007), a absorção do cianeto pode ocorrer por diferentes formas: inalação de poeiras e vapores, ingestão, contato com mucosas e contato direto com a pele. A absorção do cianeto pelo corpo humano se dá primeiramente na boca onde os microorganismos presentes na saliva e também no trato gastrintestinal quebram a ligação do cianeto com os glicosídeos. Após a liberação do íon cianeto, este é rapidamente absorvido pelo intestino (se houver inalação, também pelos pulmões). Uma vez absorvido, o cianeto é distribuído por todo o organismo se ligando a enzimas essenciais – principalmente a enzima citocromo oxidase - à cadeia respiratória, inibindo-as e, desta forma, causando a falência das células, segundo Ballantyne (1987).

No corpo humano, o cianeto ainda pode se transformar em tiocianato que, por sua vez, é menos tóxico, mas é um potencial causador de bócio. Segundo Chisté *et al.* (2010), quando administrada uma quantidade abaixo da dose letal existe um mecanismo de detoxificação, na qual o cianeto é transformado em tiocianato, em presença da enzima rodanase, cisteína e um aminoácido doador de enxofre. O tiocianato formado é, então, eliminado pela urina. O cianeto ainda pode sofrer outras reações dentro do organismo como a ligação com ferro, cobre e enzimas contendo enxofre necessárias para o transporte do oxigênio para as células, de acordo com Donato *et al.* (2007).

A intoxicação mais comum por cianeto é do tipo aguda onde pode ocorrer óbito, pois o principal órgão afetado é o cérebro, com uma diminuição da função das células levando a coma e colapso dos sistemas respiratório e cardiovascular, conforme Donato *et al.* (2007). O cianeto livre apresenta uma  $DL_{50}$  (dose necessária para matar 50% de uma população em teste) para ratos de  $8,5 \text{ mg CN}^- \text{ kg}^{-1}$  de massa corporal. De acordo com WHO - *World Health Organization* (1994), abaixo de  $25 \text{ mg kg}^{-1}$  de massa corporal uma substância é classificada como “muito tóxica” – maior classificação existente para toxicidade de uma substância. Os sintomas da intoxicação aguda por HCN gasoso são instantâneos ocorrendo uma fase de espasmos curtos, seguidas de uma crise respiratória e posterior morte. Por outro lado, os sintomas de envenenamento seguintes a ingestão oral de cianeto no estado líquido exibem um variável e lento progresso, mesmo em doses mais elevadas, devido à liberação lenta de cianeto livre, segundo Nath *et al.* (2013).

Entretanto, há vários trabalhos na literatura relatando que a exposição prolongada ao cianeto, em baixas concentrações, pode ocasionar quadros de

toxicidade crônica, de acordo com Górnjak, Manzano e Sousa (2006). Nath *et al.* (2013) relata que a exposição ao cianeto pode causar patologias de efeito duradouro como Mal de Parkinson, devido ao dano irreversível aos neurônios em determinadas áreas do cérebro. A ingestão crônica do cianeto tem sido associada a diversas alterações no sistema nervoso central, pois o cianeto interfere com diversos neurotransmissores, incluindo ácido gama-aminobutírico, ácido glutâmico, acetilcolina e dopamina, de acordo com Cassel, Koch e Tiger (1991).

Por sorte o cianeto depois de liberado no meio ambiente, por ser muito reativo, pode se degradar atenuando, assim, a sua toxicidade. O íon cianeto pode, facilmente, formar cianato, tiocianato e complexos (especialmente com o ferro). Nas águas superficiais, a maior parte do cianeto presente tende a formar ácido cianídrico (HCN), volatilizando-se para a atmosfera, segundo ATSDR (2006).

A melhor alternativa para evitar a contaminação dos mananciais ainda é o tratamento dos efluentes gerados que contenham cianeto. Para isso, atualmente existem vários processos disponíveis para tratamento de efluentes contendo cianeto, a saber: precipitação com uso de sulfato ferroso, tratamento biológico, oxidação pela cloração alcalina e oxidação com peróxido de hidrogênio catalisado com cobre, tratamento eletroquímico, troca iônica, adsorção com carvão ativado, ozonização, entre outros, conforme Ismail (2009).

## **2.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS NA DETERMINAÇÃO DE CIANETO**

Os laboratórios que realizam análises ambientais visando garantir a potabilidade da água utilizam diversos métodos para a determinação de cianeto em água potável. Cianeto, segundo Marins (1996), pode ser analisado por colorimetria (espectrofotometria), fluorimetria, potenciometria direta utilizando eletrodo seletivo ao íon cianeto, titulação potenciométrica e cromatografia iônica. Entretanto, as técnicas mais utilizadas são a espectrofotometria, a potenciometria direta utilizando eletrodo seletivo ao íon cianeto e a titulação potenciométrica.

Entre as três técnicas mais comuns, a técnica de titulação potenciométrica apresenta a desvantagem de ser a menos sensível. Segundo a metodologia padrão do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012), a titrimetria não é recomendada para amostras com concentrações esperadas

inferiores a  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . Este fato foi comprovado experimentalmente por Marins (1996) que observou que em baixas concentrações ocorre a diminuição da reprodutibilidade dos resultados, causada principalmente por problemas de visualização do ponto final da titulação, problemas esses que não são minimizados pelo aumento das concentrações da solução de indicador ou do volume de amostra. Devido a essa limitação a titulação potenciométrica não será alvo de comparação deste Projeto Tecnológico, pois como mencionado anteriormente a Portaria Nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde limita o cianeto em  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$  para água potável.

Diversos trabalhos têm sido publicados nos últimos anos com o objetivo de determinar níveis traço de cianeto. Nesse sentido, segundo Surleva *et al.* (2013), as técnicas mais utilizadas pelos pesquisadores são a espectrofotometria, a voltametria, o método combinado colorimétrico/fluorimétrico, os sensores enzimáticos, a cromatografia e a eletroforese. Além disso, pesquisas na área da espectrofotometria visam o uso de reagentes menos tóxicos como a ninidrina (2,2-diidroxi-hidrindeno-1,3-diona) para determinação de cianeto, como o proposto por Surleva *et al.* (2013).

O íon cianeto em amostras de água potável, também, pode ser quantificado por fluorimetria como no trabalho de Sun (2013), o qual aumentou a seletividade da técnica ao realizar um ataque nucleofílico do cianeto a um grupamento benzo [e] indolium. Outro método de determinação de cianeto é por análise por injeção em fluxo (FIA). Neste método, é utilizada uma pequena quantidade de amostra, apresentando boa sensibilidade, contudo seu custo é elevado. Sua eficiência na determinação de cianeto em água potável foi comprovada por Lei (2013) que obteve um limite de detecção do método de  $1,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

A seguir serão detalhadas duas das técnicas mais empregadas na determinação de cianeto em água potável e que serão, nos capítulos posteriores, comparadas com a cromatografia iônica: espectrofotometria e potenciometria direta utilizando eletrodo íon seletivo.

### **2.2.1. Espectrofotometria**

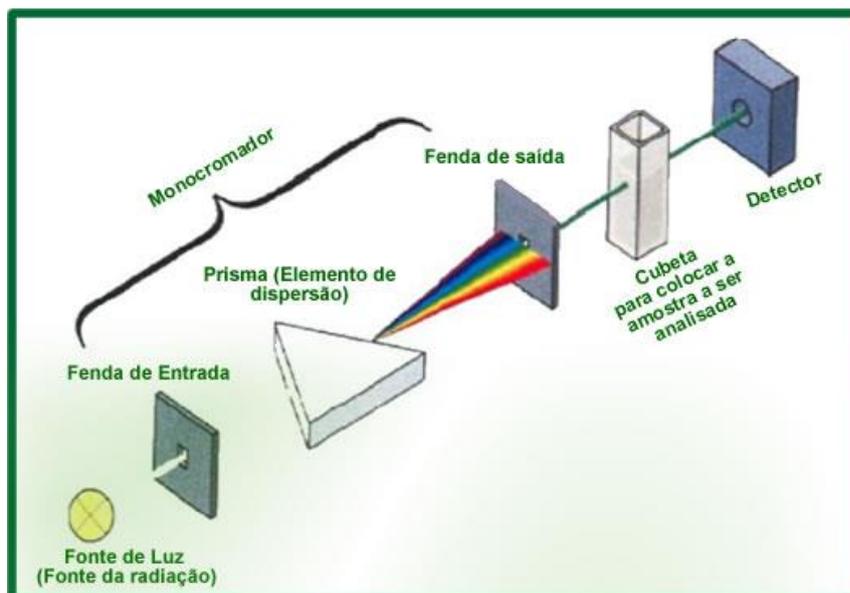
Espectroscopia pode ser definida como a ciência que estuda a interação dos diferentes tipos de radiação com a matéria, segundo Skoog *et al.* (2007). Classificam-se os métodos espectroscópicos de acordo com a região do espectro

eletromagnético envolvida na medida. A espectrofotometria visível (entre 400 a 800 nm) e ultravioleta (faixa de 200 a 400 nm) é um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas em diversas áreas, sendo aplicada para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos. Ela pode ser usada na identificação dos grupos funcionais de uma molécula e, também, na determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes.

De acordo com Harris (2005), espectrofotômetros são instrumentos capazes de registrar dados de absorbância ou transmitância em função do comprimento de onda. Este registro é chamado de espectro de absorção ou de espectro de transmissão, segundo o dado registrado for de absorbância ou transmitância, respectivamente. O espectro de absorção é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação e quantificação de um composto contido em uma mistura.

Na **Figura 1** pode ser observado um esquema de um espectrofotômetro com seus principais componentes: fontes de radiação, monocromador, recipientes para conter as soluções, detectores e indicadores de sinal. A fonte de radiação gera uma energia radiante estável que irá passar pelo monocromador, onde será selecionada uma faixa espectral – comprimento de onda específico. Esta radiação selecionada atravessa, então, o recipiente (cubeta) contendo a amostra seguindo para o detector que fornece uma medida relativa da intensidade de luz. A absorbância (quantidade de luz absorvida pela amostra) será dada pela intensidade de luz emitida pela fonte de radiação subtraída da intensidade de luz que transpassa a amostra (transmitância) e é medida pelo detector. Uma vez que, pela Lei de Beer, a absorbância é proporcional a concentração do analito - espécie absorvente – é possível, através de um conjunto de padrões de concentração conhecida, obter a curva de calibração usando regressão de mínimos quadrados.

Segundo Silverstein e Webster (2000), as fontes de radiação podem ser fabricadas com diferentes materiais, como filamento de tungstênio, quartzo-iodo e laser, sendo as mais comuns para a faixa de UV-vis as lâmpadas incandescentes de quartzo-iodo. Já os monocromadores são constituídos de uma fenda de entrada, de um elemento de dispersão de radiação e de uma fenda de saída. O elemento de dispersão pode ser um prisma (de quartzo para trabalhar na região ultravioleta e de vidro para a região do visível) ou uma rede de difração que apresenta melhor resolução que o prisma.



**Figura 1** - Diagrama simplificado de um espectrofotômetro.

Fonte: <<http://www.infoescola.com/materiais-de-laboratorio/espectrofotometro/>>. Acesso: 26 outubro 2013.

### 2.2.2. Potenciometria Direta Utilizando Eletrodo Íon Seletivo

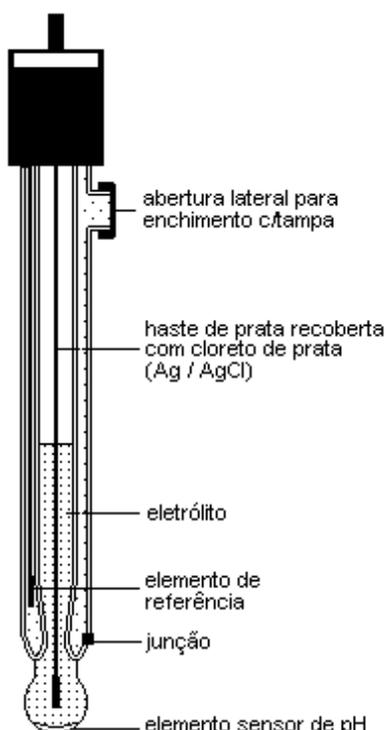
De acordo com Hutchins (1997), os métodos potenciométricos de análises baseiam-se na medida do potencial de células eletroquímicas sem um grande consumo de corrente. Há cerca de um século, as técnicas potenciométricas têm sido utilizadas para determinar o ponto final em titulações. Mais recentemente, as concentrações de espécies iônicas são medidas diretamente a partir do potencial de eletrodos de membranas seletivas a íons. Esses eletrodos são relativamente livres de interferência e representam uma forma rápida, conveniente e não destrutiva de se determinar quantitativamente inúmeros cátions e ânions.

Métodos potenciométricos de análise baseiam-se na medida de diferença de potencial entre dois eletrodos, sendo um de referência e outro indicador, imersos na solução em estudo. Segundo Harris (2005), o eletrodo de referência é definido como uma meia-célula que tem um potencial conhecido independente da composição da solução do analito, sob temperatura constante. Um eletrodo indicador ideal deve responder rapidamente e de maneira reprodutível às variações na atividade do íon de interesse. O potenciômetro faz uma comparação do potencial desenvolvido na célula quando o eletrodo indicador é imerso na solução do analito, com seu potencial quando imerso em uma ou mais soluções padrão de concentrações conhecidas do

analito – curva de calibração. Desta forma, o potencial que o eletrodo assume é função da concentração do analito de uma solução em estudo.

Atualmente, estão muito difundidos no meio analítico os eletrodos combinados. Estes eletrodos reúnem as duas meia-células, de referência e indicador, em um eletrodo só, obtendo mais praticidade e simplicidade. A **Figura 2** representa este tipo de eletrodo com suas particularidades, onde se pode observar a formação de uma membrana no eletrodo íon seletivo. A composição original desta membrana é responsável, via processos de troca iônica, pela seletividade do eletrodo a vários outros íons que podem ocorrer na amostra, conforme Harris (2005).

A determinação de cianeto livre por potenciometria direta utilizando eletrodo íon seletivo também é muito difundida. Existem diversas pesquisas no que tange ao desenvolvimento e aplicação de eletrodos mais sensíveis e seletivos para o íon cianeto, como é o caso da realizada por Yari e Sepahvand (2011). Neste trabalho, nanotubos de carbono de paredes múltiplas são preenchidos com Ag (I) e utilizados como elemento sensor de potencial em eletrodos de pasta de carbono na determinação de cianeto livre em soluções aquosas. Seu limite de detecção, para este caso, foi de 13,0 nM.



**Figura 2** - Exemplo de eletrodo combinado utilizado em análises potenciométricas.

## 2.3. CROMATOGRAFIA

Segundo Skoog *et al.* (2007), a química analítica é uma ciência de medição que consiste em um conjunto de métodos que são úteis em todos os campos da ciência. A análise quantitativa determina as quantidades relativas dos analitos em termos numéricos, ou seja, indica a quantidade de cada substância presente em uma amostra. E é nesse contexto que a cromatografia está inserida, por se tratar de um tópico da química analítica instrumental. Ainda segundo Skoog e co-autores (2007), a cromatografia é um método com ampla aplicabilidade que permite a separação, identificação, purificação e determinação de componentes químicos em diversas misturas.

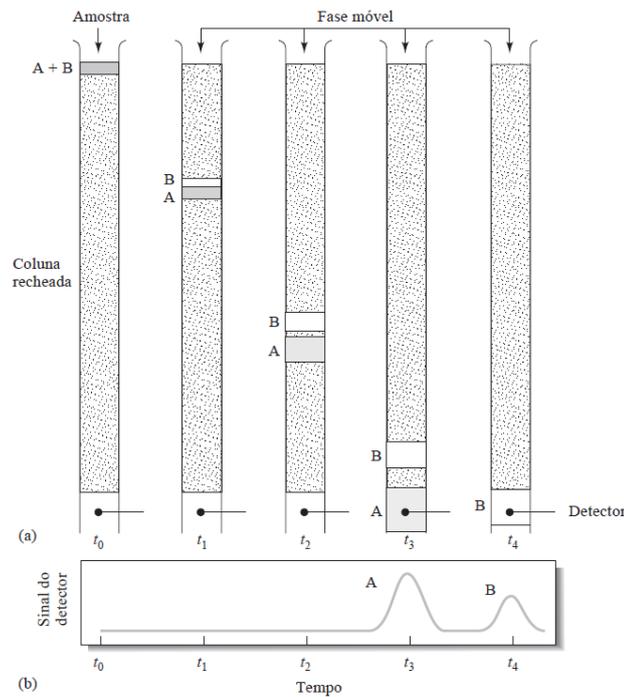
Cromatografia é uma técnica na qual os componentes de uma mistura são separados com base nas diferenças de velocidade nas quais são transportados através de uma fase fixa estacionária (FE) por uma fase móvel (FM) líquida ou gasosa. De acordo com Baccan *et al.* (1979), quando a FM permeia pela FE ocorre um atraso de alguns componentes da mistura em relação aos outros componentes devido ao nível de interação dos analitos presentes na FM com a FE. Esta migração diferencial pode ser então mensurada. Desta forma, o tempo que o analito fica retido na FE, chamado de tempo de retenção (TR), pode ser usado como parâmetro qualitativo já que cada analito possui uma interação diferenciada.

### 2.3.1. Coluna Cromatográfica

A coluna cromatográfica trata-se de uma tubulação recheada com um sólido finamente dividido, podendo ter diversas granulometrias, que retarda o avanço da fase móvel, de acordo com Skoog *et al.* (2007).

A **Figura 3** mostra o que ocorre quando a FM permeia a FE, processo esse conhecido por eluição. Nesta Figura, os componentes A e B da amostra são injetados ao mesmo tempo ( $t_0$ ) na coluna fazendo uso de um eluente – solvente responsável por transportar os componentes pela FE. Com o decorrer do tempo ( $t_1$ ,  $t_2$  e  $t_3$ ), os componentes vão se separando até que o componente A, de menor afinidade com a FE, deixa primeiramente (em  $t_3$ ) a coluna; e o componente B só no tempo  $t_4$ . Essa diferença de tempos de retenção na coluna pode ser sentida pelo detector. Conforme os analitos vão deixando a coluna e se dirigindo ao detector,

picos são gerados em diferentes intensidades de maneira a construir um gráfico (intensidade do sinal *versus* tempo) chamado de cromatograma. Assim, sabendo-se o tempo de retenção característico de determinadas substâncias, pode-se fazer uma análise qualitativa e quantitativa da amostra.



**Figura 3 -** Processo de eluição pela coluna.

Fonte: Skoog *et al.*, 2007

### 2.3.2. Tipos de Cromatografia

A forma primária de se classificar os métodos cromatográficos é de acordo a forma física, entre cromatografia planar e em coluna. De acordo com Degani *et al.* (1998), a cromatografia planar abrange a cromatografia em papel e a cromatografia em camada delgada, ambas utilizando a capilaridade para que a fase móvel desloque-se pela FE. Na cromatografia em coluna a fase estacionária está presa em uma tubulação e a FM é forçada através dela.

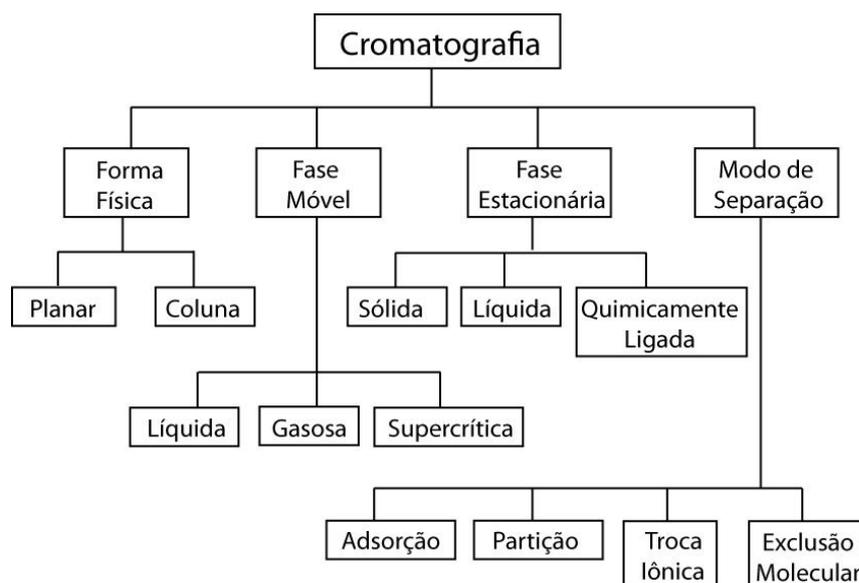
A cromatografia também pode ser classificada pela fase móvel empregada, mais especificamente pelo estado da matéria em que ela se encontra: gasoso, líquido ou fluído supercrítico. A cromatografia líquida se subdivide em cromatografia líquida clássica, onde a fase móvel escoou pela FE apenas usando a gravidade como

força motriz, e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) que usa bombas trabalhando a altas pressões devido o tamanho diminuto do material que é produzido a FE, segundo Degani, Cass e Vieira (1998). A cromatografia que usa FM gasosa é dividida em cromatografia gasosa (CG) e cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR). A primeira utiliza colunas com material empacotado de maior diâmetro, enquanto que a CGAR utiliza colunas extremamente finas em que a FE é um filme depositado sobre a mesma.

Outro critério para classificação dos métodos cromatográficos é quanto à fase estacionária utilizada. Existem as fases estacionárias sólidas, líquidas e quimicamente ligadas. Tanto a FE líquida quanto a FE quimicamente ligada necessitam de um suporte sólido, com a diferença que a FE quimicamente ligada é modificada pela ligação de compostos orgânicos a sua estrutura constituída geralmente de sílica, de acordo com Collins *et al.* (2002).

Há ainda a classificação pelo modo de separação: adsorção, partição, troca iônica, exclusão molecular ou misturas desses mecanismos. A **Figura 4** mostra o fluxograma que resume as classificações adotadas para os métodos cromatográficos.

A cromatografia iônica, alvo de estudo do presente trabalho, é classificada como sendo uma cromatografia líquida de alta eficiência, tendo uma fase estacionária sólida e utilizando a troca iônica como meio de separação.



**Figura 4** - Classificação dos métodos cromatográficos.

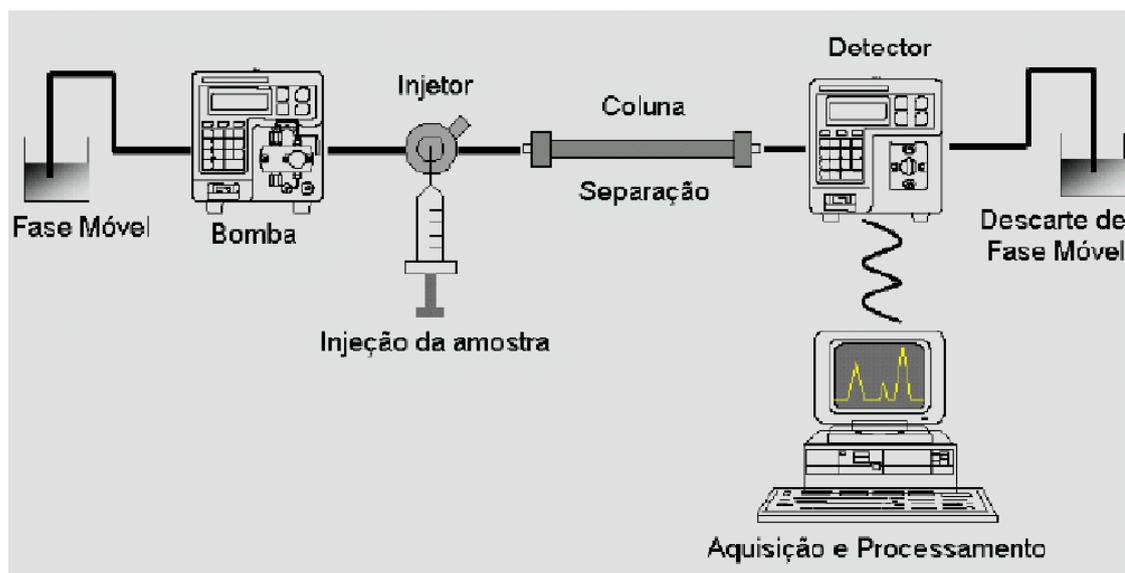
## 2.4. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

Conforme dito anteriormente, a cromatografia líquida de alta eficiência emprega uma fase móvel líquida e uma fase estacionária muito finamente dividida. Este tamanho diminuto dos recheios das colunas faz com que sejam necessárias pressões consideravelmente altas, devido à baixa permeabilidade da FM na FE. A CLAE também costuma ser chamada de HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*.

São infinitas as aplicações da CLAE, pois a única condição desta técnica é que a amostra seja solúvel na fase móvel. Um cromatógrafo de CLAE pode inclusive analisar compostos que a cromatografia gasosa (CG) não consegue devido à limitação desta última de que os analitos sejam voláteis e termicamente estáveis. Segundo Ciola (1998), a CLAE pode determinar diversos compostos, dentre os quais: proteínas, ácidos nucleicos, aminoácidos, corantes, polissacarídeos, pigmentos de plantas, compostos iônicos, íons metálicos, lipídeos polares, polímeros sintéticos, surfactantes, fármacos, complexos de metais e sais iônicos.

As vantagens de se adotar métodos na área da CLAE, citadas por Snyder e Kirkland (1979), são o menor tempo de análise, a alta resolução, a boa sensibilidade, a versatilidade e a possibilidade de automação. Contudo esta cromatografia apresenta desvantagens como, por exemplo, o alto custo da instrumentação, o alto custo de operação, pouca aplicabilidade para análises qualitativas, a falta de detector universal sensível e a necessidade de experiência do analista.

A **Figura 5** ilustra uma montagem instrumental que compõe o equipamento de CLAE. Resumidamente, a fase móvel é bombeada por sistema de bombeamento de alta pressão para o injetor, onde a amostra se solubilizará na FM. Essa passa, então, pela coluna de separação, que é o coração da CLAE, contendo a FE que irá interagir com os analitos presentes na amostra. Após passar pela coluna, os componentes da amostra que tem menos afinidade com a FE chegam primeiro ao detector. Esta diferença entre os tempos em que os componentes ficam retidos na coluna e a intensidade do sinal do detector é analisada por um sistema de aquisição e processamento gerando os cromatogramas.



**Figura 5** - Sistema básico de um equipamento de CLAE.

Fonte: <[http://dc404.4shared.com/doc/9a\\_db\\_AR/preview.html](http://dc404.4shared.com/doc/9a_db_AR/preview.html)>. Acesso: 18 outubro 2013.

#### 2.4.1. Fase Móvel

A fase móvel não deve ser administrada sem que antes sejam realizados procedimentos que retirem os possíveis gases e impurezas do solvente para que não seja comprometida a análise. Os gases produzem bolhas na coluna causando, assim, um alargamento de banda; além disso, as bolhas e os particulados interferem no desempenho da maioria dos detectores, de acordo com Skoog *et al.* (2007). Para minimizar esses erros, a fase móvel tem de ser filtrada e desgaseificada. Já existem cromatógrafos que possuem filtros na entrada da FM que retêm particulados e desgaseificadores com sistema de aplicação de vácuo, dispositivo de aquecimento e agitação ou, com um sistema de *sparging* (pulverização). Nesse sistema, os gases dissolvidos são arrastados para fora da solução por pequenas bolhas de um gás inerte que não é solúvel na fase móvel.

A escolha de uma composição adequada da fase móvel é de suma importância nas determinações analíticas que utilizam a CLAE. O Triângulo de seleção de fases móveis apresentado por Snyder e Kirkland (1979) e mostrado na **Figura 6** resume o processo de escolha de um bom solvente para a fase móvel. Na base do triângulo e em maior quantidade, estão os solventes que não podem ser empregados na CLAE devido a limitações impostas por suas propriedades físicas. Logo acima da base do triângulo encontra-se a fração que corresponde aos

solventes que possuem as propriedades físicas adequadas, contudo não tem fatores de capacidade ( $k$ ) e fator de separação ( $\alpha$ ) convenientes. Acima desta parte do triângulo, estão os solventes que tem um bom  $k$  e que, entretanto, possuem coeficientes de partição iguais, ou seja, os valores de  $\alpha$  não são satisfatórios. O topo do triângulo representa uma diminuta fração de solventes que possuem todos os pré-requisitos adequados para serem empregados como fase móvel em CLAE: propriedades físicas,  $k$  e  $\alpha$  adequados. Segundo Sadek (2004), fator de capacidade ou fator de retenção é o termo usado para descrever a migração de uma espécie por meio de uma coluna cromatográfica; e fator de separação é a razão dos fatores de capacidade de dois picos adjacentes - é um parâmetro que descreve a resolução entre dois picos.



**Figura 6** - Triângulo de seleção de fases móveis.

Fonte: Ciola, 1998.

Com relação às propriedades físicas da fase móvel, Snyder e Kirkland (1979) afirmam que é desejável uma viscosidade baixa do solvente, pois, além de facilitar o bombeamento, em viscosidades baixas o risco de ocorrer queda de pressão dentro da coluna é menor. Também é desejável que os solventes possuam baixa pressão de vapor para que não haja contaminação do ambiente de trabalho e perda de reprodutibilidade da vazão e, conseqüentemente, dos tempos de retenção. Segundo Ciola (1998), outra propriedade que deve ser considerada é a compressibilidade, pois quanto maior a compressibilidade do líquido, menores serão os desempenhos das bombas afetando as suas capacidades de reproduzir as vazões programadas. São importantes, ainda, propriedades como índice de refração (para detectores de ultravioleta), ponto de fulgor e toxicidade.

### 2.4.2. Sistemas de Bombeamento

Um dos principais motivos da CLAE ainda ser um método bastante dispendioso, o sistema de bombeamento é constituído de bombas fabricadas com safira e rubi. De acordo com Skoog, Holler e Nieman (2001), uma bomba de cromatografia líquida deve ter a capacidade para gerar pressões de até 6.000 psi (libras/polegadas quadradas) e vazões na faixa de 0,1 a 10 mL min<sup>-1</sup>. Deve, ainda, apresentar resistência à corrosão da fase móvel, ser livre de pulsação na saída da bomba e ter boa reprodutibilidade de pressão – frequentemente a resistência à pressão da coluna muda e a vazão também deve mudar.

Um tipo de bomba com as características apresentadas acima é a bomba recíproca. Ela produz um fluxo pulsado que é atenuado por um amortecedor de pulsos localizado à saída da bomba. Segundo Collins, Braga e Bonato (2006), na sua versão mais barata, a bomba recíproca de pistão único pode apresentar cavitação, que é a formação de bolhas durante o movimento do pistão devido à compressibilidade dos líquidos. Este erro é corrigido quando se faz o uso de uma bomba de pistão duplo que, além de ser mais cara, requer maior manutenção. Há ainda dois outros tipos de bombas: a bomba de seringa e a bomba pneumática; ambas apresentando capacidade e pressão de saída limitadas.

Outra propriedade da bomba ideal para CLAE é a versatilidade. Uma bomba cromatográfica pode trabalhar com dois ou mais solventes utilizando uma programação por gradiente variando a composição da fase móvel de tempos em tempos. Esta “eluição por gradiente” equivale a “programação de temperatura” na cromatografia gasosa, pois o propósito é o mesmo: alterar o *k* e melhorar a eficiência da separação. Por vezes a eluição por gradiente pode aumentar a velocidade da análise, já que os solventes empregados são de polaridades diferentes assim como os componentes de certas amostras que vão se solubilizar na fase móvel. Assim, uma mudança rápida da polaridade da fase móvel pode efetuar uma análise mais rápida e mais eficiente, segundo Ciola (1998).

A eluição com um único solvente ou com uma mistura de solventes de composição constante, também é bastante utilizada para amostras menos complexas e é conhecida por eluição isocrática.

### 2.4.3. Sistemas de Injeção da Amostra

De acordo com Collins, Braga e Bonato (2006), atualmente os sistemas de injeção mais simples são as válvulas de amostragem fabricadas em politetrafluoretileno (PTFE) e aço inoxidável contendo uma alça de amostragem que é preenchida com a amostra por uma seringa. Toda vez que se deseja mudar o volume de injeção deve-se trocar a alça de amostragem. Para corrigir este problema, muitos laboratórios já contam com um sistema de injeção automática. Estes auto-injetores não necessitam da intervenção do analista entre a injeção de uma amostra e outra aumentando em muito a reprodutibilidade das injeções.

Ainda conforme Collins, Braga e Bonato (2006), em ambos os tipos de sistema de injeção a amostra deve ser injetada de maneira que a fase móvel possa arrastar a amostra para dentro da coluna. Sempre é introduzido um volume bem maior de amostra para que os capilares possam ser lavados com a própria amostra retirando, assim, o residual da amostra anteriormente injetada. Pode-se ainda fazer uso de temperatura controlada por fornos com o propósito de diminuir a viscosidade de algumas soluções.

### 2.4.4. Colunas

As colunas cromatográficas são geralmente construídas de tubos de aço inoxidável de baixo carbono para resistir às altas pressões empregadas. A maioria das colunas apresenta comprimento na faixa de 10 a 30 cm e possuem diâmetros internos entre 2 e 5 mm, conforme Skoog, Holler e Nieman (2001). As colunas são recheadas com partículas de diâmetros de apenas 3 a 10  $\mu\text{m}$ , o que diminui em muito a pressão do sistema. Mais recentemente foram desenvolvidas microcolunas com diâmetros internos de até 1 mm e comprimentos de 3 a 7,5 cm, que realizam uma separação de componentes em questão de segundos. Outra vantagem das microcolunas é economia do solvente da fase móvel, já que as corridas analíticas são mais rápidas.

É comum os cromatógrafos serem equipadas com uma coluna de guarda (ou pré-coluna) localizada entre o injetor e a coluna cromatográfica. A coluna de guarda tem a função de proteger a coluna, pois remove as partículas maiores e os contaminantes da FM. Além disso, a coluna de guarda serve para saturar a fase

móvel com a fase estacionária de forma que as perdas de fase estacionária na coluna analítica sejam minimizadas. A coluna de guarda é constituída da mesma FE da coluna analítica, entretanto o tamanho das partículas são maiores para minimizar a queda de pressão, de acordo com Skoog, Holler e Nieman (2001).

A maioria dos cromatógrafos é equipada, também, com um sistema de aquecimento da coluna podendo chegar a 120 C. Segundo Collins, Braga e Bonato (2006), aumentando a temperatura diminui-se a viscosidade da FM melhorando o desempenho da coluna. Entretanto, deve-se tomar o cuidado para não exceder muito a temperatura da coluna, pois dessa forma alguns componentes da amostra ou a própria FM podem sofrer decomposição. O excesso de temperatura pode ocasionar, também, a formação de bolhas no detector causando instabilidade da linha de base.

#### **2.4.5. Detectores**

O detector é um transdutor que converte de forma contínua as mudanças de concentração ou de massa da fase móvel eluente em um sinal. De acordo com Ciola (1998), um detector ideal para a CLAE seria aquele com as seguintes características: alta sensibilidade, baixo limite de detecção, resposta rápida a todos os solutos, insensibilidade a mudanças na temperatura e na vazão da fase móvel, alta seletividade e grande reprodutibilidade.

Diferentemente da cromatografia gasosa em que há o detector por ionização de chama (FID) que pode determinar uma vasta gama de compostos, a cromatografia líquida não possui um detector universal com alta sensibilidade, o que justifica os diversos tipos de detectores disponibilizados pelos fabricantes. Segundo Scott (1996), 80% das análises realizadas em CLAE utilizam algum tipo de detector espectrofotométrico e mais de 95% de todas as análises são realizadas utilizando um desses quatro detectores: espectrofotométrico, eletroquímico, fluorescência ou índice de refração. Suas propriedades podem ser evidenciadas na **Tabela 1**.

Existem, ainda, alguns detectores que não são tão comuns por serem de aplicação mais específica como, por exemplo, os detectores de espalhamento de luz, espectrômetro de massas, radioatividade, espectrofotômetro no infravermelho, dicroísmo circular e de condutividade elétrica. Entretanto, estes detectores são de

fundamental importância na determinação de diversos compostos como enantiômeros, íons, toxinas e compostos radiomarcados.

**Tabela 1** - Propriedades dos principais tipos de detectores de CLAE.

Item	Detector Espectrofotométrico (UV-Vis)	Detector por Índice de refração	Detector por Fluorescência	Detector Eletroquímico
Princípio de operação	Absorbância de luz na faixa do UV-Vis	Mudanças no índice de refração da FM	Emissão fluorescente após excitação com luz	Oxidação ou redução em potencial fixo
Tipo	Seletivo	Universal	Altamente seletivo	Seletivo
Quantidade mínima detectável (g mL <sup>-1</sup> )	Fixo: 10 <sup>-10</sup> Var: 10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-7</sup>	De 10 <sup>-9</sup> até 10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-12</sup>
Sensibilidade à temperatura	Baixa	Alta	Baixa	Média
Sensível à vazão da FM	Não	Não	Não	Sim
Útil com gradientes	Sim	Não	Sim	Não
Aplicações	Compostos que absorvem na região de trabalho	Compostos em geral	Compostos ou derivados que fluorescem	Espécies que se oxidam ou se reduzem

Fonte: Scott, 1996.

#### 2.4.6. Processamento de Dados

Os sinais detectados pelo sistema de detecção são enviados na forma de impulsos elétricos para um registrador ou um microcomputador. Neles as informações são processadas e é emitido um cromatograma contendo os tempos de retenção e a magnitude dos sinais dos compostos presentes na amostra. A partir desse cromatograma, pela área dos picos cromatográficos, e de uma curva de calibração feita com soluções-padrão podem-se descobrir as concentrações dos analitos, uma vez que a área/altura dos picos é proporcional a concentração dos analitos.

## Capítulo III – Objetivos

---

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo estudar a viabilidade de utilização da cromatografia iônica como método alternativo de quantificação de cianeto em água potável.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a toxicidade do cianeto para os seres humanos;
- Fazer uma revisão bibliográfica da cromatografia líquida de alta eficiência e mais particularmente da cromatografia iônica;
- Comparar os métodos mais utilizados de quantificação de cianeto com a cromatografia iônica;
- Fazer uma comparação de custo entre as técnicas estudadas.

## Capítulo IV – Proposta Tecnológica

---

### 4. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A proposta tecnológica deste trabalho visa procurar uma técnica alternativa que possa oferecer resultados satisfatórios em comparação com as técnicas oficiais, e que possa gerar menor volume de resíduos. Isto seria interessante para que os laboratórios de análises ambientais, tanto públicos como privados, possam realizar o controle de qualidade da água distribuída com menor custo a longo prazo e diminuindo o impacto ambiental.

Acredita-se que esta técnica possa vir a ser a cromatografia iônica que apresenta, ainda, outras vantagens em relação às técnicas mais comumente empregadas pelos laboratórios como a potenciometria e a espectrofotometria. Estes benefícios seriam melhor sensibilidade, reprodutibilidade e exatidão.

## 5. METODOLOGIA

### 5.1. CROMATOGRAFIA IÔNICA

#### 5.1.1. Histórico

Segundo Samuelson (1963), em 1850 Way e Thompson observaram a remoção de íons amônio do solo por soluções que o transpassavam, substituindo amônio por quantidade equivalente de  $\text{Ca}^{2+}$ . Com base nessas observações começaram a ser pesquisados materiais que poderiam ser usados como trocadores iônicos. No início, as principais dificuldades encontradas eram a baixa capacidade de troca e a dificuldade de regeneração dos trocadores; e a aplicação principal era na área de tratamento de água.

Somente em 1917 o processo de troca iônica foi relacionado com a área analítica. À época, utilizou-se o método para determinação de amônio em urina. Aproximadamente, em 1935, foram desenvolvidas as primeiras resinas orgânicas de troca iônica.

Entretanto, a CLAE utilizou-se dos conhecimentos de processo de troca iônica somente no ano de 1975. Neste ano, Small e colaboradores promoveram a separação de cátions com eluente HCl, utilizando coluna supressora de troca aniônica e detecção por condutividade. Esta data é tida como o nascimento da cromatografia iônica (CI).

Em 1979, Gjerde *et al.* criaram a “CI não suprimida” (sem supressora), com colunas de baixa capacidade, eluentes baixa condutância, grande flexibilidade e menor sensibilidade que a CI suprimida. Supressores eletrolíticos de alta eficiência foram criados no ano de 1992 e são tidos como supressão com auto-regeneração.

Atualmente, devido as suas inúmeras qualidades, o número de pesquisas na área da CI tem aumentado grandemente. Micro-colunas, colunas capilares, novos eluentes e softwares são só alguns exemplos do desenvolvimento de novas tecnologias.

### 5.1.2. Aplicações

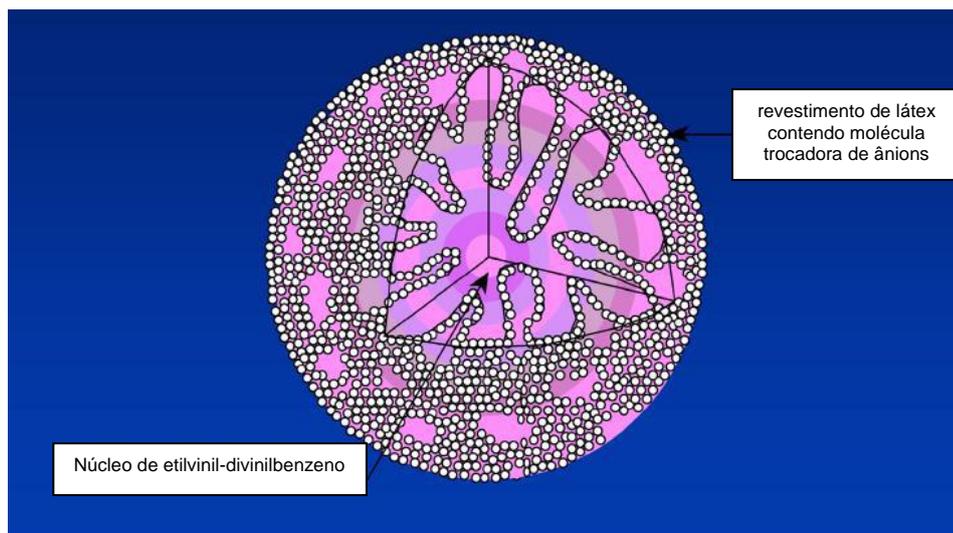
A cromatografia iônica possui diversas aplicações em muitas áreas do conhecimento. Através dela podem ser feitas análises em matrizes clínicas, biológicas, residuais, industriais, bioquímicas e ambientais.

As primeiras utilizações foram com o intuito de determinar cátions e ânions inorgânicos, mas atualmente determinam-se também bases e ácidos inorgânicos, aminoácidos e carboidratos.

Outras aplicações mais específicas para a cromatografia de troca iônica são a deionização da água, separação de misturas de compostos carregados, análise de elementos complexados, despigmentação de licores, purificação de macromoléculas e separação de fármacos e seus metabólitos, de acordo com Collins, Braga e Bonato (2006).

### 5.1.3. Fase Estacionária

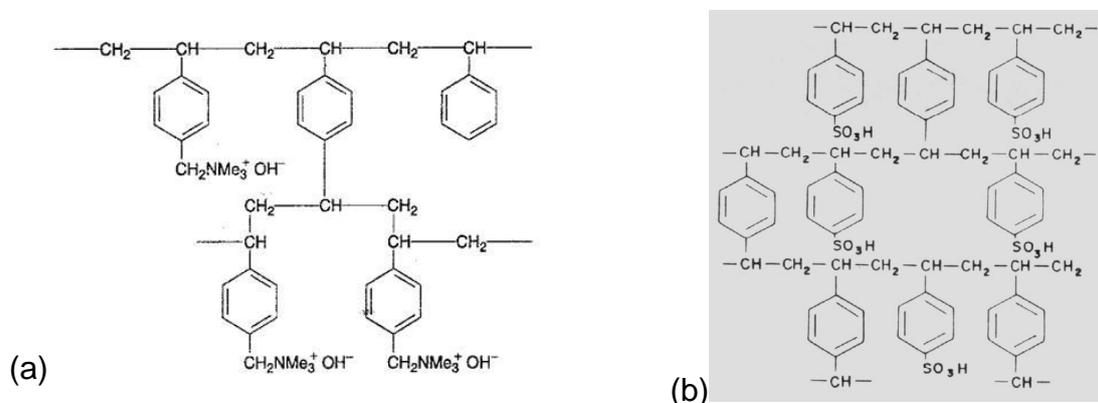
As fases estacionárias utilizadas na CI são fabricadas principalmente a partir de dois materiais básicos: resinas sintéticas trocadoras de íons e derivados da sílica. As resinas sintéticas trocadoras de íons são polímeros porosos de alta massa molar obtidas geralmente por polimerização em suspensão. Os monômeros mais comumente usados para este fim são o estireno, o metil acrilato de alquila, o etil vinil benzeno e o divinil benzeno. Já os trocadores derivados da sílica são compostos por partículas de sílica recobertas por polímeros com grupos catiônicos ou aniônicos em sua superfície, conforme Ciola (1998). Um exemplo da estrutura interna de uma resina trocadoras de íons é apresentado na **Figura 7**.



**Figura 7** - Estrutura física de uma resina trocadora de ânions com macroporos utilizada em colunas do modelo IonPac AS9-HC ou AS18, marca Dionex.

Fonte: <<http://www.dionex.com/en-us/products/columns/ic-rfic/carbonate-eluent-packed/ionpac-as9hc/lp-73218.html>>. Acesso: 28 outubro 2013.

De acordo com Gonçalves Jr. (2003), as resinas trocadoras de íons contêm um grande número de grupos funcionais iônicos por molécula. As resinas trocadoras de cátions contêm grupos ácidos, enquanto as resinas trocadoras de ânions possuem grupos básicos. Os trocadores do tipo ácido forte apresentam grupos sulfônicos ligados à matriz polimérica e têm aplicação mais ampla que os trocadores tipo ácido fraco, os quais devem sua ação a grupos carboxílicos. De forma similar, os trocadores de ânions tipo base forte possuem grupos amínicos quaternários, enquanto os do tipo base fraca contêm aminas secundárias ou terciárias. A **Figura 8** mostra a configuração molecular de um trocador aniônico e de um trocador catiônico com seus respectivos grupos trocadores básicos e ácidos.



**Figura 8** - Estrutura molecular de dois trocadores de íons: a) aniônico com grupos trocadores  $\text{NMe}_3^+$ ; b) catiônico com grupos trocadores sulfônicos.

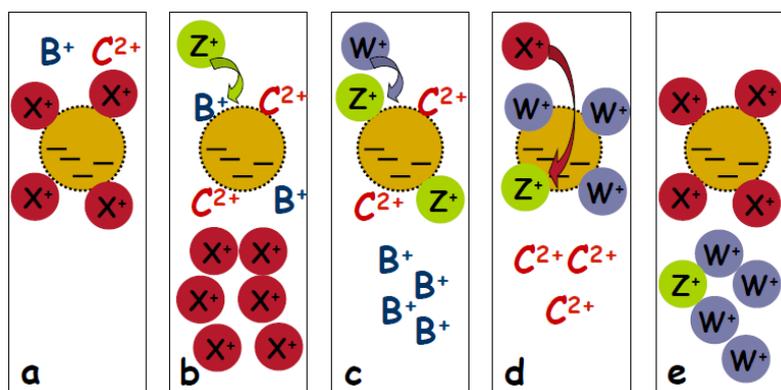
Fonte: Gonçalves Jr., 2003.

Em ambos os casos de trocadores, resinas ou derivados de sílica, ocorre um equilíbrio químico, tanto aniônico quanto catiônico. Abaixo é exemplificado um equilíbrio do tipo aniônico de base fraca:



O mecanismo de troca iônica pode ser mais bem visualizado através da **Figura 9** que exemplifica o processo de troca catiônica, entretanto ideia similar ocorre para a troca aniônica. Em (a) os grupos do trocador catiônico estão em equilíbrio com os seus contra-íons  $X^+$ ;  $B^+$  e  $C^{2+}$  são compostos a serem separados. No quadro (b), quando determinada quantidade da amostra é introduzida na coluna, ocorre uma reação de troca liberando quantidade equivalente de  $X^+$ , anteriormente ligado à matriz, e adsorvendo os analitos  $B^+$  e  $C^{2+}$ . Em (c) é aplicado um eluente que contém íons  $Z^+$  com uma afinidade um pouco maior pelos grupos trocadores da resina ocorrendo a troca de  $B^+$  (de menor afinidade) por  $Z^+$ . Após isso, em (d), um segundo eluente, contendo os íons  $W^+$ , substitui a substância  $C^{2+}$  ligada mais fracamente à resina que  $W^+$  e, também, que o outro analito  $B^+$ . Por fim, ocorre a remoção dos íons  $W^+$  e  $Z^+$  ligados à resina por adição de concentrações crescentes de  $X^+$  regenerando a coluna, como mostra o quadro (e). Desta forma, o equilíbrio entre a fase móvel e a fase estacionária é restabelecido e os analitos  $B^+$  e  $C^{2+}$  são devidamente separados.

Segundo Ciola (1998), as colunas cromatográficas que contém a FE podem ter um diâmetro de 1/4 a 1/8 polegadas com comprimento variando de 5 a 50 cm, dependendo do problema analítico. O material mais comumente empregado para a fabricação das colunas é o aço inoxidável 316, mas já se encontram colunas fabricadas em titânio, teflon e poli(éter éter cetona) (PEEK).



**Figura 9** - Mecanismo de troca iônica.

#### 5.1.3.1. Capacidade

A capacidade de troca de uma FE é definida como a medida da quantidade de grupos carregados ou potencialmente carregados, presentes na FM, que podem ser trocados por grama de trocador seco. Portanto, quanto maior o número de sítios ativos disponíveis para a troca iônica, maior a capacidade de troca, conforme Gonçalves Jr. (2003). Esta definição de capacidade só é válida quando há um equilíbrio completo entre as fases estacionária e móvel, por isso, também é conhecida como capacidade estática. Em contraste, a capacidade dinâmica é conhecida como sendo o número dos grupos funcionais que estão realmente disponíveis durante um processo cromatográfico.

Geralmente, em CLAE são aplicadas FE de alta capacidade com mais de  $200 \mu\text{mol g}^{-1}$ , contudo materiais de baixa capacidade (menor que  $100 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) são muito apropriados para a análise de amostras com uma força iônica baixa e, conseqüentemente, para uma matriz de carga baixa. Nesses materiais não se devem analisar amostras de alta força iônica nem eluir eluentes muito concentrados para não sobrecarregar o sistema ocasionando a formação de picos deformados e queda de eficiência da coluna, segundo Eith *et al.* (2006).

#### 5.1.3.2. Seletividade

Outra propriedade que deve ser levada em conta no momento da escolha de uma coluna analítica é a seletividade da FE. Para isto, como regra geral tem-se que quanto maior é a densidade de carga (carga/raio solvatado) do íon analito, maior é a sua afinidade com a fase estacionária. Ou seja, íons com maior carga e pequeno raio de solvatação apresentam maior retenção devido às interações coulombicas mais intensas, conforme Eith *et al.* (2006).

De acordo com Collins, Braga e Bonato (2006), para a seletividade ainda devem ser consideradas influências como polarizabilidade do íon analito, grau de ligações cruzadas da resina, tipo de trocador iônico, temperatura da coluna e; pH, força iônica e contra-íon da fase móvel.

#### 5.1.4. Fase Móvel

A grande importância da fase móvel é justificada pela sua versatilidade. A facilidade com que se pode alterar a FM, a fim de influenciar na eficiência da

separação, enquanto que a coluna e o sistema de detecção são de difícil mudança, torna o conhecimento de suas propriedades indispensável.

Antes de se utilizar um solvente como eluente (fase móvel), segundo Eith *et al.* (2006), deve-se atentar para as seguintes características do mesmo: compatibilidade com o sistema de detecção e de supressão; natureza química e concentração do íon eluente; pH e temperatura; capacidade de tamponamento e habilidade em complexar componentes iônicos da amostra.

De acordo com Collins, Braga e Bonato (2006), em cromatografia de íons a fase móvel pode ser constituída por soluções ácidas, básicas ou soluções-tampão, fosfato, borato, citrato e acetato. Ainda, podem ser adicionados aos tampões, soluções de sais neutros ou solventes orgânicos para aumentar a seletividade ou a força iônica da fase móvel.

### 5.1.5. Sistemas de Supressão

Antes de 1975, ano da criação efetiva da cromatografia iônica aplicada a CLAE, o maior empecilho para a difusão da cromatografia iônica nos laboratórios era a alta condutividade dos eluentes empregados. Esta grande condutividade era necessária para que a FM pudesse retirar os íons analitos já aderidos na resina da coluna, realizando o processo de troca iônica. Contudo, isto ocasionava uma sobreposição da condutividade dos íons dos analitos pelos componentes da fase móvel reduzindo, assim, a sensibilidade do detector - que geralmente é de condutividade. Para resolver este problema foi instalada uma coluna supressora entre a coluna analítica e o sistema de detecção, conforme Skoog, Holler e Nieman (2001). Este método ficou conhecido por cromatografia de íons com duas colunas.

De acordo com Ciola (1998), quando se deseja quantificar ânions deve-se utilizar uma coluna supressora catiônica para suprimir a condutância da FM. Na supressora, ocorre a troca do cátion associado à resina ( $H^+$ , no exemplo) pelo contra-íon do eluente ( $Na^+$ ) produzindo, na reação, um ácido fraco ( $H_2CO_3$ ) pouco dissociado que não contribui significativamente para a condutividade:



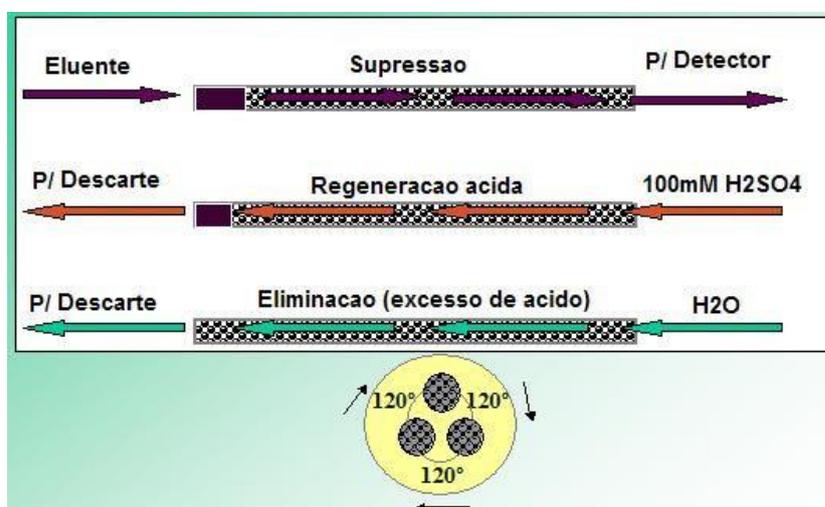
Além disso, no mesmo momento em que houve a reação acima, quando da determinação hipotética de  $Cl^-$  usando  $NaHCO_3$  como eluente, ocorreu também o

aumento da condutância do soluto, pois o sódio é substituído pelo hidrogênio (7 vezes mais condutor) na amostra:



Algo semelhante ocorre quando da determinação de cátions com coluna analítica catiônica. Deve-se utilizar uma coluna supressora aniônica onde a condutância dos íons do eluente será suprimida, formando espécies moleculares de ionização limitada, como a água.

Ainda segundo Ciola (1998), entre 1975 a 1981 foram utilizadas como supressoras colunas empacotadas com resinas impregnadas de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  que, dentre outros inconvenientes, necessitavam de regenerações constantes a cada 8h. Atualmente, a regeneração – reposição dos íons  $\text{H}^+$  (por exemplo) da coluna supressora – é feita de modo contínuo. A **Figura 10** mostra um supressor químico tipo “*packed-bed*” que possui três unidades supressoras idênticas que realizam giros de  $120^\circ$  similares aos de um revólver. Enquanto uma das unidades faz a supressão, a outra é regenerada com ácido sulfúrico e uma terceira unidade é lavada com água ultrapura estando pronta para uma nova operação de supressão.

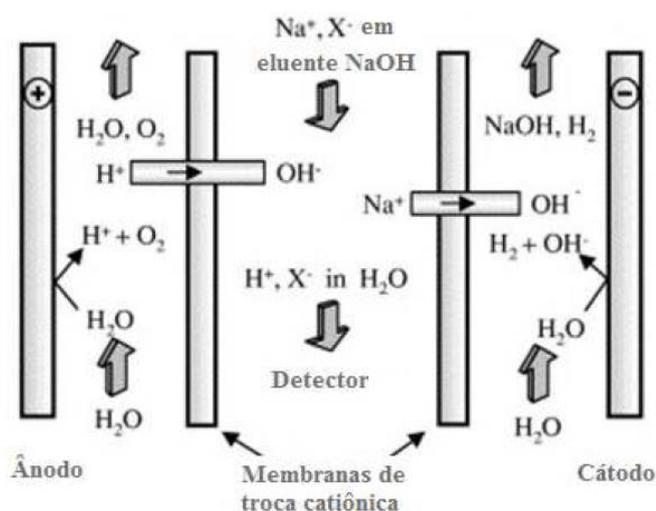


**Figura 10** - Supressor químico tipo “*packed-bed*” de operação contínua.

Fonte: Eith *et al.*, 2006.

Segundo Haddad *et al.* (2003), em contrapartida à supressão química foi desenvolvida a supressão eletrolítica. Nesse tipo de supressão, um potencial elétrico é aplicado entre um cátodo e um ânodo para facilitar o transporte de íons por meio de membranas trocadoras catiônicas ou aniônicas. A **Figura 11** exemplifica uma supressora eletrolítica de troca aniônica que usa  $\text{NaOH}$  como eluente. Observa-se

que o eluente passa entre duas membranas de troca de cátions e é convertido em  $\text{H}_2\text{O}$  indo para o detector com condutividade suprimida. A principal vantagem desse tipo de supressora é não utilizar reagentes para sua regeneração, pois ela pode ser regenerada com água ultrapura (nos modelos mais antigos) ou, tão somente, pela aplicação de uma diferença de potencial elevada (auto-supressão).



**Figura 11** - Supressora eletrolítica de troca aniônica.

Fonte: Haddad *et al.*, 2003.

### 5.1.6. Sistemas de Detecção

Vários tipos de detectores podem ser utilizados na cromatografia iônica, a saber: condutividade, amperométrico, espectrofotométrico, espectrometria de massas e fluorimetria. Dentre esses os mais comumente empregados são os detectores de condutividade, amperométrico e espectrofotométrico.

#### 5.1.6.1. Detector Espectrofotométrico

Os detectores espectrofotométricos foram os primeiros sistemas de detecção utilizados para CLAE. De acordo com Collins, Braga e Bonato (2006), estes detectores quantificam a absorbância da energia, tanto na faixa espectral do UV quanto do Visível, por parte dos analitos da amostra. Seleciona-se o comprimento de onda característico do analito que, na saída da coluna, vai reagir com um agente complexante produzindo um complexo que será detectado. Apesar de serem versáteis, sensíveis e de simples aplicação, estes detectores só podem ser utilizados

para a determinação de íons que podem absorver radiação, como por exemplo, nitrato, amônio, brometo e iodeto.

#### 5.1.6.2. Detector Amperométrico

Segundo Scott (1996), o detector amperométrico é classificado como um detector eletroquímico e é constituído de 3 eletrodos: de trabalho (feito de carbono vitrificado, pasta de carbono ou amálgama de ouro), de referência e contra-eletródo. Um processo de oxidação ou redução dos analitos ocorre no eletrodo de trabalho, ao passo que o eletrodo de referência realiza a compensação de qualquer mudança na condutividade de fundo da fase móvel. O contra-eletródo tem a função de retirar a corrente proveniente da reação eletroquímica, impedindo que isso influencie o potencial do eletrodo de referência.

Os sistemas de detecção por amperometria são dotados de uma cela com potencial constante. Quando ocorre uma variação de corrente elétrica nessa cela devido à passagem de um analito eletroquimicamente ativo, um sinal é emitido. De acordo com Scott (1996), a detecção por amperometria é bem sensível podendo ser usada para determinar diversos ânions, como por exemplo, cianeto, sulfeto, brometo e tiosulfato. Alterações na temperatura, vazão da FM e acúmulo de detritos no eletrodo de trabalho podem ocasionar desvios na resposta do detector.

#### 5.1.6.3. Detector de Condutividade

Atualmente, os detectores de condutividade são os mais empregados em CI, conforme Eith *et al.* (2006). Diferentemente do que ocorre no detector amperométrico, no detector de condutividade os compostos não precisam necessariamente ser oxidados ou reduzidos. A única condição é que os analitos sejam íons condutores de energia elétrica e, por isso, pela sua vasta aplicabilidade, que esse tipo de detector é tão difundido. Outras propriedades do detector de condutividade apontadas por Skoog, Holler e Nieman (2001) são a alta sensibilidade, a facilidade de operação e o baixo custo de construção e de manutenção. Segundo Scott (1996), um detector de condutividade é constituído de dois eletrodos situados numa microcélula termostalizada. Um campo elétrico é aplicado entre esses dois eletrodos ocorrendo migração dos ânions (do eluente e do analito) para o ânodo e dos cátions para o cátodo, causando uma mudança na condutividade que é medida como sinal.

## Capítulo VI – Resultados Esperados e Discussão

---

### 6. RESULTADOS ESPERADOS E DISCUSSÃO

#### 6.1. PARÂMETROS COMUNS

Para efeito de comparação, existem parâmetros que são comuns às três técnicas em questão – potenciometria (eletrodo íon-seletivo), espectrofotometria e cromatografia iônica. Um exemplo disso é a preservação das amostras que segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012) é feita, para amostras de água tratada, através da adição de NaOH  $10 \text{ mol L}^{-1}$  até um pH maior que 12, para que não ocorra a volatilização do cianeto via HCN. Ainda são adicionados 0,6 g de ácido ascórbico para cada 1000 mL de amostra. Após, as amostras são mantidas ao abrigo de luz. A validade é de 24 horas.

Outro fator que é idêntico para todos os métodos comparados é o tipo de padrão utilizado. Para a potenciometria e a espectrometria o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012) recomenda o uso de padrões feitos a partir do sal KCN. Para a cromatografia iônica pode ser utilizado KCN, bem como são encontradas literaturas com o uso de NaCN.

A metodologia padrão ASTM (2009) define que as determinações de cianeto total por potenciometria, espectrofotometria, cromatografia iônica, Análise por Injeção em Fluxo (FIA) e titulometria devem ser antecedidas por um processo de destilação. O objetivo da destilação é remover interferentes através da evaporação de cianeto na forma de HCN e posterior coleta do mesmo em solução de lavagem de NaOH. A destilação é precedida da adição de carbonato de chumbo à amostra para formar PbS eliminando o sulfeto que é outro interferente. Silva (2005) sugere ainda uma posterior filtração das amostras destiladas.

Alguns procedimentos de segurança devem ser adotados de maneira similar para os três métodos. No manuseio de compostos contendo cianeto ou geradores de cianetos deve-se utilizar sistema de exaustão eficiente e material de segurança individual adequados devido à toxicidade já mencionada do cianeto. Por questão de segurança operacional, com o objetivo de evitar a geração de HCN volátil, o pH dos resíduos contendo cianetos deve ser mantido em faixa superior a 11.

## 6.2. RISCOS LABORAIS E IMPACTO AMBIENTAL

Um dos principais problemas do método colorimétrico para determinação de cianeto total é a alta toxicidade dos reagentes empregados para promover o desenvolvimento da cor: piridina, ácido barbitúrico e cloramina T. Dentre esses os mais tóxicos para a saúde humana e do meio ambiente são a piridina e a cloramina T. Segundo as Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ), a piridina é facilmente inflamável, sendo nociva por inalação, em contato com a pele e por ingestão. A exposição crônica pode ocasionar câncer, além de complicações hepática, renal e pulmonar. Por sua vez, a Cloramina T apresenta níveis de toxicidade ainda maiores tanto por via oral, inalatória e cutânea. Todos os três reagentes causam problemas ambientais graves se descartados incorretamente.

A potenciometria direta e a Cromatografia Iônica não produzem resíduos tóxicos, além dos gerados pela produção dos padrões de KCN ou NaCN. A potenciometria direta é ainda mais limpa, pois não são gerados nem os resíduos da fase móvel (basicamente acetato de sódio) utilizada na Cl, apesar de gerar uma grande quantidade dos mesmos.

## 6.3. TEMPO DE ANÁLISE

Tomando o procedimento descrito em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012) e em ASTM (2009) concluiu-se que a análise com menor tempo de duração é a potenciometria utilizando eletrodo íon seletivo, sendo necessários apenas 15 minutos por amostra considerando o preparo dos padrões e um tempo médio de 7,5 minutos para estabilização da leitura do eletrodo. O método colorimétrico necessita de aproximadamente 30 minutos por amostra ponderando o período para que haja o desenvolvimento da cor (2 minutos em contato com o reagente Cloramina T e mais 8 minutos com o reagente piridina-ácido barbitúrico), preparo dos padrões e das soluções e diluição das amostras.

Para a cromatografia iônica foi calculado um tempo de aproximadamente 46 minutos por amostra analisada, já considerando o tempo necessário para estabilização da linha de base (45 minutos, ASTM (2009) recomenda de 30 a 60 minutos), intervalo entre injeções (3 minutos), preparo de padrões e fase móvel. O

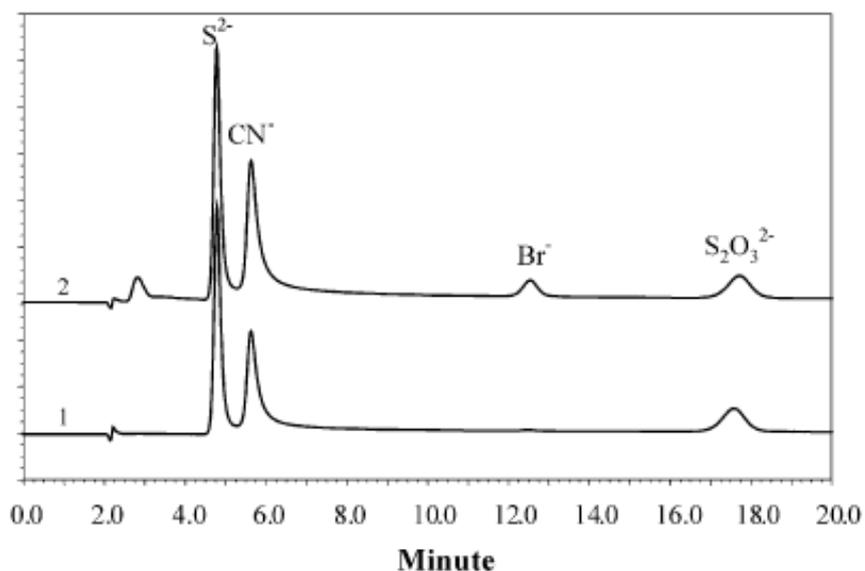
tempo de 46 minutos/amostra seria para uma corrida analítica de 25 minutos conforme Christison e Rohrer (2007), entretanto pode-se utilizar uma corrida de 10 minutos caso se deseje analisar apenas cianeto e, então, o tempo por amostra analisada cai para 23 minutos.

Não está contabilizado nos cálculos para determinação do tempo de análise o tempo gasto com a construção das curvas de calibração, mas sim, apenas o período necessário com a checagem de 4 padrões e de um branco a cada dia de análise. As metodologias padrão recomendam que se faça uma nova curva de calibração a cada vez que for trocado algum reagente ou eluente, no caso da cromatografia iônica. Deve-se computar ainda o período em que é feita a destilação para determinação de cianeto total, comum aos 3 métodos comparados, que é de aproximadamente 2 horas incluindo 1 hora de refluxo, preparo de reagentes e resfriamento do destilado.

#### 6.4. VERSATILIDADE DOS MÉTODOS

Outro fator importante a ser comparado é a versatilidade dos métodos em questão. Eletrodos íon seletivo e espectrofotômetros podem determinar diversos analitos mudando apenas o tipo de eletrodo ou alguns reagentes para complexação e/ou promoção de cor, respectivamente. Todavia, nenhum deles é capaz realizar determinações simultâneas como a cromatografia iônica o é.

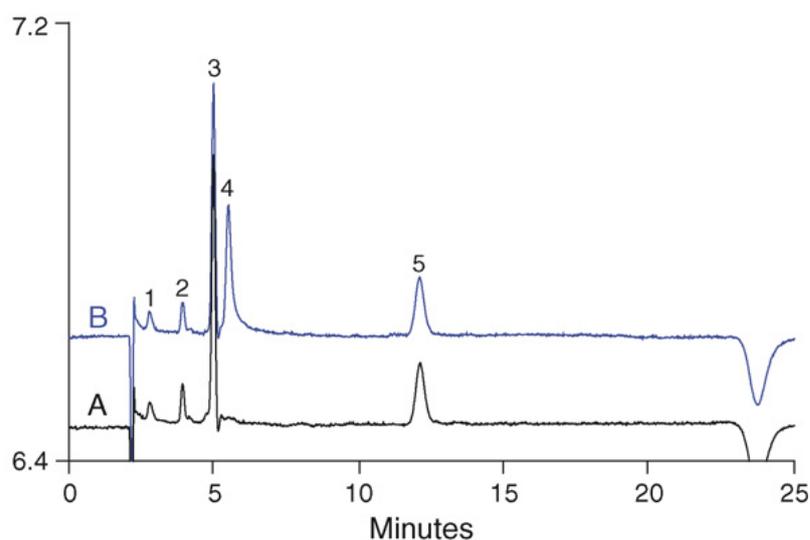
Através da tecnologia da “cromatografia de íons dual” podem-se realizar análises múltiplas de uma única amostra, tais como ânions e cátions, com uma injeção através de um único auto-amostrador. Assim, utilizando detecção condutimétrica e amperométrica ao mesmo tempo é possível à análise simultânea de ânions como, brometo, iodeto, fenóis, sulfeto, cianeto, ácidos orgânicos e carboidratos em uma única injeção. Análise de íons simultânea utilizando somente detector amperométrico também é possível. Um exemplo disto pode ser visualizado na **Figura 12**, onde está representado um cromatograma de cromatografia iônica com detecção de amperometria pulsada (PAD) quando da determinação concomitante de cianeto, sulfeto, brometo e tiosulfato.



**Figura 12** - Cromatograma de IC-PAD na determinação simultânea de cianeto, sulfeto, brometo e tiosulfato.

Fonte: CHENG, JANDIK e AVDALOVIC, 2005.

Christison e Rohrer (2007) mostram mais um exemplo de determinação simultânea de cianeto e outros íons. Em seu estudo (**Figura 13**) foram analisadas amostras de água potável da cidade de Sunnyvale tratadas com NaOH (A) e, ainda, adicionadas de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de cianeto (B). No cromatograma da **Figura 13** observam-se os picos de cloreto (3), cianeto (4) e brometo (5) apresentando boa separação.



**Figura 13** - Cromatograma de IC-PAD na determinação simultânea de cloreto (3), cianeto (4) e brometo (5).

Fonte: CHRISTISON e ROHRER, 2007.

## 6.5. SENSIBILIDADE DOS MÉTODOS

A sensibilidade dos métodos pode ser comparada através de informações obtidas em ASTM (2009). Esta norma menciona que, na ausência de interferentes, a concentração mínima que pode ser precisamente determinada utilizando espectrofotometria é de  $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ . Nas mesmas condições a sensibilidade da potenciometria usando eletrodo íon seletivo é de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ . A cromatografia iônica, por sua vez, apresenta a menor sensibilidade de apenas  $0,002 \text{ mg L}^{-1}$ . Entretanto, dados “*Round-robin*” da metodologia padrão indicam sensibilidades diferentes para o método colorimétrico ( $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ ) e para o eletrodo íon seletivo ( $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ ), com a Cromatografia iônica mantendo a mesma sensibilidade ( $0,002 \text{ mg L}^{-1}$ ).

O *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012) também aborda a sensibilidade dos métodos à exceção da cromatografia iônica que não está no escopo da norma. Desta forma, para a espectrofotometria a sensibilidade pode chegar a  $0,001 \text{ mg L}^{-1}$  e para a potenciometria usando eletrodo íon seletivo a faixa ideal de trabalho seria em concentrações entre  $0,05$  a  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Cabe ressaltar que dependendo do tipo de amostra e de interferentes presentes na mesma, bem como o pré-tratamento empregado, a sensibilidade pode ser diminuída.

## 6.6. PRECISÃO E EXATIDÃO DOS MÉTODOS

Dados referentes à exatidão e precisão dos métodos colorimétrico e potenciométrico estão presentes tanto no ASTM (2009) quanto no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012). A **Tabela 2** mostra um comparativo entre estes dois métodos e a titulometria - que não é alvo da presente comparação – utilizando água reagente Tipo II como amostra em diversos laboratórios. Observa-se que o desvio-padrão geral ( $S_i$ ) do eletrodo íon seletivo é menor na concentração nominal de  $0,060 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,900 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo, então, mais preciso e reprodutível para estas faixas de concentração. Contudo, no que tange à exatidão o eletrodo íon seletivo somente é mais exato para altas concentrações, apresentando um erro relativo (%) consideravelmente menor apenas no ponto  $0,900 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Tabela 2** - Precisão e exatidão das técnicas colorimétrica, titrimétrica e com eletrodo íon seletivo.

Técnica	Amostra adicionada (mg L <sup>-1</sup> )	Amostra encontrada (mg L <sup>-1</sup> )	n	S <sub>t</sub>	Erro Absoluto	Erro Relativo (%)
Colorimétrico	0,060	0,060	26	0,0101	0,000	0
	0,500	0,480	23	0,0258	-0,020	-4
	0,900	0,996	27	0,0669	0,096	11
Eletrodo íon seletivo	0,060	0,059	18	0,0086	-0,001	2
	0,500	0,459	18	0,0281	-0,041	-8
	0,900	0,911	18	0,0552	0,011	1
Titrimétrico	5,00	5,07	18	0,297	0,07	1
	2,00	2,10	18	0,1267	0,10	5
	5,00	4,65	18	0,2199	-0,35	-7
	5,00	5,18	18	0,2612	0,18	4

Fonte: ASTM, 2009.

A **Tabela 3** mostra um estudo interlaboratorial à parte feito para a cromatografia iônica utilizando como amostra água reagente alcalina adicionada de 0,25 mol L<sup>-1</sup> de NaOH. Infelizmente, por se tratar de um estudo diferente estes dados não podem ser comparados com os dados da **Tabela 2**, pois as condições (tipo de amostra, laboratórios participantes, concentrações testadas e parâmetros) são distintas. Todavia, pode-se inferir que a cromatografia iônica apresenta desvios-padrão relativos apreciáveis, se mostrando um método de boa reprodutibilidade. Sua exatidão é relativamente boa com exceção da Amostra F (concentração verdadeira = 34,6 µg L<sup>-1</sup>) que teve um erro relativo de 13%. Percebe-se também que mesmo com a adição de interferentes – sulfeto – na amostra o método manteve-se confiável, pois o desvio-padrão e o erro relativo não foram alterados significativamente. Isto mostra que o processo de destilação do cianeto surtiu efeito. A alta precisão e, também, seletividade da cromatografia iônica foi observada por Zhang *et al.* (2011) para amostras com grande quantidade de interferentes.

**Tabela 3** - Precisão e exatidão para a cromatografia iônica.

	Amostra A	Amostra D	Amostra B	Amostra E	Amostra C	Amostra F	A + sulfeto	D + sulfeto
Concentração verdadeira ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	251	217	866	736	43,3	34,6	251	217
Recuperação principal (média)	250	222	958	801	44	39	248	221
Percentual de recuperação	99,5	102	111	109	100	110	99,0	102
Desvio-padrão geral ( $S_t$ )	17,8	20,1	58,8	41,7	7,3	4,6	18,4	13,2
Desvio-padrão relativo geral (%)	7,10	9,08	6,14	5,21	16	12	7,39	5,95
Desvio-padrão do analista ( $S_o$ )	9,35		18,0		4,6		8,54	
Desvio-padrão relativo do analista (%)	4,01		2,12		11		3,72	
Erro relativo (%)	0,46	2,11	10,61	8,83	2,6	13	1,02	2,04

Fonte: ASTM, 2009.

## 6.7. ANÁLISE DE CUSTOS

Uma análise de custos é fundamental quando objetiva-se comparar diferentes métodos analíticos. Para isso, esta análise foi dividida em duas sessões: custos de implementação e custos da rotina laboratorial. Custos de implementação são importantes nos casos de laboratórios que ainda não adquiriram nenhum tipo de equipamento analítico para a determinação de cianeto ou nos casos em que se pretende adotar a cromatografia iônica como método em substituição a outros métodos já empregados no laboratório. Os custos da rotina laboratorial são pertinentes aos laboratórios que ainda não implementaram os métodos, mas também aos laboratórios que já tem um cromatógrafo de íons realizando determinações de outros analitos (íons) e que analisam cianeto de outras formas.

### 6.7.1. Custos de Implementação

Na análise de custos de implementação foram considerados os gastos na aquisição dos equipamentos necessários às determinações via espectrofotometria, potenciometria direta utilizando eletrodo íon seletivo e cromatografia iônica. Não

foram considerados gastos para aquisição de equipamentos comuns a todos os 3 métodos, como algumas vidrarias e soluções; e aparatos para geração de água ultrapura (Tipo 1) e de filtração.

Há ainda o custo inicial da aquisição de um aparato para destilação das amostras de água potável que também é utilizado em todos os métodos comparados. Este aparato pode ser feito como descrito em ASTM (2009) ou *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012), utilizando condensador Allihn, balão de Claisen, tubos de ensaio, manta de aquecimento dentre outros. Também podem ser usados aparatos prontos disponíveis no mercado como o sistema de destilação de cianeto da marca Tecnal, modelo TE-126, com bloco de aquecimento acoplado e capacidade de destilação simultânea de 8 amostras. O custo deste sistema é de R\$ 10.850,00.

#### 6.7.1.1. Espectrofotometria

Para realizar o procedimento colorimétrico como descrito em ASTM (2009) deve-se dispor de um espectrofotômetro que absorva na região de 578 nm e tenha células de absorção de 1,0, 2,0, 5,0 e 10,0 cm. Foi cotado um espectrofotômetro UV-Vis da marca Shimadzu, modelo UV mini-1240 que preenche as características supracitadas. Seu custo é de US\$ 9248,00 e, segundo Silva (2013), a cotação média do dólar americano no mês de novembro de 2013 correspondente a R\$ 2,30, então o valor em reais será de R\$ 21.270,40.

#### 6.7.1.2. Potenciometria Direta Utilizando Eletrodo Íon Seletivo

O *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012) determina que as análises potenciométricas sejam feitas utilizando um pHmetro ou medidor de íon específico contendo eletrodo íon seletivo para cianeto e eletrodo de referência de dupla-junção. Um equipamento que atende essas características é o Medidor de pH/íons da marca Metrohm, modelo 781, que contém um eletrodo do tipo combinado. Ele tem valor de mercado de R\$ 21.000,00. Há ainda outros equipamentos necessários, segundo as metodologias padrão, como mostra a **Tabela 4**.

**Tabela 4** - Custos de implementação do método potenciométrico (eletrodo íon-seletivo).

<b>Equipamento</b>	<b>Valor</b>
Medidor de pH/íons da marca Metrohm, modelo 781	R\$ 21.000,00
Bureta Digital da marca Jencons, Modelo Digirate-Pro	R\$ 2.790,00
Agitador Magnético da marca Technal, Modelo TE-0851	R\$ 1.155,00
<b>Total</b>	<b>R\$ 24.945,00</b>

#### 6.7.1.3. Cromatografia Iônica

Segundo ASTM (2009), o cromatógrafo de íons indicado para a determinação de cianeto em água potável deve ser de alta performance equipado com dispositivo de injeção de 10 µL de amostras e detector amperométrico pulsado. Deve, ainda, dispor de uma coluna cromatográfica trocadora de ânions 4x250 mm Dionex IonPac AS7 ou equivalente com coluna de guarda correspondente.

Para este trabalho foi cotado um cromatógrafo de íons equivalente ao descrito pela metodologia padrão. Este equipamento é da fabricante suíça Metrohm, de modelo IC 881, contendo detector amperométrico, coluna Metrosep A SUPP 10, amostrador automático modelo 919 e supressão química do tipo “*packed-bed*”. Seu custo é de R\$ 210.000,00.

#### 6.7.2. Custos da Rotina Laboratorial

Os custos da rotina laboratorial aqui mencionados são referentes a consumíveis como reagentes, peças de reposição, manutenção preventiva e tratamento de resíduos. Não foram considerados os gastos com a preservação das amostras, em NaOH até pH 12, por ser comum aos três métodos avaliados. Da mesma forma, não foi considerado o custo da hora-trabalhada dos técnicos e químicos envolvidos nas análises, contudo sabe-se que os métodos com menor tempo de análise apresentam menor custo de pessoal.

Custos com tratamento de resíduos foram incluídos devido à importância desse tema nos dias atuais. Furtado (2012) mencionou que o Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE) de Porto Alegre/RS gasta - incluindo o tratamento, licenciamento, transporte e coleta feitos por empresa contratada - R\$ 5,67 por litro de resíduo gerado. Assim, por se tratar de um dado recente

proveniente de um órgão público que realiza o controle de qualidade de sua água tratada utilizando métodos analíticos, foi adotado o mesmo valor de custo com tratamento de resíduos para o presente trabalho.

#### 6.7.2.1. Espectrofotometria

Na **Tabela 5** foram expostos todos os custos da rotina laboratorial quando se utiliza o método colorimétrico para a determinação de cianeto total em água potável. Além dos reagentes usados para as análises foram adicionadas expensas com reposição da lâmpada do espectrofotômetro UV-Vis, que deve ser trocada a cada dois anos, e com a possível danificação das cubetas de quartzo.

**Tabela 5** - Custos de consumíveis na rotina laboratorial usando método espectrofotométrico.

<b>Consumíveis</b>	<b>Valor/Kg ou L</b>	<b>Valor/amostra</b>
Cloramina T 3-hidrato PA (Merck)	R\$ 1.724,00	R\$ 0,07
Hidróxido de Sódio 99% PA (Merck)	R\$ 160,00	R\$ 0,03
Cianeto de Potássio PA (Merck)	R\$ 14.127,00	R\$ 0,09
Nitrato de Prata PA (Merck)	R\$ 10.140,00	R\$ 0,02
Ácido Barbitúrico PA (Merck)	R\$ 6.020,00	R\$ 3,61
Piridina PA (Merck)	R\$ 285,00	R\$ 0,86
Ácido Clorídrico 37% PA (Merck)	R\$ 93,50	R\$ 0,06
Ácido Acético Glacial 100% Anidro PA (Merck)	R\$ 110,80	R\$ 0,11
Acetato de Sódio Trihidratado PA (Merck)	R\$ 385,00	R\$ 0,32
Lâmpada para espectrofotômetro UV-Vis	R\$ 520,00	R\$ 0,10
Cubeta de quartzo de 10 mm de caminho ótico (par casado)	R\$ 883,03	R\$ 0,17
Tratamento de resíduos	R\$ 5,67	R\$ 0,67
<b>Total</b>	<b>—————</b>	<b>R\$ 6,11</b>

Observa-se que os maiores gastos por amostra são com o ácido barbitúrico e com a piridina usados para fazer o reagente ácido barbitúrico-piridina descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012). Este reagente representa 73% dos gastos por amostra analisada. Outro custo relevante é com o tratamento de resíduos que compreende em torno de 11% dos gastos na rotina. O custo com o tratamento dos resíduos ainda pode ser superior, pois algumas

empresas de tratamento cobram um valor maior conforme a complexidade e toxicidade dos mesmos.

#### 6.7.2.2. Potenciometria Direta Utilizando Eletrodo Íon Seletivo

O cálculo das despesas com rotina laboratorial quando se opta pelo método potenciométrico (eletrodo íon seletivo) evidenciaram que a parcela de gastos com reagentes é baixa – apenas 11% do valor total por amostra (**Tabela 6**). Isto ocorre porque o reagente mais utilizado (em massa) nesse caso é o NaOH que custa apenas R\$ 160,00 reais por Kg de produto.

As expensas mais representativas são com a possível reposição do eletrodo combinado íon seletivo – a cada 3 anos – e com o tratamento de resíduos. Este último é responsável por 71% do valor total por amostra. A alta porcentagem é devido ao grande volume de resíduo gerado com o preparo das soluções padrões diluídas que tem a validade de apenas um dia e precisam ser devidamente descartadas.

**Tabela 6** - Custos de consumíveis na rotina laboratorial usando método potenciométrico (eletrodo íon seletivo).

<b>Consumíveis</b>	<b>Valor/Kg ou L</b>	<b>Valor/amostra</b>
Hidróxido de Sódio 99% PA (Merck)	R\$ 160,00	R\$ 0,03
Cianeto de Potássio PA (Merck)	R\$ 14.127,00	R\$ 0,09
Nitrato de Prata PA (Merck)	R\$ 10.140,00	R\$ 0,02
Nitrato de Potássio PA (Merck)	R\$ 958,40	R\$ 0,05
Hidróxido de Potássio PA (Merck)	R\$ 164,50	R\$ 0,01
Eletrodo ISE combinado Cianeto modelo HI 4109, marca Hanna	R\$ 2.746,00	R\$ 0,35
Tratamento de resíduos	R\$ 5,67	R\$ 1,35
<b>Total</b>		<b>R\$ 1,90</b>

#### 6.7.2.3. Cromatografia Iônica

Na **Tabela 7** são apontados os custos com consumíveis na rotina laboratorial usando cromatografia iônica. Atenta-se para o baixo custo com tratamento de resíduos de apenas R\$ 0,50 por amostra analisada, devido ao fato da cromatografia iônica gerar pouca quantidade de resíduos. Observa-se que o maior gasto se dá com a manutenção preventiva do cromatógrafo de íons que ocorre anualmente e

tem valor de R\$ 3.500,00, correspondendo a cerca de 36% do valor total por amostra analisada.

**Tabela 7** - Custos de consumíveis na rotina laboratorial usando Cromatografia Iônica.

<b>Consumíveis</b>	<b>Valor/Kg ou L</b>	<b>Valor/amostra</b>
Hidróxido de Sódio 99% PA (Merck)	R\$ 160,00	R\$ 0,03
Cianeto de Potássio PA (Merck)	R\$ 14.127,00	R\$ 0,02
Nitrato de Prata PA (Merck)	R\$ 10.140,00	R\$ 0,01
Acetato de Sódio Trihidratado PA (Merck)	R\$ 385,00	R\$ 0,80
Etilenodiamina PA (Merck)	R\$ 478,00	R\$ 0,01
Coluna modelo Metrosep A SUPP 10, marca Metrohm	R\$ 7.500,00	R\$ 0,95
Manutenção preventiva anual	R\$ 3.500,00	R\$ 1,32
Tratamento de resíduos	R\$ 5,67	R\$ 0,50
<b>Total</b>		<b>R\$ 3,64</b>

Outra despesa representativa é com a substituição da coluna analítica a cada três anos de uso por orientação do fabricante. Uma coluna analítica modelo Metrosep A SUPP 10 da marca Metrohm, própria para a determinação de cianeto, foi cotada em R\$ 7.500,00. Expensas com a troca da coluna supressora não foram inseridas no cálculo, porque o cromatógrafo de íons sugerido na cotação possui sistema de supressão químico não necessitando de reposição periódica como é o caso da supressão eletrolítica.

Expensas com reagentes são relativamente baixas, principalmente quando comparadas com a espectrofotometria. Nesse âmbito, o maior gasto é com o reagente acetato de sódio – 6% do valor total por amostra. Acetato de sódio é o principal reagente da solução utilizada como fase móvel que, ainda, inclui hidróxido de sódio e etilenodiamina. Os gastos com esses reagentes, na prática, podem ser diminuídos, visto que para o presente cálculo foi considerado um tempo de corrida analítica de 25 minutos que é o tempo necessário para separar cianeto e diversos outros analitos, segundo Christison e Rohrer (2007). Esta duração da corrida pode ser reduzida para aproximadamente 10 minutos usando quantidade inferior de eluente, pois Christison e Rohrer (2007) determinaram um tempo de retenção para o cianeto, em condições semelhantes às propostas pelo atual trabalho, de apenas 5,78 minutos.

## Capítulo VII – Conclusão

---

### 7. CONCLUSÃO

Desde 1975, ano de sua criação, a cromatografia iônica vem sofrendo constantes evoluções. Atualmente, a cromatografia iônica está extremamente difundida tendo diversas aplicações. Como visto, a determinação de cianeto é uma delas e já dispõe de muitos relatos na bibliografia, inclusive de metodologias padrão.

Neste trabalho, chamam à atenção as vantagens oferecidas pela potenciometria direta com eletrodo íon seletivo. Esta técnica simples, de baixo custo operacional e de implementação, apresenta boa exatidão e precisão, especialmente para concentrações mais altas, em torno de 0,900 mg L<sup>-1</sup>. Infelizmente sua sensibilidade é baixa, de 0,05 mg L<sup>-1</sup>, valor muito próximo da concentração máxima de 0,07 mg L<sup>-1</sup> exigida pela Portaria Nº 2.914/2011 para água potável, inviabilizando a análise para este fim. Portanto, a comparação fica restringida entre as técnicas colorimétrica e de cromatografia iônica.

A cromatografia iônica mostrou ser uma técnica de operação relativamente simples, de alta seletividade, boa precisão e exatidão. Confrontando a espectrometria com a cromatografia iônica, a proposta tecnológica apresentou vantagens como a maior sensibilidade, menor volume de amostra utilizado, possibilidade de automação, geração de resíduos em menor quantidade e não-tóxicos e maior velocidade nas mesmas condições. Além disso, a CI pode realizar tanto a determinação de cianeto total com destilação prévia, bem como medidas diretas de cianeto livre.

Com relação à viabilidade econômica, o capital inicial empregado para a implementação da cromatografia iônica é alto e chega a ser até 10 vezes mais caro que os outros métodos. Todavia, quando comparados a espectrofotometria, os custos de consumíveis da rotina laboratorial foram menores, pois não são usados reagentes caros em grande quantidade. Mesmo assim, o custo de aquisição de um cromatógrafo de íons só seria “pago” pela economia gerada na rotina após sete anos, para o caso hipotético de um laboratório com grande volume de análises diárias. Entretanto, não foi considerada no cálculo a possibilidade de realização de determinações simultâneas de outros analitos, muitos dos quais também exigidos

pela Portaria Nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde. Esta versatilidade da CI pode gerar uma economia considerável, visto que com a mesma fase móvel são analisados vários analitos ao mesmo tempo.

## Capítulo VIII – Referências Bibliográficas

---

### 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATSDR – **Agency for Toxic Substances and Disease Registry**. US Department of Health and Human Services. Toxicological Profile for Cyanide. 2006.

ASTM - **Standard Test Methods for Cyanides in Water**. West Conshohocken: United States, 2009.

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3ª Ed. São Paulo: Editora Edgar Blücher; Campina, 2001.

BALLANTYNE, B. Toxicology of cyanides. **Clinical and Experimental Toxicology of Cyanides**. Wright, Bristol, 1987. p. 41-126.

BAUD, F. J. Cyanide: critical issues in diagnosis and treatment. **Human & Experimental Toxicology**, 26, p. 191-201, 2007.

CASSEL, G.; KOCH, M.; TIGER, G. The effects of cyanide on the extracellular levels of dopamine, 3,4-dihydroxyphenylacetic acid, homovanillic acid, 5-hydroxyindoleacetic acid and inositol phospholipid breakdown in the brain. **Neurotoxicology**, 16, p. 73-82, 1995.

CHENG, J.; JANDIK, P.; AVDALOVIC, N. Pulsed amperometric detection of sulfide, cyanide, iodide, thiosulfate, bromide and thiocyanate with microfabricated disposable silver working electrodes in ion chromatography. **Analytica Chimica Acta**, 536, p. 267-274, 2005.

CHISTÉ, R. C. et al. Quantificação de cianeto total nas etapas de processamento das farinhas de mandioca dos grupos seca e d'água. **Acta Amazonica**, 40 (1), p. 221-226, 2010.

CHRISTISON, T. T.; ROHRER, J. S. Direct determination of free cyanide in drinking water by ion chromatography with pulsed amperometric detection. **Journal of Chromatography A**, 1155, p. 31-39, 2007.

CIOLA, R. **Fundamentos da Cromatografia à Líquido de Alto Desempenho**. 1ª Ed. São Paulo: Blucher, 1998.

- COLLINS, C. H. et al. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE–FR) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. **Química Nova**, 25, p. 616-623, 2002.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2006.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 7ª Ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1997.
- LINARDI, V. R. Degradação biológica de cianetos. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, 1, p. 44-45, 1998.
- DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia um breve ensaio. **Química Nova na Escola - Cromatografia**, São Paulo, n. 7, maio 1998.
- DONATO, D. B. et al. A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife. **Environment International**, 33, p. 974–984, 2007.
- EITH, C. et al. **Práticas em Cromatografia de Íons**. Uma introdução. 2ª Ed. Monografia Metrohm. Herisau, 2006.
- FISPQ Merck: Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Disponível em: < <http://www.merckmillipore.com.br/chemicals/safety-data-sheets/>>. Acesso em: 19 novembro de 2013.
- FURTADO, P. B. **Validação do parâmetro nitrogênio amoniacal para desenvolvimento de metodologia por cromatografia iônica**. Projeto Tecnológico (Trabalho de Conclusão de Curso) de Química Industrial – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- GONÇALVES JUNIOR, A. C. **Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico a base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- GORNIK, S. L.; MANZANO, H.; SOUSA, A. B. Exposição cianídrica em suínos: Uma abordagem dos parâmetros toxicocinéticos utilizando o tiocianato como biomarcador. **Brazilian Journal of Veterinary Research and Animal Science**, 43, p. 93-101, 2006.
- HADDAD, P. R. et al. Developments in suppressor technology for inorganic ion analysis by ion chromatography using conductivity detection. **Journal of Chromatography A**, 1000, p. 725-742, 2003.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

- HUTCHINS, R. S.; BACHAS, L. G. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1997. Cap. 38, p. 727-748.
- ISMAIL, I. et al. Treatment of synthetic solution of galvanization effluent via the conversion of sodium cyanide into an insoluble safe complex. **Journal of Hazardous Materials**, 166, p. 978-983, 2009.
- LEI, S. et al. Flow injection method for detection of cyanide in drinking water. **Zhiye Yu Jiankang**, 29, p. 1087-1088, 2013.
- MARINS, R. V. **Determinação potenciométrica de cianetos em efluentes de mineração**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1996.
- NATH, A. K. et al. Chemical and metabolomic screens identify novel biomarkers and antidotes for cyanide exposure. **The FASEB Journal**, 27, p. 1928–1938, 2013.
- RICE, E. W. et al. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22<sup>st</sup> ed. Washington: American Public Health Association, 2012. Cap. 4, p. 37-58.
- SADEK, P. C. **Illustrated Pocket Dictionary of Chromatography**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- SAMUELSON, O. **Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1963.
- SCOTT, R. P. W. **Chromatographic Detectors: Design, Function, and Operation**. New York: Marcel Dekker, 1996.
- SILVA, C. L. P. M. **Ato Declaratório Executivo Cosit nº 29, de 4 de outubro de 2013**. Receita Federal. Brasil.
- SILVA, R. S. **Determinação de cianocomplexos metálicos em correntes de refinaria por cromatografia de íons com supressão de condutividade**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6<sup>a</sup> Ed. São Paulo: LTC, 2000.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5<sup>a</sup> Ed. Madri: Bookman, 2001.
- SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos da Química Analítica**. 8<sup>a</sup> Ed. São Paulo: Thomson, 2007.
- SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J. **Introduction to Modern Liquid**

**Chromatography**. 2<sup>nd</sup> Ed. New York: John Wiley & Sons, 1979.

SUN, Y. et al. A Fluorescent Turn-On Probe Based on Benzo [E] Indolium for Cyanide Ion in Water With High Selectivity. **Journal of Fluorescence**, 23, p. 1255-1261, 2013.

SURLEVA, A. et al. Ninhydrin-based spectrophotometric assays of trace cyanide. **Acta Chemica Iasi**, 21, p. 57-70, 2013.

VETTER, J. Plant cyanogenic glycosides. **Toxicol**, 38, p.11-36, 2000.

WHO – World Health Organization. Air Pollution in the World's Megacities – A Report from the United Nations Environment Programme and the World Health Organization. **Environment**, 36, p. 4-37, 1994.

YARI, A.; SEPAHVAND, R. Highly sensitive carbon paste electrode with silver-filled carbon nanotubes as a sensing element for determination of free cyanide ion in aqueous solutions. **Microchimica Acta**, 174, p. 321-327, 2011.

ZACARIAS, C. H. **Avaliação da exposição de trabalhadores de casas-de-farinha ao ácido cianídrico proveniente da mandioca, manihot esculenta, Crantz, no Agreste Alagoano**. Dissertação (Mestrado em Farmácia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

ZHANG, Z. W. et al. Direct determination of hydrogen cyanide in cigarette mainstream smoke by ion chromatography with pulsed amperometric detection. **Journal of Chromatography A**, 1218, p. 1016-1019, 2011.