

AVALIAÇÃO DO PERFIL CATIÔNICO DE AMOSTRAS AMBIENTAIS POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

Ryan G. M. F. da Silva^{1,2}; Micherlane M. da Silva^{1,2}; Krissia V. N. Moraes¹; Iago J. S. da Silva¹; Elvis J. de França³; Mario T. Kato¹; Maria J. F. Gomes²

¹Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Laboratório de Saneamento Ambiental, Recife, PE, Brasil 50740-530

²Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Recife, PE, Brasil, 52171-900

³Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste, Recife, PE, Brasil, 50740-437

Palavras-Chave: água, cátions, esgoto

Introdução

As amostras ambientais são frequentemente analisadas com o propósito de avaliar possíveis agentes poluentes sobre o ambiente e garantir o controle de qualidade das águas. Para a Agência Nacional das Águas (ANA), os estudos sobre água e efluentes líquidos são essenciais para o Brasil, uma vez que a qualidade da água é crucial para diversas atividades, como abastecimento humano, produção de alimentos e processos industriais. Além disso, é fundamental realizar a fiscalização e o monitoramento do lançamento de efluentes, tendo em vista que as atividades antropogênicas têm causado a contaminação de fontes naturais, rios, córregos e oceanos. Por essa razão, vários órgãos competentes estabelecem critérios referentes aos parâmetros químicos de análise, incluindo as espécies catiônicas e seus limites máximos permitidos. A exemplo das águas de abastecimento, a Portaria GM/MS nº 888 estabelece padrões organolépticos associados à concentração de Na^+ nessas matrizes. Para os efluentes líquidos, a Resolução CONAMA nº 430 determina valores aceitáveis de Na^+ e NH_4^+ para os efluentes que após o devido tratamento serão lançados aos corpos hídricos. As águas minerais engarrafadas estão sujeitas a RDC nº 274 da Agência Vigilância Sanitária (ANVISA) relacionadas aos parâmetros físico-químicos, incluindo as concentrações máximas de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} . Por essa razão, técnicas analíticas confiáveis são necessárias para a obtenção de resultados fidedignos com precisão e exatidão satisfatórias. Nesse sentido, a cromatografia de íons (IC) é adequada para uma ampla variedade de analitos, sendo utilizada com mais frequência em laboratórios de análises ambientais para a determinação de cátions, como Ca^{2+} , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ e NH_4^+ . É uma técnica de alta sensibilidade, com frequência analítica elevada e mínimo preparo de amostra (sendo necessária apenas uma filtração para amostras líquidas). Baseia-se na separação cromatográfica líquida de íons em colunas, com detecção e quantificação em um detector em fluxo (Eith et al., 2007). Dada a importância da quantificação, a validação do método torna-se uma etapa crucial no procedimento analítico, cujo objetivo é demonstrar se o método proposto é adequado para seu propósito e se seu desempenho é consistente para aplicação rotineira (ABNT, 2017) e implementação em outros laboratórios. Para assegurar que os resultados atendam às especificações dos órgãos reguladores, são avaliados parâmetros de desempenho, como seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, exatidão, precisão e, opcionalmente, robustez (INMETRO, 2020). Assim, este trabalho objetivou desenvolver, validar e principalmente aplicar um método cromatográfico para a determinação de cátions em amostras de água e esgoto por IC,

considerando que na literatura existem muitos trabalhos que relatam a quantificação de ânions em amostras ambientais, mas para cátions existem poucos trabalhos publicados.

Vale ressaltar que a determinação de cátions em amostras de água e esgoto, assim como ânions é de extrema importância, uma vez que a qualidade da água está diretamente relacionada à saúde pública e ao meio ambiente. A contaminação por agentes poluentes pode comprometer não apenas o abastecimento humano, mas também a produção agrícola e os ecossistemas aquáticos. Com a crescente demanda de uso dos recursos hídricos, decorrente do aumento populacional e da atividade industrial, torna-se fundamental garantir que as águas atendam aos padrões de qualidade estabelecidos por órgãos reguladores. Além disso, a fiscalização adequada do lançamento de efluentes é crucial para prevenir a degradação ambiental e proteger a biodiversidade. Assim, desenvolver e validar métodos analíticos confiáveis para a determinação de cátions contribuem significativamente para o monitoramento da qualidade da água, promovendo a segurança hídrica e a sustentabilidade dos recursos naturais.

Material e Métodos

A instrumentação utilizada foi um cromatógrafo de íons (ICS-2100, Thermo Scientific Dionex, EUA), com as seguintes especificações: autoamostrador (Dionex ICS Series), capaz de suportar até 50 soluções; detector de condutividade; coluna Dionex IonPac CS12A (8 μm , 2 mm x 150 mm) e uma pré-coluna idêntica (8 μm , 2 mm x 50 mm). A supressora de cátions empregada foi a CSRS 2 mm. A eluição de 5 μL da amostra foi realizada com base nos resultados obtidos por meio de testes entre: ácido nítrico a 1,7 mmol L^{-1} e ácido dipicolínico (PDC) a 0,7 mmol L^{-1} , com um fluxo de fase móvel de 0,5 mL min^{-1} ; e H_2SO_4 a 11 mmol L^{-1} , com fluxos de 0,25 e 0,38 mL min^{-1} . Os padrões catiônicos de 1000 mg L^{-1} (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) foram preparados a partir dos seguintes sais: cloreto de lítio (LiCl , VETEC), cloreto de sódio (NaCl , Neon), cloreto de amônio (NH_4Cl , Química Moderna), cloreto de potássio (KCl , Anidrol), cloreto de magnésio pentahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Synth) e cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fmaia), todos com 99% de pureza. O ácido sulfúrico, ácido dipicolínico e ácido nítrico utilizados para a fase móvel também foram adquiridos com 99% de pureza, da Química Moderna. A lavagem das vidrarias foi feita com detergente neutro, e as soluções foram preparadas e os materiais limpos com água destilada-deionizada com resistividade de 18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$, purificada em sistema Milli-Q (Merck Millipore). Para otimizar as condições da análise cromatográfica, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 com ponto central, avaliando variáveis como concentração da fase móvel e fluxo, buscando a máxima resolução dos picos dos analitos em menor tempo e evitando interferências. As amostras de água de abastecimento foram obtidas por doações da Companhia Pernambucana de Saneamento (COMPESA) e de poços artesianos, enquanto as amostras de água mineral foram adquiridas de mercados da Região Metropolitana do Recife. Os esgotos sanitários brutos foram coletados nas Estações de Tratamento de Esgoto de Peixinhos, Cabanga e Mangueira. Foram obtidas as seguintes quantidades: esgoto sanitário bruto (n=24), água mineral (n=22), água de abastecimento (n=21) e água de poço (n=5). As amostras de água de abastecimento e mineral foram filtradas por uma membrana de celulose regenerada (RC) de 0,45 μm , enquanto as amostras de esgoto foram centrifugadas a 5000 RPM por 10 minutos para sedimentar particulados, facilitando a filtração e evitando entupimentos no cromatógrafo. Para validar o método de determinação de cátions, foram obtidos parâmetros como

linearidade, limites de detecção e quantificação, seletividade, precisão e exatidão. A faixa de trabalho para cada analito foi estabelecida com base em um estudo preliminar, resultando em soluções específicas. A seletividade foi avaliada por meio do efeito de matriz e ensaios de recuperação foram realizados com diferentes amostras. A exatidão foi verificada utilizando padrões certificados.

Resultados e Discussão

Inicialmente, realizou-se os testes com duas fases móveis distintas, sendo a primeira já utilizada na rotina do laboratório (H_2SO_4 11 mmol L^{-1} em um fluxo de fase móvel de 0,25 mL min^{-1}) e a outra decorrente de padrões certificados de análise (mistura de ácido nítrico 1,7 mmol L^{-1} e ácido dipicolínico (PDC) 0,7 mmol L^{-1}). Após as análises utilizando tais eluentes notou-se diferença significativa na simetria dos picos e tempo de retenção para a segunda fase móvel (íon NH_4^+ e Ca^{2+} não eluíram). Logo, optou-se por continuar utilizando o ácido sulfúrico como eluente de cátions. As condições cromatográficas foram definidas por planejamento fatorial 2^2 com ponto central e dentre cinco condições experimentais contempladas, obteve-se um tempo de análise satisfatório (10 minutos) para a concentração de fase móvel 11 mmol L^{-1} combinada a uma vazão de 0,38 mL min^{-1} . Os resultados referentes a validação do método analítico de cátions por IC considerando as três matrizes (água de abastecimento (AA), mineral (AM) e esgoto sanitário (ES)) estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Figuras de desempenho para validação do método analítico de determinação de cátions por IC.

	r	LD (mg L^{-1})	LQ (mg L^{-1})	Seletividade	Avaliação da exatidão do método analítico					
					Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
Curva baixa	0,998 – 0,999	0,01 – 1,42	0,01 – 4,73	p-valor > 0,05	Valor determinado (mg L^{-1}) ^a	1003 ± 3	1001 ± 1	1000 ± 4	994 ± 6	998 ± 4
Curva alta	0,997 – 0,999	0,01 – 1,44	0,01 – 4,73	p-valor > 0,05	Valor de referência (mg L^{-1})	1006 ± 2	1001 ± 5	1003 ± 5	1003 ± 5	998 ± 5
DPR (%) e valor de Rec (%) em testes de recuperação em três níveis de adição										
Amostra	Nível 1		Nível 2		Nível 3					
	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)				
AA	1,1 – 9,9	91 - 125	1,2 – 7,9	98 - 113	1,1 – 4,4	98 - 107				
AM	2,2 – 8,5	78 - 116	6,0 – 9,5	88 - 111	3,3 – 6,3	89 - 116				
ES	1,6 – 9,1	84 - 122	1,8 – 7,3	75 - 120	3,5 – 8,7	86 - 122				

^aValor médio ± desvio padrão (n = 3).

DPR – Desvio padrão relativo; Rec – Recuperação.

Após a construção de duas curvas analíticas (baixa e alta), foram obtidos valores de $r > 0,90$ para todos os cátions corroborando com os valores recomendados no guia de validação da INMETRO em termos de linearidade. A seletividade foi avaliada seguindo os parâmetros do guia da INMETRO e após a realização do teste t para comparar os coeficientes angulares da curva sem e na matriz, foram observados p-valores maiores que 0,05 que comprova estatisticamente a ausência de interferentes que possam eluir na corrida cromatográfica. A precisão foi avaliada em termos de repetibilidade com $n=6$ por ensaios de recuperação e apresentou valores de desvio padrão relativo abaixo de 10% como sugerido pelo guia da IUPAC para as três matrizes analisadas. Por fim, a exatidão do método foi avaliada através dos ensaios de recuperação, onde a Agência de Proteção Ambiental dos EUA estabelece uma faixa de 75 - 125 % e os valores obtidos estão dentro da faixa correspondida. Também foi realizada a quantificação e comparação dos valores obtidos pelo método acerca de padrões analíticos certificados e como é visto na Tabela 1, foram obtidos valores satisfatórios para os cinco padrões analíticos quantificados.

A aplicação do método em amostras reais e a obtenção das concentrações das espécies catiônicas possibilitaram uma avaliação que leva em conta as regulamentações pertinentes a cada matriz de correspondência. A Tabela 2 apresenta a faixa de concentração em mg L^{-1} para os seis cátions e cada matriz caracterizada.

Tabela 2 – Aplicação do método em amostras reais e seus valores médios em mg L^{-1} .

Amostra	Valor médio (faixa de concentração) em mg L^{-1}					
	Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Água de abastecimento						
Água potável	< 0,03	37 (7,9 – 61)	< 0,01	2,1 (0,4 – 7,0)	18 (1,2 – 57)	7,6 (0,2 – 30)
Água de poço	< 0,03	55 (15 – 111)	8,3 (<0,01 – 25)	7,8 (0,2 – 13)	3,8 (2,9 – 5,7)	8,3 (0,2 – 19)
Água mineral						
Água mineral	< 0,03	15 (6,3 – 38)	< 0,01	2,7 (0,1 – 15)	7,0 (0,3 – 38)	1,6 (0,1 – 15)
Esgoto sanitário						
Mangueira	< 0,03	96 (62 – 127)	25 (7,3 – 62)	4,8 (1,5 – 13)	21 (2,6 – 48)	22 (1,9 – 35)
Cabanga	< 0,03	189 (60 – 560)	22 (2,7 – 43)	6,1 (1,5 – 13)	56 (5,7 – 210)	21 (12 – 35)
Peixinhos	< 0,03	71 (38 – 144)	22 (3,4 – 31)	5,1 (1,4 – 13)	23 (1,6 – 57)	21 (7,2 – 37)

Com base nas faixas de concentração apresentadas na Tabela 2, foi realizado um estudo que considerou os valores máximos permitidos (VMP) estabelecidos por órgãos reguladores como o CONAMA, para monitoramento ambiental de esgotos sanitários; a Agência de Vigilância Sanitária, para controle da qualidade da água mineral; e o Ministério da Saúde, em relação aos padrões de potabilidade da água de abastecimento. Na Tabela 3, encontra-se os VMP considerando essas legislações pertinentes.

Tabela 3 - Comparação dos níveis determinados com os limites máximos tolerados de cátions em amostras ambientais estabelecidos por regulamentações brasileiras.

Amostra	Cátion de interesse	Valor determinado (mg L^{-1})	Regulamentações		
			ANVISA (RDC 274/2005)	CONAMA n° 430/11	GM/MS n° 888/21
			VMP (mg L^{-1})	VMP (mg L^{-1})	VMP (mg L^{-1})
Água potável	Na^+	37 (7,9 – 61)	-	-	200
Água de poço	Na^+	55 (15 – 111)	-	-	-
	NH_4^+	8,3 (<0,01 – 25)	-	-	contaminação
Água mineral	Na^+	15 (6,3 – 38)	60	-	60
	K^+	2,7 (0,1 – 15)	50	-	50
	Mg^{2+}	7,0 (0,3 – 38)	6,5	-	6,5
	Ca^{2+}	1,6 (0,1 – 15)	25	-	25
Mangueira	Na^+	96 (62 – 127)	-	200	-
	NH_4^+	25 (7,3 – 62)	-	20	-
Cabanga	Na^+	189 (60 – 560)	-	200	-
	NH_4^+	22 (2,7 – 43)	-	20	-
Peixinhos	Na^+	71 (38 – 144)	-	200	-
	NH_4^+	22 (3,4 – 31)	-	20	-

Para a água de abastecimento, pensando nos padrões de potabilidade para cátions, foi seguida a Portaria n° 888 do Ministério da Saúde que especifica apenas o cátion sódio para fins de padrão organoléptico com valor máximo permitido de 200 mg L^{-1} . Tanto as amostras de abastecimento quanto as de poço atenderam aos padrões estabelecidos. Como o amônio é um poluente, dentre as amostras de água de poço, uma única amostra apresentou um valor considerável do íon e que pode estar associada a contaminação por material nitrogenado associado ou a esgoto bacteriano ou resíduo animal. Pensando nos limites de concentração apresentados pela RDC n° 274 para água mineral, apenas o magnésio apresentou valores discrepantes quanto ao valor máximo permitido de $6,5 \text{ mg L}^{-1}$. Os demais cátions apresentaram faixa de concentração satisfatória quanto ao perfil mineral que são de fundamental importância para o corpo humano. O CONAMA relacionado aos esgotos

sanitários especifica valores apenas para sódio e amônio. Logo, ao analisar os valores para o sódio é possível notar que dentre os três esgotos sanitários apenas o proveniente da ETE Cabanga ultrapassou o valor de sódio. No caso do amônio, algumas amostras apresentaram valores acima de 20 mg L^{-1} . Dessa forma, como as amostras quantificadas eram de esgoto bruto, espera-se que após o tratamento ocorra a remoção da quantidade de nitrogênio causador de poluição.

Conclusões

Foi desenvolvido, validado e aplicado um método analítico para a determinação de Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} em amostras ambientais. A validação incluiu testes de linearidade, limites de detecção (LD), limites de quantificação (LQ), seletividade, precisão e exatidão, resultando em desempenhos satisfatórios. Após a aplicação do método em amostras reais, foi realizada uma análise detalhada da composição química de esgoto, água de abastecimento e água mineral, comparando os resultados com os limites estabelecidos pelas legislações brasileiras (RDC nº 274, CONAMA nº 430 e GM/MS nº 888). A maioria das amostras analisadas atendeu aos critérios de qualidade e segurança das normas vigentes. A quantificação em esgoto mostrou-se eficiente para o monitoramento ambiental de poluentes como o NH_4^+ . As concentrações de cálcio, magnésio e sódio nas águas minerais estavam dentro dos limites permitidos, assegurando sua qualidade. Entretanto, o potássio apresentou concentração discrepante em comparação ao VMP. A metodologia utilizada para análise de água de abastecimento demonstrou boa precisão e exatidão para fins de padrões organolépticos visando a potabilidade. Para o futuro, planeja-se ampliar o número de amostras analisadas e caracterizar outros tipos de águas minerais, incluindo aquelas enriquecidas com lítio, validado pelo método e que já são comercializadas em algumas cidades do Brasil. Além disso, pretende-se realizar caracterizações de esgotos sanitários pós-tratados a fim de potencializar estudos de eficiência do tratamento. Essas abordagens poderão contribuir para uma melhor compreensão da qualidade da água e seus impactos na saúde pública como também a importância do monitoramento ambiental referente aos esgotos sanitários.

Agradecimentos

Agradeço à UFRPE, ao CNPq pelo apoio à pesquisa, ao LSA-UFPE, onde todas as atividades experimentais foram realizadas e ao CRCN-PE pela doação de padrões analíticos certificados.

Referências

1. Agência Nacional De Água (Brasil); Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo. Guia nacional de coleta de preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidas. Brasília, DF: ANA; São Paulo: CETESB, 2011. 327 p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/publicacoes/guia-nacional-coleta-2012.pdf>. Acesso em: 10 set. 2024.
2. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. Norma brasileira ABNT NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. 3ª ed., 2017.
3. Brasil. Decreto nº 274, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para águas envasadas e gelo. Diário Oficial da União Poder Executivo, de 23 de set. de 2005b. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/9b898900474592b89b15df3fbc4c6735/RDC_274_2005.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 03 set. 2024.
4. Brasil. Inmetro – Instituto Nacional De Metrologia, Qualidade E Tecnologia; Orientação sobre validação de métodos analíticos. Documento orientativo DOQ-CGCRE-008. Revisão 08, 30p. 2020.
5. Brasil. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução Nº 430 de 13/05/2011 (Federal) - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2011. Disponível em: Acesso em: 03 set. 2024.
6. Eith, C.; Kolb, M.; Rumi, A.; Seubert, A.; Viehweger, K.H. Práticas em Cromatografia de Íons, 2ª ed., Metrohm Ltda., Herisau, 2007. Eurachem. The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics. Second Edition. (2014).



7. EPA, I. Drinking water parameters microbiological, chemical and indicator parameters in the 2014 Drinking Water Regulations: Johnstown Castle Estate Wexford. 2014. Acesso em: 03 set. 2024.
8. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para estabelecer procedimentos de controle e monitoramento da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <01150312-portaria-gm-ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021.pdf (cevs.rs.gov.br) > Acesso em: 10 de set. 2024.
9. Resolução - RE Nº 899, de 29 de Maio de 2003 - Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos.