



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

ANA ZÉLIA ABREU PIRES DE SOUSA

**VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE
ÍONS EM ÁGUA PARA ABASTECIMENTO**

FORTALEZA

2016

ANA ZÉLIA ABREU PIRES DE SOUSA

**VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE
ÍONS EM ÁGUA PARA ABASTECIMENTO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Engenheiro Ambiental.

Orientador: José Capelo Neto

**Co-orientador: José Mário de Oliveira
Júnior**

**FORTALEZA
2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- S696v Sousa, Ana Zélia Abreu Pires de.
Validação de métodos analíticos para quantificação de íons em água para abastecimento / Ana Zélia Abreu Pires de Sousa. – 2016.
46 f. : il.; color.
- Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Curso de Engenharia Ambiental, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. José Capelo Neto.
Coorientação: José Mario de Oliveira Júnior.
1. Água - Análise – Físico-Química. 2. Engenharia ambiental. I. Título.

ANA ZÉLIA ABREU PIRES DE SOUSA

**VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE
ÍONS EM ÁGUA PARA ABASTECIMENTO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Engenheiro Ambiental.

Orientador: José Capelo Neto

Aprovada em __/__/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Capelo Neto (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

José Mario de Oliveira Júnior (Co-orientador)
Companhia de Água e Esgoto do Ceará

Dra. Germana de Paiva Pessoa
Companhia de Água e Esgoto do Ceará

Prof Dr. Fernando José Araújo da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.
Aos meus pais, Hélio e Erivanda.
Aos meus avós, Zélito e Eridan.
Ao Caio Espínola.

AGRADECIMENTOS

Ao Mário Júnior, em especial, que me inspirou nesse projeto e me ajudou bastante em todas as etapas até aqui. Sem ele, esse projeto não seria possível.

A Neuma Buarque, a Milena Pereira, a Janete, a Vanessa e a toda a equipe da CAGECE que demonstrou apoio e deu subsídios para a execução desse trabalho.

Ao Prof Dr. José Capelo Neto que orientou sabiamente não só a execução desse trabalho, mas o início da minha vida profissional, sempre me direcionando ao caminho da honestidade e do trabalho árduo.

A banca Dr. Germana de Paiva Pessoa e Prof. Dr. Fernando José Araújo da Silva pela inestimável contribuição dada a esse trabalho.

Aos meus pais, Hélio e Erivanda, pela paciência e a dedicação que tiveram a mim durante todos esses anos, que me ensinaram a lutar pelos meus objetivos e ser justa e ética em tudo que faço.

Ao Caio Espínola pelo amor, paciência, disponibilidade para ajudar a vencer as barreiras que me foram impostas e compreensão nos momentos em que tive que me ausentar.

Aos meus amigos Alex, Ismael, Augusto, Samara, Samira e Samia que desde o começo, mostraram-se solícitos as minhas dificuldades no curso.

Às minhas amigas de longa data Julia e Mariana, que sempre compreenderam minha ausência e me apoiaram desde sempre. Às amigas de curso Marília, Diana, Victória, Amandinha, Aninha, Bruna e Kilvia pelo apoio e pelos estudos em grupo.

Finalmente, aos professores do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) da Universidade Federal do Ceará pelos recursos disponibilizados ao meu aprendizado e pelo ensino de qualidade elevada que tive.

Arte sem Engenharia é sonho.
Engenharia sem arte é cálculo.

Even Roberts

RESUMO

A portaria nº 2.914/11 do Ministério da Saúde prevê os valores máximos permitidos para determinados compostos presentes na água garantindo sua potabilidade. Os compostos escolhidos por esse trabalho contemplam ânions de cloreto e nitrato e o cátion sódio, devido sua presença constante nos mananciais de abastecimento do Ceará. O presente trabalho teve o intuito de averiguar o método analítico que melhor se adapta para detecção desses analitos. A comparação foi feita entre técnicas como titrimetria para cloreto, fotometria de chama para sódio, coluna redutora de cádmio para nitrato e cromatografia de Íons. Foram analisados um total de vinte amostras para cada analito em estudo, tanto nos métodos de análise convencional (titrimetria, fotometria de chama e espectrometria) como em cromatografia de íons utilizando o equipamento da DIONEX, ICS 5000. A validação foi feita segundo as recomendações do INMETRO (2007) e da ANVISA (2003). O trabalho contemplou uma estimativa de custo, tempo, viabilidade e precisão para cada análise. Dados de validação do método em cromatografia de íons demonstraram um melhor limite de detecção quando comparados aos outros métodos. Além disso, as curvas geradas pela cromatografia de íons demonstraram um índice de correlação superior e tornaram a faixa de trabalho da análise mais ampla. A estimativa de custo demonstrou que a cromatografia de íons é o método mais econômico do ponto de vista de operação, entretanto, o custo inicial de implantação do equipamento é superior ao custo das outras análises.

Palavras-Chave: Cromatografia de Íons, Análises Físico-Químicas de Água, Cloreto, Nitrato, Sódio.

ABSTRACT

The ordinance nº 2914/11 of the Ministry of Health provides the maximum allowable values for certain compounds presented in water guaranteeing its potability. The compounds chosen for this work include Sodium, Chloride and Nitrate ions, because of their constant presence in Ceará water sources. This study aimed to investigate the analytical method best suited for detecting these ions. The comparison was made between techniques such as titrimetry for Chloride, flame photometer for Sodium, reducing column Cadmium for Nitrate and ion chromatography. A total of 20 samples were analyzed for each ion under study, both in the conventional analysis methods such as titrimetry, flame photometer, spectrometer and ion chromatograph Dionex ICS 5000. The validation was performed according to the recommendations of INMETRO (2007) and ANVISA (2003). The study includes a cost, time, viability and accuracy estimative for each analysis. Method validation data in ion chromatography showed a better detection limit when compared to other methods. Besides that, the curves generated by ion chromatography showed a higher linear correlation and made the working range of the analysis broader. The cost estimate has shown that after the implementation of the method, ion chromatography is the most economical method, but the initial cost of implementing the equipment is higher than the cost of other analyzes.

Keywords: Ion Chromatography, Physical Chemistry Analysis of the Water, Chloride, Nitrate, Sodium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema teórico de interação entre analito e coluna. (a) Diagrama descrevendo a separação de uma mistura dos componentes A e B por eluição em cromatografia de coluna. (b) sinal do detector em vários estágios da eluição de (a).

Figura 2: Cromatógrafo de Íons ICS 5000, Dionex. Equipamento utilizado no presente trabalho.

Figura 3: Coluna redutora de Cádmio utilizada para análise de nitrato.

Figura 4: Ponto de viragem da titulação de cloreto.

Figura 5: Fotômetro de Chamas utilizado para análise de sódio.

Figura 6: Rampa de concentração para análise de íons.

Figura 7: Cromatograma referente a validação do íon Nitrato em Cromatógrafo de Íons.

Figura 8: Curva de Calibração do íon nitrato.

Figura 9: Cromatograma referente a validação do íon cloreto em Cromatógrafo de Íons.

Figura 10: Curva de Calibração do íon cloreto.

Figura 11: Cromatograma referente a validação do cátion de códio em Cromatógrafo de Íons

Figura 12: Curva de calibração do cátion de sódio.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Classificação dos métodos cromatográficos em coluna.
- Tabela 2: Faixa de aceitação do fator de veracidade/recuperação.
- Tabela 3: Dados referentes a validação do método de análise em cromatografia de íons.
- Tabela 4: Tempo de retenção dos íons analisados em cromatografia de íons.
- Tabela 5: Detalhamento de comparação do íon nitrato quanto a validação das análises..
- Tabela 6: Informações referentes ao teste T para nitrato.
- Tabela 7: Detalhamento de comparação para o sódio quanto as dados de validação..
- Tabela 8: Informações referentes ao teste T para sódio.
- Tabela 9: Detalhamento de comparação para o cloreto.
- Tabela 10: Informações referentes ao teste T para cloreto.
- Tabela 11: Comparação de custos por análise para cloreto, nitrato e sódio..
- Tabela 12: Comparação entre custos por análise.
- Tabela 13: Comparação entre tempo gasto por análise.
- Tabela 14: Resultados de validação do íon nitrato no cromatógrafo de íons.
- Tabela 15: Resultados de validação do íons cloreto no cromatógrafo de íons.
- Tabela 16: Resultados de validação do cátion sódio no cromatógrafo de íons

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1 Cromatografia de Íons.....	13
2.2 Validação de metodologia.....	16
2.2.1 <i>Seletividade</i>	17
2.2.2 <i>Exatidão</i>	17
2.2.3 <i>Linearidade</i>	17
2.2.4 <i>Precisão</i>	17
2.2.5 <i>Limites de detecção</i>	17
2.2.6 <i>Limites de quantificação</i>	18
2.2.7 <i>Robustez</i>	18
2.2.8 <i>Recuperação</i>	18
2.3 Cloreto.....	18
2.4 Nitrato	20
2.5 Sódio	20
2.6 Fundamentação estatística.....	21
3. METODOLOGIA	23
3.1 Análises instrumentais	23
3.1.1 <i>Determinação de Nitrato por coluna redutora de Cádmio</i>	23
3.1.2 <i>Determinação de Cloreto</i>	26
3.1.3 <i>Determinação de Sódio</i>	28
3.2 Análise em Cromatografia de Íons.....	29
3.2.1 <i>Descrição do equipamento</i>	29
3.2.2 <i>Descrição do método de análise</i>	29
3.2.3 <i>Validação do Método de Análise</i>	31
3.3. Comparação entre tempo de análise entre métodos	31
3.4. Comparação dos custos de análises entre os métodos	31
4. Resultados e Discussões	32
4.1 Testes de confiabilidade.....	32
4.1.1 <i>Nitrato</i>	32
4.1.2 <i>Sódio</i>	33
4.1.3 <i>Cloreto</i>	35
4.2 Análise de Custos.....	37
4.3 Comparação entre tempo de Análise	39
4.4 Validação do Método em Cromatografia de Íons	40

<i>4.4.1. Descrição da validação do método</i>	40
5 CONCLUSÃO	45
REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

A água é vital para a sobrevivência humana e seu consumo é essencial em diversas atividades, sendo de suma importância a análise da sua qualidade para a correta utilização (ELOI & BARRETO, 2011). O conhecimento das substâncias naturalmente presentes nos nossos recursos hídricos é valioso para o estabelecimento dos compostos prioritários de uma região, estado ou país. As informações hidrogeológicas químicas são de grande importância na área da saúde ambiental (UMBUZEIRO, 2012).

A Portaria nº 2.914 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde informa os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. O anexo VII dessa portaria contém os limites máximos permitidos de substâncias químicas presentes na água. Dentre essas substâncias está Nitrato como Nitrogênio, em que os limites é 10 mg/L. No anexo X é apresentada a tabela de padrões organolépticos de potabilidade, dentre eles, Cloreto e Sódio que são, respectivamente, 250 mg/L e 200 mg/L.

Segundo Brasília (2006), a análise da água, principalmente daquela destinada ao consumo humano, é de fundamental importância. Através dele, pode-se ter certeza de que a água distribuída é de confiança, se está isenta de microorganismos ou substâncias químicas que podem ser prejudiciais à saúde das pessoas.

O presente trabalho desenvolve uma comparação entre métodos analíticos fotometria de chama, titrimetria, coluna redutora de cádmio e a cromatografia de íons. Para comparar esses métodos, escolheu critérios como a qualidade dos resultados obtidos, a faixa de trabalho, o limite de detecção, os custos iniciais, de controle e por amostra e o intervalo de tempo gasto em cada análise. Assim, o objetivo desse trabalho é realizar uma análise crítica dos métodos empregados na análise desses íons e descobrir qual metodologia é mais favorável.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Cromatografia de Íons

Segundo Eith et al. (2007), há diferentes formas de se determinar os íons qualitativamente e quantitativamente. Um método usado para a obtenção desta informação é a cromatografia de íons. A cromatografia promove a separação de substâncias, de acordo com suas cores, e sua determinação, pela observação visual. Apesar de nem todos os íons serem caracterizados por cores visíveis, o termo é mantido, mas outros métodos de detecção são usados hoje em dia.

Os métodos cromatográficos são divididos em cromatografia em coluna, em que a fase estacionária é mantida em um tubo estreito e a fase móvel é forçada através do tubo sob pressão ou gravidade, e cromatografia planar, em que a fase estacionária é suportada sobre uma placa plana ou nos poros de um papel. Nesse caso, a fase móvel desloca-se pela fase estacionária por ação da capilaridade ou sob influência da gravidade (SKOOG et al., 2006). Atualmente, é mais usual a divisão por tipo de fase móvel. A tabela 1 contém os métodos cromatográficos em três categorias baseadas na fase móvel, que pode ser líquida, gasosa ou fluida supercrítica.

Tabela 1: Classificação dos métodos cromatográficos em coluna.

Classificação dos Métodos cromatográficos em coluna

Classificação Geral	Método Específico	Fase Estacionaria	Tipo de Equilibrio
Cromatografia gasosa (CG)	Gás-líquido (CGL)	Líquido adsorvido ou ligado à superfície de um sólido	Partição entre o gás e líquido
	Gás-sólido	Sólido	Adsorção
Cromatografia líquida (CL)	Líquido-líquido ou partição	Líquido adsorvido ou ligado á superfície de um sólido	Partição entre líquidos imiscíveis
	Líquido-sólido ou adsorção	Sólido	Adsorção
	Troca iônica	Resina trocadora de ions	Troca iônica

Exclusão por tamanho	Líquido nos interstícios de um sólido polimérico	Partição/penetração
Afinidade	Líquido específico para determinado grupo ligado a uma superfície sólida	Partição entre líquido superficial e o líquido
Cromatografia supercrítica (CS) (fase móvel é um fluido supercrítico)	Espécies orgânicas ligadas a uma superfície sólida	Partição entre o fluido supercrítico e a fase ligada

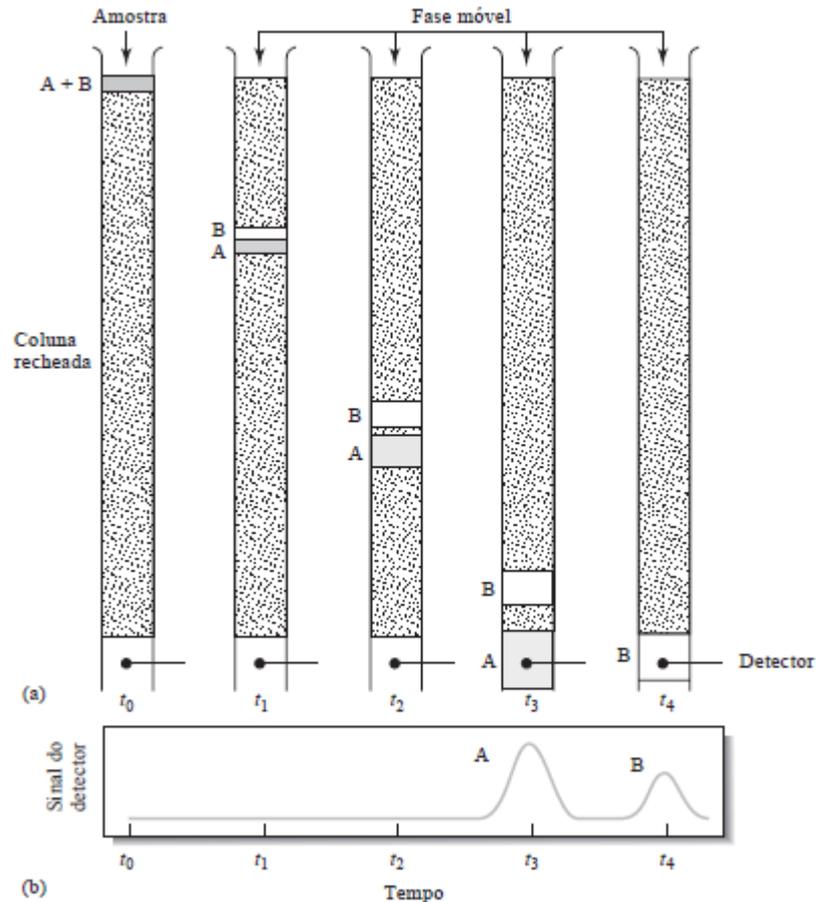
Fonte: Skoog et al, 2006.

Ainda segundo Skoog (2006), quando o eluente com os analitos de interesse entra em contato com a fase estacionária na coluna, ocorre uma partição entre as fases num dado tempo, t , e ocorre simultaneamente no local da amostra original. A medida que adiciona-se solventes o transporte de moléculas continua gerando transferências entre as fases. Como o movimento do soluto ocorre somente na fase móvel, a velocidade média com a qual o soluto migra depende da interação do analito com a coluna, gerando um tempo de retenção, que permanece nessa fase e é menor para solutos fortemente retidos na fase estacionária.

As diferenças resultantes nas velocidades levam os componentes da mistura a se separar em bandas ou zonas ao longo do comprimento da coluna, possibilitando a diferenciação dos compostos. A figura 1 demonstra como ocorre a retenção na coluna cromatográfica.

A cromatografia de íons tem sido aplicada em razão da grande variedade de colunas de separação, sistemas de eluição e detectores que hoje estão disponíveis (Eith et al., 2007). Furtado (2012) lista os principais tipos de detectores para análise em CI, que podem ter detecção por condutividade elétrica, por amperometria, por fotometria e por fluorescência. Os detectores de condutividade elétrica são muito adequados para a análise em questão, pois são altamente sensíveis, podem ser usados para qualquer espécie carregada e são de baixo custo de construção e manutenção. Todavia, possuem a limitação da alta concentração de eletrólito necessária para a eluição da maioria dos íons dos analitos, o que redozia a sensibilidade do detector. Para solucionar essa limitação, a prática faz uso de uma coluna supressora do eluente logo após a coluna de troca iônica.

Figura 1: Esquema teórico de interação entre analito e coluna. (a) Diagrama descrevendo a separação de uma mistura dos componentes A e B por eluição em cromatografia de coluna. (b) sinal do detector em vários estágios da eluição de (a).

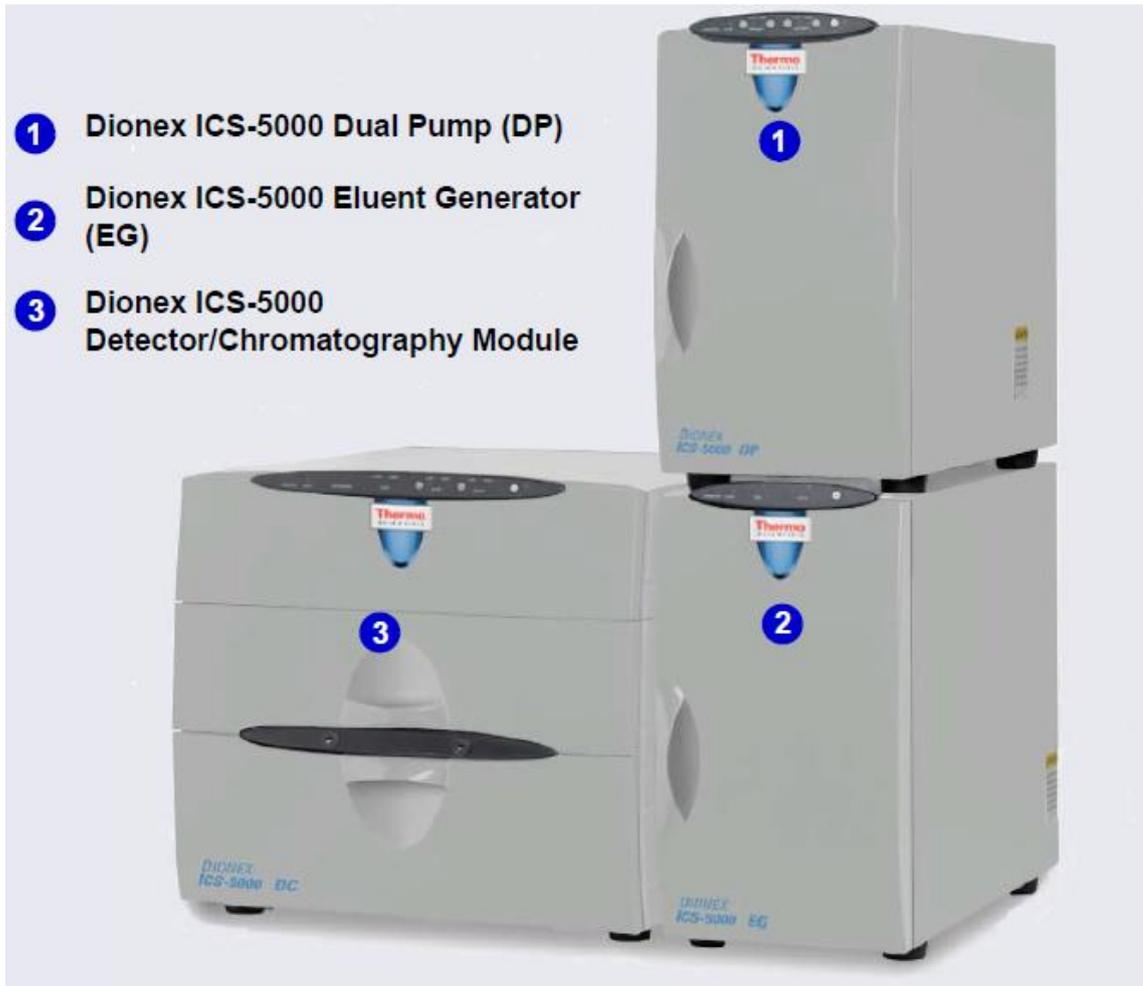


Fonte: Skoog et. Al (2006).

A supressora contém uma segunda resina trocadora de íons que converte os íons do solvente de eluição para espécies moleculares de ionização limitada sem afetar a condutividade dos íons dos analitos, de acordo com Skoog et. al(2006).

Segundo a Thermoscientific (2011), tradução nossa, o equipamento ICS-5000 da Dionex, possui geração automática de eluentes e auto-regeneração de supressão, o que torna a análise mais rápida e econômica. O principal consumível para análise é a água deionizada, o gerador de eluentes gera automaticamente o eluente na quantidade exata e na concentração necessária para a aplicação. Além disso, as análises catiônicas e aniônicas se processam simultaneamente.

Figura 2: Cromatógrafo de Íons ICS 5000, Dionex. Equipamento utilizado no presente trabalho.



Fonte: ThermoScientific.

O equipamento conta com duas bombas, uma para cátions e uma para ânions, dois geradores de eluentes (catiônicos e aniônicos), um detector de condutividade, duas colunas supressoras, duas colunas (catiônicas e aniônicas) e um compartimento de injeção automática com capacidade para 60 *vials*.

2.2 Validação de metodologia

A necessidade de qualificar as medições químicas está sendo cada vez mais exigida e reconhecida. A validação do método analítico envolve um procedimento que comprova que o método oferece os resultados esperados com credibilidade, precisão e exatidão (Silvino, 2014).

Os órgãos ANVISA e INMETRO possuem documentos orientativos para o processo de validação de análises.

2.2.1 Seletividade

Conforme ANVISA (2003), a seletividade é a capacidade do método de medir exatamente um composto em presença de outros componentes tais como impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz. Para a análise qualitativa, deve-se provar pela obtenção de resultados positivos em amostras contendo o analito, comparando com resultados negativos obtidos em amostras que não contém, mas com compostos semelhantes.

2.2.2 Exatidão

A exatidão de um método analítico é a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro (ANVISA, 2003).

2.2.3 Linearidade

Conforme ANVISA (2003), a linearidade é a capacidade de uma metodologia de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais às concentrações nos analitos em um intervalo predefinido. Para isso, é elaborada uma curva de calibração e verificado o valor do coeficiente de correlação linear (r), que deverá ser de, no mínimo, 0,99.

Segundo Brasil (2011), a faixa de trabalho linear da curva de calibração deve, necessariamente, contemplar a faixa de concentração esperada para a amostra de ensaio. Sempre que possível, o valor esperado para a amostra de ensaio deve se situar em torno do centro da curva de calibração.

2.2.4 Precisão

Precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla da mesma amostra. É considerada em repetibilidade (concordância entre dois resultados em um curto período de tempo, mesmo analista e mesma instrumentação), Precisão Intermediária (concordância entre resultados do mesmo laboratório, mas realizados em dias diferentes, com analistas diferentes e/ou equipamentos diferentes) e Reprodutibilidade (concordância entre resultados obtidos por laboratórios diferentes) (ANVISA, 2003).

2.2.5 Limites de detecção

Conforme ANVISA (2003), o limite de detecção, LD, é a menor quantidade do analito presente na amostra que pode ser detectado, sem, contudo, ser quantificado.

De acordo com Brasil (2011), para deterinar o LD deve-se diluir o padrão até um nível de concentração mínima detectável, injetar em triplicata, calcular o valor médio e estimar a concentração correspondente a um sinal que equivalha a três vezes o ruído.

Existe uma certa dificuldade quando a obtenção do limite de detecção, pois cada órgão orientativo estabelece uma forma diferente de calcular.

2.2.6 Limites de quantificação

De acordo com ANVISA (2003), o limite de quantificação, LQ, é a menor concentração do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais impostas.

De acordo com Brasil (2011), para a estimativa do limite de quantificação a relação sinal/ruído deve ser igual ou superior a seis.

2.2.7 Robustez

De acordo com Brasil (2011), robustez é a avaliação da sensibilidade do resultado analítico às variações nas condições experimentais no procedimento. Deve demonstrar a estabilidade do procedimento sob diferentes condições (tempo, temperatura, pH), diferentes fabricantes de insumos, colunas cromatográficas, etc.

2.2.8 Recuperação

De acordo com ANVISA (2003), a eficiência de extração de um método analítico, expressa como a porcentagem da quantidade conhecida de um analito, obtida da comparação dos resultados analíticos de amostras branco acrescidas de padrão e submetidas ao processo de extração, com os resultados analíticos de soluções padrão não extraídas.

2.3 Cloreto

Segundo Silva Neto e Pinto (2015), o cloro é largamente usado como o principal agente para a desinfecção do abastecimento de água, piscinas, lavanderia e branqueamento de roupas. Assim como o mercúrio, o cloro e flúor são dois componentes acumulativos no organismo, que podem causar depressão e câncer. O cloro é um produto químico altamente tóxico e venenoso ao ser humano, utilizado para remoção de resíduos de graxa e óleos, fungos, mofos e lodos; ainda, utilizado para a eliminação de bactérias, vírus e germes.

O cloreto é o íon proveniente do processo de oxidação do cloro.

O cloreto é geralmente determinado pela técnica de titulometria volumétrica envolve a medida de volume de uma solução de concentração conhecida necessária para reagir essencial e completamente com o analito. A titulometria gravimétrica difere unicamente em relação ao fato de que a massa do reagente é medida em vez do seu volume. Na titulometria coulométrica, o “reagente” é uma corrente elétrica direta constante de grandeza conhecida que consome o analito. Nesse caso, o tempo requerido (e assim a carga total) para completar a reação eletroquímica é medido. O reagente pode ser uma solução padrão de uma substância química ou uma corrente elétrica de grandeza conhecida. (SKOOG et al., 2006).

Pohling (2009) faz menção ao método titulométrico com nitrato de mercúrio, no qual o cloreto pode ser determinado na faixa de 2,3 a 2,8 de pH e na presença de difenilcarbazona como indicador, que revela o ponto de viragem pela formação de um complexo de coloração azul-violeta. Nesse método a presença de brometos e iodetos interferem no resultado e a utilização de mercúrio torna a análise negativa no ponto de vista da segurança e ambientalmente.

Segundo Pereira (2007), existem três métodos já fundamentados para análise de cloreto: o método do Morh, Volhard e Fajans, sendo o de Mohr o mais utilizado. O método de Mohr é baseado na reação do cloreto com o nitrato de prata. Nessa metodologia, após o consumo de cloreto, o dicromato reage com a prata formando um precipitado amarelo, que é o indicador final da titulação. O principal causador de erros nesse método é o pH da solução, que deve estar na faixa de 6,5 e 9, portanto, com pH na faixa neutra. O método de Volhard é baseado no excesso de nitrato de prata adicionado à amostra, onde é feita a determinação do nitrato de prata residual pela reação com tiocianato de prata. Na titulação de Fajans, quando a prata é adicionada, há um excesso de íons cloreto em solução antes do ponto de equivalência. Nesse ponto, ocorre uma mudança de carga positiva para negativa.

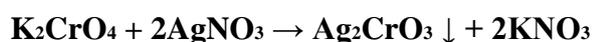
De acordo com Pohling (2009), as reações que ocorrem no método de Mohr são:

a) Reação de cloreto com com nitrato de prata:



(Equação 01)

b) Reação de nitrato de prata com o indicador cromato de potássio



(Equação 02)

2.4 Nitrato

O nitrato representa a forma oxidada mais estável do nitrogênio inorgânico em solução aquosa, sendo resultante da nitrificação da amônia e matéria orgânica, ou ainda aportado aos sistemas aquáticos via efluentes ou por fontes difusas da lixiviação de solos e fertilizantes. A produção de nitrato resulta da oxidação enzimática do amônio, tendo nitrito como produto intermediário. No processo fotossintético, o nitrato precisa passar à forma de amônio, dentro da célula, para ser diretamente assimilável pelos organismos (Lana, 2006).

De acordo com Pohling (2009), em regiões de agricultura intensiva o nível de nitrato na água aumenta pela adubação do solo e devido ao escoamento superficial.

A concentração de nitrato é um importante índice da qualidade dos alimentos. Quando ingerido pelo homem, o nitrato sofre ação microbiana na saliva e é reduzido a nitrito, o qual reage com aminas e dá origem a compostos nitrosos, como as nitrosaminas, que são carcinogênicos. Em crianças, o nitrito pode provocar a metemoglobinemia, doença que causa o impedimento do transporte de oxigênio dos alvéolos pulmonares para os tecidos, o que pode levar à morte (Wolff & Wasserman, 1972; Swann, 1975).

O consumo excessivo do nitrito e nitrato também está associado à incidência de câncer de estômago em seres humanos. A causa está relacionada com o fato de que os nitritos são precursores das N-nitrosaminas, compostos conhecidos pelo seu potencial carcinogênico e por sua ação teratogênica em animais (Maekawa, 1982).

Normalmente as metodologias para determinação simultânea de nitrato e nitrito são realizadas por técnicas cromatográficas, comumente empregando detecção por condutividade associado à cromatografia líquida de alta eficiência e detecção por massas associado à cromatografia gasosa. Além destas, vem se destacando as técnicas voltamétricas e eletroforese capilar. Os métodos sequenciais geralmente são baseados na determinação espectrofotométrica, do íon nitrito via reação de Griess. Para a determinação de nitrato, este passa por uma etapa de redução a nitrito, antes da reação colorimétrica e detecção. (SANTOS, 2013)

Pohling (2009) também cita o método da brucina para análise de nitrato, em que, na presença de ácido sulfúrico concentrado, a brucina reage com o nitrato. A reação forma uma coloração amarelo-avermelhada, em que a intensidade da coloração é proporcional à concentração de nitrato e pode ser determinada no espectrofotômetro em 410nm.

2.5 Sódio

O anexo X da portaria nº 2.914 de 2011 do Ministério da Saúde prevê os valores máximos permitidos de alguns sais no qual garante o padrão organoléptico de potabilidade da água. O íon Sódio se encontra nesse anexo, no qual se tem como valor máximo permitido 200 mg/L. O

consumo exagerado de Sódio, além de atribuir sabor indesejado a água, interfere na saúde pública.

Nilson, Jaime e Resende (2012) fizeram um estudo relacionando o consumo de Sódio relacionado a problemas cardíacos, como hipertensão. O que justifica a necessidade de monitoramento da concentração desse íon para água de consumo humano.

A análise por fotometria de chama é uma técnica bastante simples baseada na Espectroscopia atômica. A amostra é aspirada para uma chama, recebe a energia desta e gera espécies excitadas, que retornam ao estado fundamental e liberam parte da energia recebida na forma de radiação, em comprimentos de onda específicos de cada elemento químico (DIGIMED, 2016).

Segundo Cavalheiro e Nóbrega (2004), a espectroscopia atômica baseia-se em uma amostra, geralmente líquida, que é introduzida em uma chama, na qual ocorrem fenômenos físico-químicos, como evaporação, vaporização e atomização. Átomos na fase gasosa podem ser excitados pela própria chama ou por uma fonte externa. Se forem excitados pela chama, ao retornarem para o estado fundamental, liberam a energia na forma de radiação eletromagnética. Metais Alcalinos e Alcalinos terrosos emitem radiação eletromagnética na região do visível em uma chama ar-gás combustível (GLP), que opera em altas temperaturas. Dessa forma, a energia fornecida é baixa, porém suficiente para excitá-los e gerar a emissão de linhas atômicas características para cada elemento. A intensidade de cada linha emitida depende da concentração da espécie excitada e da probabilidade de ocorrência da transição eletrônica.

2.6 Fundamentação estatística

De acordo com Miller e Miller (2005), uma das propriedades mais importantes de um método analítico é que ele deve ser isento de erro sistemático, isto é, resultado da análise deve ser o valor real. Com a finalidade de decidir se a diferença entre os valores medidos e padrão podem ser explicados por erro aleatório, um teste estatístico conhecido como um teste de significância pode ser empregado. Esse teste verifica se a diferença entre os dois resultados é significativa, ou se pode ser explicada apenas por variações aleatórias. O teste t de Student de amostra independentes e pareadas são comumente utilizados em delineamento seccionais e longitudinais prospectivos, respectivamente.

Martins (2008) comenta que a distribuição normal tem esse nome pois muitas distribuições de frequências de erros de observação e mensurações podem ser descritas por uma distribuição dessa natureza. Também pode ser nomeada de distribuição de Gauss ou

Laplace e constitui a base teórica de toda inferência estatística. É baseada no desvio padrão e na média, onde a distribuição deve ser simétrica em relação a média.

De acordo com Morettin e Bussab (2010), o método de construção de um teste de hipóteses parte da fixação do nível de significância, α . Esse método pode levar à rejeição da hipótese nula para um valor α e à não-rejeição para valores menores. Também pode apresentar-se em forma de probabilidade de significância ou nível descritivo, ou no p-valor do teste. A distribuição T de Student é importante no que se refere a inferências sobre médias populacionais, através do qual busca-se a obtenção das densidades populacionais.

Larson (2010) descreve que, para realizar comparação entre duas amostras, existem algumas condições que devem ser seguidas para utilizar um teste T para amostras pequenas e independentes, dentre eles:

- As amostras devem ser selecionadas aleatoriamente;
- As amostras devem ser independentes;
- Cada população deve ter distribuição normal;

O teste T para amostras independentes consiste na comparação de médias entre dois grupos. Este tipo de teste necessita de uma homogeneidade de variância dada pelo teste de Levene. Homogeneidade de variância é a variabilidade semelhante entre os grupos testados. O uso do teste t pareado é realizado quando existe a situação em que o mesmo indivíduo fornece um valor a dois grupos. Em todos os tipos de testes t necessitamos relatar o valor de "t", chamado de razão crítica, assim como do p-valor, tira-se a veracidade da sua probabilidade (p). Com essas informações poderemos afirmar se a diferença ocorre na realidade (onde o p-valor é menor que 0,05) ou ao acaso (onde o p-valor é maior que 0,05), assegurando uma confiabilidade de 95% (LOPES, 2013).

3. METODOLOGIA

A metodologia desse trabalho consiste em cinco partes, nas quais constam informações sobre as análises em instrumentais, como coluna redutora de cádmio para nitrato, titrimetria para cloreto e espectrometria de chamas para sódio, análises em cromatografia de íons, metodologia de pesquisa, comparação entre o tempo de análises e comparação de custos.

3.1 Análises instrumentais

3.1.1 Determinação de Nitrato por coluna redutora de Cádmio

3.1.1.1 Reagentes e soluções

Os reagentes e soluções utilizados na análise foram:

- Solução de ácido clorídrico 6N;
- Solução Estoque de Nitrato;
- Solução de sulfato de cobre 2%;
- Solução de cloreto de amônio / EDTA;
- Solução de cloreto de amônio / EDTA diluído;
- Padrão de nitrito 0,5mg de N-NO₂-/L;
- Água reagente pureza mínima tipo III;
- Ácido Fosfórico 85% P.A.
- Sulfanilamida P.A.
- Dicloridrato de N-(1 naftil)-etilenodiamina P.A.

As soluções utilizadas durante o procedimento foram cedidas pela Unidade de Preparo de Soluções e Reagentes (UPRS) da CAGECE.

3.1.1.2 Procedimento Analítico

- ***Preparação do cádmio da coluna***

A coluna de Cádmio foi preparada utilizando Cádmio granulado compreendido entre 40 e 60 mesh, no qual deve adicionar aproximadamente 25g do cádmio granulado no ácido

clorídrico 6N, em bécker. Em seguida, foi lavado com água reagente. Esse procedimento foi repetido duas vezes.

A água de lavagem dos grãos foi descartada e foi adicionada ao bécker com os grãos de cádmio 100 a 150 mL de solução de sulfato de cobre à 2%, atritando lentamente com o auxílio de um bastão de vidro para, em seguida, submeter à lavagem com água reagente o amálgama de Cu-Cd, tendo o cuidado de manter nível da água sempre acima do amálgama para evitar o contato com o ar.

Foi utilizada uma bureta de 25mL para construir a coluna, tendo o cuidado de mantê-la sempre preenchida com água. Acrescentar na base lã de vidro, para evitar perda de material na lavagem.

O cádmio regenerado foi transferido para dentro da coluna mantendo uma altura aproximada de 18,5 cm e preencheu-se a coluna com água reagente, mantendo o nível da solução sempre acima do cádmio metálico. Foi submetido à lavagem com água reagente, o amálgama de Cu-Cd da coluna regulando o fluxo de saída da coluna entre 7 a 10mL/ min.

A solução de cloreto de amônia / EDTA diluída foi passada pela coluna. Regulou-se a compressão do cádmio para que tivesse um fluxo de 7 a 10 mL/ min., em seguida, coluna ficou de repouso em cloreto de amônio/EDTA diluído, durante aproximadamente 24 horas.

Figura 3: Coluna redutora de Cádmio utilizada para análise de Nitrato.



Fonte: autora, (2016).

- **Condicionamento para o primeiro uso da coluna:**

Foi utilizado 100 mL de solução contendo 25% de padrão de 1,0 mg N-NO₃⁻/L e 75% solução de cloreto de amônia / EDTA para lavar a coluna com 200mL de solução de cloreto de amônio/EDTA diluído.

- **Verificação da eficiência da coluna redutora**

Foi utilizado um padrão de 0,5mg de N-NO₂⁻/L, anotou-se o valor da absorvância em 543nm do padrão de nitrito como sendo Ani e diluir 50 mL da Solução Estoque de Nitrato para 500 mL com água isenta de nitrato, formando a Solução Intermediária de Nitrato.

Usando uma bureta, foi transferido os volumes de 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 e 30 mL da Solução Intermediária de Nitrato para balões volumétricos de 100 mL, obtendo-se respectivamente 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 mg de N-NO₃⁻/L, em seguida, aferiu-se com água reagente isenta de nitrato.

Foi passado pela coluna de cádmio 100mL de solução contendo 25mL da amostra e 75mL solução de cloreto de amônia / EDTA e preparado um branco substituindo a amostra por água reagente. A absorvância do branco preparado não deveria exceder 0,01 em relação à água reagente.

Foi colocado a mistura na coluna, coletado 50 mL a uma taxa de 7 a 10 mL/min., e adicionado 2 mL do reagente de cor em 50 mL da amostra. 15 minutos após a redução pela coluna, leu-se a 543 nm no espectrofotômetro, após a adição do reagente de cor. O resultado apresentado pela metodologia foi Nitrato Combinado (N-NO₃⁻ + N-NO₂⁻), ao expressar o resultado de Nitrato foi feita a redução do Nitrito.

O valor da absorvância em 543nm do padrão de nitrato foi anotado como sendo Ana e posto na equação 3 para descobrir a eficiência da coluna redutora Ecol% pela relação abaixo:

$$\text{Ecol (\%)} = \text{Ana} \times 100 / \text{Ani}$$

(Equação 3)

Para uso da coluna redutora a eficiência deve ser maior que 75%.

- **Análise de Nitrato na amostra**

Foi passado pela coluna de cádmio 100 mL de solução contendo 25 mL da amostra e 75mL solução de cloreto de amônia / EDTA e preparado um branco substituindo a amostra por água reagente. A absorvância do branco preparado não excedeu 0,01 em relação à água reagente.

A mistura foi colocada na coluna, coletou 50 mL a uma taxa de 7 a 10 mL/min., e adicionou-se 2 mL do reagente de cor em 50mL da amostra, no máximo 15 minutos após a redução pela coluna.

3.1.1.3. Cálculos

$$\text{Conc. (N - NO}_3^-) = \frac{\text{Abs}(543\text{nm}) - b}{a}$$

(Equação 4)

Onde a e b são os coeficientes angular e linear respectivamente da curva de calibração do nitrato e Abs (543nm) é a absorbância detectada no aparelho a 543nm.

3.1.1.4. Curva de Calibração

Foi diluído 50 mL da Solução Estoque de Nitrato para 500 mL com água isenta de nitrato, obtendo-se a Solução Intermediária de Nitrato. Usando uma bureta, transferiu-se os volumes de 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 e 30 mL da Solução Intermediária de Nitrato para balões volumétricos de 100 mL, obtendo-se respectivamente 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 mg de N-NO₃-/L, completando o volume dos balões com água reagente isenta de nitrato.

Foi passado pela coluna de cádmio 100mL de solução contendo 25mL da amostra e 75mL solução de cloreto de amônia / EDTA e preparado um branco substituindo a amostra por água reagente. A absorbância do branco preparado não deve exceder 0,01 em relação à água reagente.

Foi colocada a mistura na coluna e coletou-se 50 mL a uma taxa de 7 a 10mL/min e adicionar 2mL do reagente de cor em 50mL da amostra, no máximo 15minutos após a redução pela coluna. Realizou-se a leitura após 10 minutos em 543 nm no espectrofotômetro, após a adição do reagente de cor.

3.1.2 Determinação de Cloreto

3.1.2.1. Reagentes e soluções

Os reagentes e soluções utilizados na análise foram:

- Solução indicadora de Cromato de Potássio;
- Solução de Nitrato de Prata 0,0141 N padronizada;
- Hidróxido de Sódio 0,5N;
- Ácido Sulfúrico 0,05N;

- Indicador Fenolftaleína;
- Peróxido de Hidrogênio P.A.;
- Água reagente pureza mínima tipo III;
- Padrão de cloreto de sódio 500mg de Cl/L.

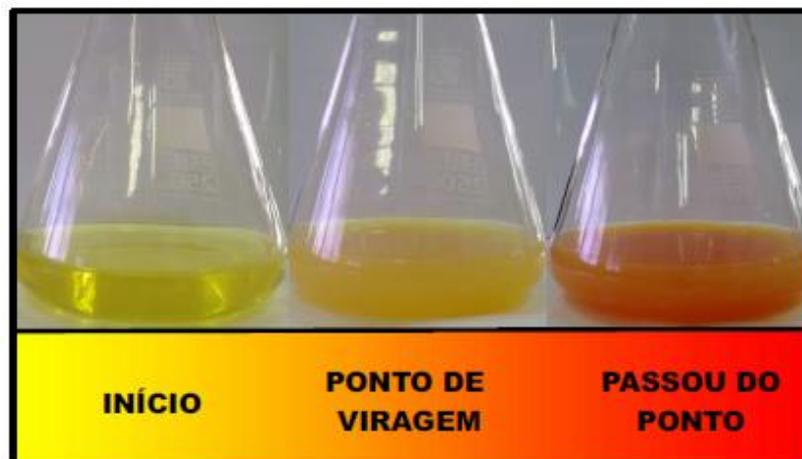
3.1.2.2. Procedimento Analítico

A amostra foi homogeneizada e transferida 50mL para um erlenmeyer, no qual verificou-se se o pH está entre 7 a 10, ajustando ao adicionar gotas de NaOH 0,5N tendo fenolftaleína como indicador até obter coloração rosa pálida e descorar em seguida com H₂SO₄ 0,05N.

Foi anotado o volume de ácido e base utilizado na adequação do pH, para adicionar o mesmo volume em uma nova amostra para adicionar 1 mL de Peróxido de Hidrogênio e agitando por 1 minuto em amostras com a presença de sulfeto, sulfito ou tiosulfato.

Foi adicionado 1mL do indicador Cromato de Potássio, realizar a titulação com solução de Nitrato de Prata 0,0141N padronizada até viragem do amarelo para alaranjado, conforme:

Figura 4: Ponto de viragem da titulação do cloreto.



Fonte: CAGECE (2015).

3.1.2.3. Cálculo

$$f_{AgNO_3} = \frac{V_{NaCl}}{V_{AgNO_3} - V_b}$$

(Equação 5)

Em que:

f_{AgNO_3} = fator de correção da solução de AgNO_3 0,0141N

V_{NaCl} = volume da solução padrão de NaCl

V_{AgNO_3} = volume gasto na padronização da solução de AgNO_3 0,0141

V_b = volume gasto na titulação do branco

3.1.3. Determinação de Sódio**3.1.3.1 Reagentes e soluções**

Os reagentes e soluções utilizados na análise foram:

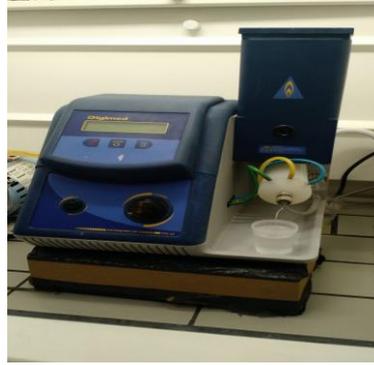
- Padrão de Sódio de 1000 mg/L;
- Água reagente pureza mínima tipo III.

3.1.3.2 Procedimento Analítico

Foi aspirado água deionizada até obter leitura ZERO no display do sódio.

Antes de iniciar as análises realizou-se a leitura de um padrão de sódio e potássio, para checagem da eficiência da curva de calibração. Foi colocada uma alíquota entre 50 e 100 mL da amostra. Em seguida, foi aspirada a amostra, anotando as leituras dos respectivos displays após a estabilização.

Figura 5: Fotômetro de Chamas utilizado para análise de sódio.



Fonte: autora (2016).

3.2 Análise em Cromatografia de Íons

3.2.1. Descrição do equipamento

A análise foi realizada no cromatógrafo Thermo Scientific Dionex ICS-5000.

3.2.2. Descrição do método de análise

As amostras coletadas foram armazenadas em frascos de plástico de 500 mL, sem adição de preservantes. A preparação das amostras se deu por filtração em membrana de 0,45 μ m. Posteriormente transferidas para *vials* de 5 mL específicos para análise no cromatógrafo Dionex ICS-5000.

A curva foi realizada através de diluição de um padrão de sódio e de um mix para ânions contendo padrões de nitrato e de cloreto nas concentrações da curva. A análise foi realizada repetindo sete vezes cada concentração, sendo sete pontos para gerar a curva.

A cada batelada de análise eram adicionados padrões de cátions e ânions no começo e no final para verificação dos resultados obtidos.

Para 22mM de Hidróxido de Potássio, nas condições do método descrito acima, o íon fosfato teria tempo de retenção de aproximadamente 12,8min, o que tornaria a corrida mais longa. Para que este íon não ficasse retido na coluna, foi realizada uma alteração na concentração do gerador de eluentes para íons, no qual a saída do pico de fosfato foi antecipada, ao duplicar a concentração do gerador de eluentes.

A rampa de concentração para íons pode ser descrita conforme gráfico da figura 6, abaixo.

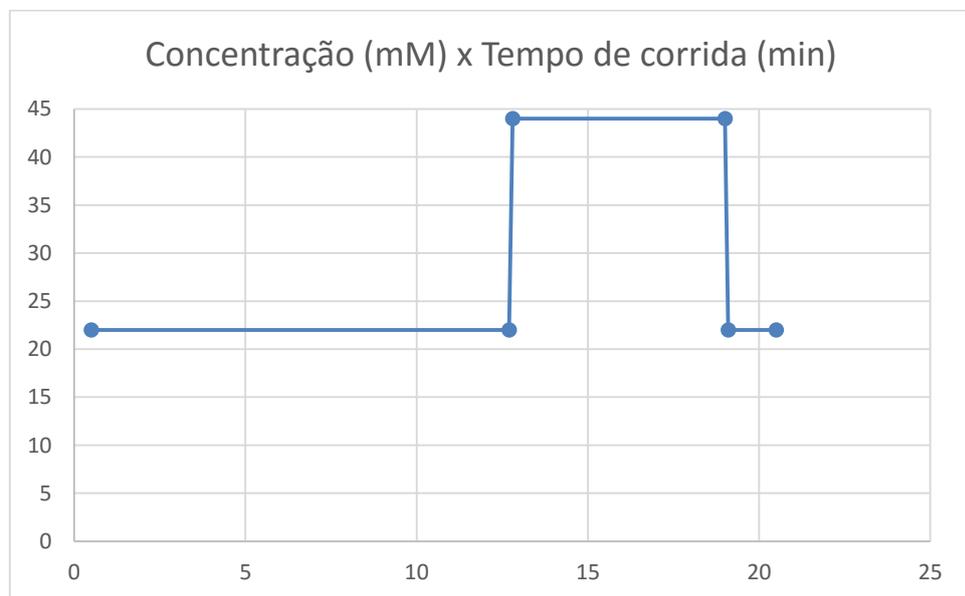
As análises foram realizadas conforme método cujas condições são apresentadas na tabela

3.

Tabela 3: Dados referentes à validação do método de análise em Cromatografia de Íons.

	Cátions	Ânions
Coluna	Dionex Ionpac AS12A	Dionex Ionpac AS19
Pré-Coluna	Dionex Ionpac CG12A	Dionex Ionpac AG19
Fluxo	0,26 mL/min	0,26 mL/min
Gerador de Eluentes	Ácido Metasulfônico	Hidróxido de Potássio
Concentração do Gerador de Eluentes	20 mM	22 mM
Corrente da Supressora	16 mA	17 mA
Loop	10 µL	25 µL
Volume de injeção	1 mL	1 mL
Tempo de Rince	30 s	30 s

Fonte: autora (2016).

Figura 6: Rampa de concentração para análise de íons.

Fonte: autora, (2016).

Para Cátions, não foi necessário a utilização de rampa de concentração, sendo mantida a concentração de 20mM durante toda a corrida. De acordo com a metodologia descrita, os tempos de retenção para cada íon deste trabalho está representado na tabela 4, abaixo.

Tabela 4: Tempo de Retenção dos íons analisados em Cromatografia de Íons

Analito	Tempo de retenção (min)
Cloreto	6,134
Nitrato	10,084
Sódio	4,327

Fonte: autora (2016).

3.2.3. Validação do Método de Análise

A validação do método de análise seguiu as recomendações do INMETRO através do DOQ-CGCRE-008, 2007 e da ANVISA (2003).

A validação estatística se deu utilizando o teste T pareado, realizado pelo *software Action*.

3.3. Comparação entre tempo de análise entre métodos

Considerou-se uma estimativa feita considerando o tempo levado para a análise desde o preparo das vidrarias até a divulgação do resultado de cada análise. A estimativa foi feita utilizando o tempo médio em cada etapa.

3.4. Comparação dos custos de análises entre os métodos

Para a análise de custos, incluiu-se o valor gasto pela hora de trabalho de cada analista envolvido no processo, bem como o insumo gasto pela compra de reagentes utilizados na análise. A comparação foi realizada de forma simplificada, sem considerar o custo de deteriorização dos equipamentos.

Para resultados mais precisos, outros parâmetros como a energia e a quantidade de água gasta por análise também deveriam ser incorporados.

Considerou-se o custo inicial de compra, considerado como valor fixo e o custo por análise, no qual foi considerado como variável. Com esses valores, um gráfico com coeficiente linear foi elaborado simultaneamente para as análises comparadas, gerando um ponto de encontro.

O ponto de encontro é o ponto em que o custo das análises se iguala. A partir dele é possível determinar qual análise é mais vantajosa financeiramente.

4. Resultados e Discussões

4.1 Testes de confiabilidade

4.1.1 Nitrato

Para o íon Nitrato, foram analisadas 54 amostras, tanto na coluna redutora de cádmio, quanto em cromatografia de íons. Os dados da curva no método da coluna redutora de cádmio e da análise em cromatografia iônica

Estão expostos na tabela 5.

Tabela 5: Detalhamento de comparação do íon Nitrato quanto a validação das análises.

Parâmetro	Cromatografia de Íons	Coluna Redutora de Cádmio
LQ	1,25mg/L	0,1
LD	0,06mg/L	0
Faixa de Trabalho	1,25 - 12,5 mg/L	0 – 3
R ²	0,999303	0,9966

Fonte: autora (2016).

Pode-se observar que o índice de correlação linear da curva em cromatografia de íons é melhor em comparação ao da coluna redutora de cádmio (CRC). Portanto, o método em CI apresenta maior linearidade quando comparado ao método da coluna redutora de cádmio. Outra vantagem do método é a faixa de trabalho, que em cromatografia de íons permite uma maior amplitude de concentrações de Nitrato, sem que seja preciso fazer uso de diluições.

Ao analisar as amostras de água subterrâneas do estado foi observado que há uma concentração de íons nitrato presentes, que muitas vezes ultrapassa o valor da faixa de trabalho do método CRC. Uma faixa de trabalho mais ampla reduz o tempo gasto com retrabalhos e a quantidade de reagentes gastos por amostra. Além disso, retrabalho para íon nitrato apresenta outro agravante, que é a validade da amostra. Para água bruta, a validade é de 48h, portanto, quando o tempo é excedido, uma nova coleta deve ser realizada, o que aumenta o custo por análise. O método em CI permite uma série de alterações que podem ampliar ainda mais a faixa de trabalho.

A comparação dos dados foi realizada utilizando o teste T pareado, no qual obteve-se os resultados apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Informações referentes ao teste T para Nitrato.

<i>Informação</i>	<i>Valor</i>
T	-1,82578945
Graus de Liberdade	53
P-valor	0,073517973
Média das Diferenças	-3,399812963
Desvio Padrão das diferenças	13,68362652
Hipótese Alternativa: Diferente de	0
Intervalo de Confiança	95%
Limite Inferior	-7,134724037
Limite Superior	0,335098112

Fonte: autora (2016).

O P-valor para o íon nitrato foi de 0,073517973. Sendo o intervalo de confiança de 95%, por análise estatística, não há diferença significativa entre as metodologias analisadas levando em consideração o íon nitrato. A etapa de comparação é um complemento a validação da metodologia. Sendo, portanto, explicitado nesse ítem que, para o íon nitrato, as metodologias em CI e em coluna redutora de cádmio são válidas e equiparáveis para o devido fim.

Lima et al. (2011) realizou também uma comparação entre métodos analíticos para o íon nitrato e concluiu que o Cromatografo de íons apresentou melhor reprodutibilidade e sensibilidade ao analito Nitrato. Para Souza e Carvalho (96), a análise de nitrato não teve resultado satisfatório quanto a quantificação do íons nitrato sofreu prejuízo em função da coeluição do íon carbonato. A análise, nesse caso, foi realizada para determinação de poluentes no ar.

Assim, pode-se supor que a análise de nitrato em cromatografia de íons pode ser comprometida na presença de outros poluentes na amostra quando a matriz é o ar.

4.1.2 Sódio

Para o cátion de Sódio, foram analisadas 20 amostras em fotômetro de chama e em cromatografia de íons. Os resultados da validação estão dispostos na tabela 7. As curvas, em ambos os métodos foram demilitadas segundo os parâmetros descritos abaixo.

Tabela 7: Detalhamento de comparação para o Sódio quanto as dados de validação.

Parâmetros da Curva	Cromatografia de Íons	Fotômetro de Chamas
Limite de Quantificação	10 mg/L	2 mg/L
Limite de Detecção	0,40mg/L	0 mg/L
Faixa de Trabalho	10 - 100 mg/L	0 – 100 mg/L
R²	0,999998	0,9996

Fonte: autora (2016).

Para o cátion de Sódio, a faixa de trabalho foi semelhante, contudo o fotômetro de chamas deu uma margem maior para pequena concentração de sódio em amostra. Considerando as concentrações de sódio das amostras analisadas, dada a faixa de trabalho até 100mg/L, foi necessário a diluição de algumas amostras que extrapolaram a curva. Para sanar esse problema, foi testado aumentar a faixa de trabalho no CI, contudo, os resultados não foram satisfatórios, pois aumentando a concentração de sódio, a resolução do pico foi aumentada, gerando uma subquantificação dos outros cátions analisados na mesma corrida, como o potássio, por exemplo, que possui pico de menor resolução.

Dessa forma, a faixa de trabalho encontrada foi a ótima, uma vez que permite uma faixa ampla de concentrações, de forma a não atrapalhar na quantificação de outros analitos na amostra. O índice de correlação linear da curva feito pela cromatografia de íons foi superior, chegando muito próximo a 1, o que deu uma maior credibilidade ao método. Uma curva com linearidade abaixo de 0,99 não é aceita pelas orientações do INMETRO(2003). Quanto mais próximo o valor do coeficiente a 1, mais linear o método é.

A comparação entre valores foi feita, assumindo uma distribuição normal, através do teste T pareado, no qual se obteve como resultados os parâmetros representados na tabela 8. Para determinar se entre os grupos há diferença significativa, utiliza-se o p-valor. Como o P-valor deu 0,620446975, utilizando uma confiabilidade de 95%, pode-se afirmar que não há diferença significativa entre as metodologias para o cátion de Sódio. Assim como no caso do íon nitrato, o complemento da validação, que é a comparação entre metodologias, provou que tanto a detecção por absorção atômica – fotometria de íons – quanto à metodologia incorporada ao CI são eficientes para a determinação de sódio em água.

Klein (2010) também realizou a comparação entre fotometria de chamas e cromatografia iônica e teve resultados satisfatórios, nos quais a análise cromatográfica também se mostrou mais confiável.

Tabela 8: Informações referentes ao teste T para Sódio.

Informação	Valor
T	0,503432343
Graus de Liberdade	19
P-valor	0,620446975
Média das Diferenças	0,8635
Desvio Padrão das diferenças	7,670721695
Hipótese Alternativa: Diferente de	0
Intervalo de Confiança	95%
Limite Inferior	-2,726508261
Limite Superior	4,453508261

Fonte: autora (2016).

4.1.3 Cloreto

Para o íon Cloreto, foram analisadas 20 amostras em análise titrimétrica e em cromatografia de íons. Os resultados dos parâmetros de validação estão dispostos na tabela 9. Para análises titulométricas, não há a necessidade de preparação de curvas, utiliza-se o fator de correção para garantir o resultado, contudo, devido a necessidade de validação do resultado em cromatografia de íons, segue abaixo tabela resumo do método em cromatografia de íons.

Tabela 9: Detalhamento de comparação para o cloreto.

Parâmetros	Cromatografia de Íons
LQ	10mg/L
LD	0,34mg/L
Precisão (DPr)	10mg/L - 1,04%
	40 mg/L - 1,63%
	100mg/L - 0,88%
Faixa de Trabalho	10 - 100 mg/L
Recuperação Analítica	10mg/L - 103,18%
	40mg/L - 99,49%
	100mg/L - 100,06%
R ²	0,999907

Fonte: Autora (2016).

O método por cromatografia de íons permite a detecção em baixas concentrações, possui faixa de trabalho ampla, contudo, dada as características das amostras, ainda foi preciso diluir algumas. O índice de correlação da curva foi satisfatório, pois, tendo como referência o INMETRO, o mínimo de correção necessária é $R^2 = 0,99$. Valores de recuperação analítica e de precisão para o método em CI demonstram que o método é preciso.

Para a comparação entre os métodos, assumindo distribuição normal, os resultados para o teste T pareado podem ser descritos na tabela 10. Para o teste, assumiu-se intervalo de confiança de 95%.

Tabela 10: Informações referentes ao teste T para cloreto.

Informação	Valor
T	-2,98271953
Graus de Liberdade	19
P-valor	0,008356834
Média das Diferenças	-4,880311111
Desvio Padrão das diferenças	6,941787947
Hipótese Alternativa: Diferente de	0
Intervalo de Confiança	95%
Limite Inferior	-8,332381043
Limite Superior	-1,428241179

Fonte: Autora (2016).

Para o íon Cloreto, o P-valor foi de 0,008356834, sendo o intervalo de confiança de 95%, o valor encontrado foi abaixo de 0,05. Portanto, para o íon cloreto, houve diferença significativa. Tanto a análise em CI quanto o método titrimétrico são de simples execução. Não requerem procedimentos dispendiosos, não produzem resíduos perigosos e são métodos rápidos de análise. Quanto a possibilidade de erros, a CI teoricamente embute o mesmo erro analítico nas amostras, o que garante um resultado mais confiável. Por outro lado, a titulação é um método mais sujeito a erros do analista, na qual a faixa de viragem pode ser interpretada de forma diferente de acordo com quem realiza a titulação. Dessa forma, a diferença significativa nos resultados pode ter sido gerada na análise do ponto de viragem no método titrimétrico.

Como a comparação de métodos foi realizada utilizando amostras reais com o analito, uma forma de assegurar o resultado encontrado seria a utilização de água ultrapura adicionada de padrões de valor conhecido. O mesmo procedimento realizado para a execução desse trabalho poderia ser feito. A nova comparação descarta a possibilidade de contaminações na amostra, tornando o resultado da comparação mais confiável. Outro procedimento seria realizar o teste da seletividade para a titrimetria e verificar os efeitos da matriz na análise.

4.2 Análise de Custos

Os resultados da estimativa de custos de análise por amostra foram resumidos na tabela 11.

Tabela 11: Comparação de custos por análise para cloreto, nitrato e sódio.

Parâmetro	Custo Total por análise (R\$)	
	Análise Instrumental	Cromatógrafo de Íons
Cloreto	26,50	21,96
Sódio	31,35	
Nitrato	31,35	
Total	89,20	21,96

Fonte: autora (2016).

O custo por análise em cromatografia de íons foi inferior ao custo por análises físico-químicas convencionais, uma vez que uma única injeção serve para os três parâmetros analisados e os únicos reagentes gastos na análise são os geradores de eluentes catiônico e aniônico. Para o cálculo dos custos não foi inserido a quantidade de água ultrapura utilizada e o custo com a eletricidade, pois comparado aos outros fatores, estes valores são desprezíveis. Uma análise de custo também foi realizada para o íon Nitrato por Klein (2010). Apesar de não utilizar os três íons em questão, em seu trabalho, a análise em cromatografia também se fez mais viável economicamente.

Deve-se levar em conta, no entanto, a necessidade de manutenção dos equipamentos. De acordo com informações adquiridas na CAGECE, a manutenção preventiva do cromatógrafo de íons se dá em torno de R\$50 mil reais por ano, considerando apenas as trocas de colunas, pré-colunas, supressoras e geradores de eluentes. A manutenção preventiva geral, considerando a troca de qualquer componente do sistema é em torno de R\$121mil reais, considerando a cotação atual do dólar.

A substituição de um fotômetro de chama é em torno de 20mil reais, tomando como exemplo a análise de Sódio. O custo de um espectrometro para realização da análise de Nitrato é em torno de R\$28mil reais. Para a análise de Cloreto não se usa equipamentos especiais, sendo necessário apenas vidrarias de precisão como bureta. Considerando o custo de manutenção em torno de 15% do valor inicial, o custo de manutenção está em torno de O investimento inicial também é mais alto para a cromatografia de íons. O cromatógrafo utilizado para as análises desse trabalho foi adquirido por R\$386.620 reais.

Portanto, apesar da análise em cromatografia de íons após a implantação ter custo inferior às análises fisico-químicas quando comparadas, o custo de implantação e manutenção do cromatógrafo é superior, sendo necessária uma análise de viabilidade econômica.

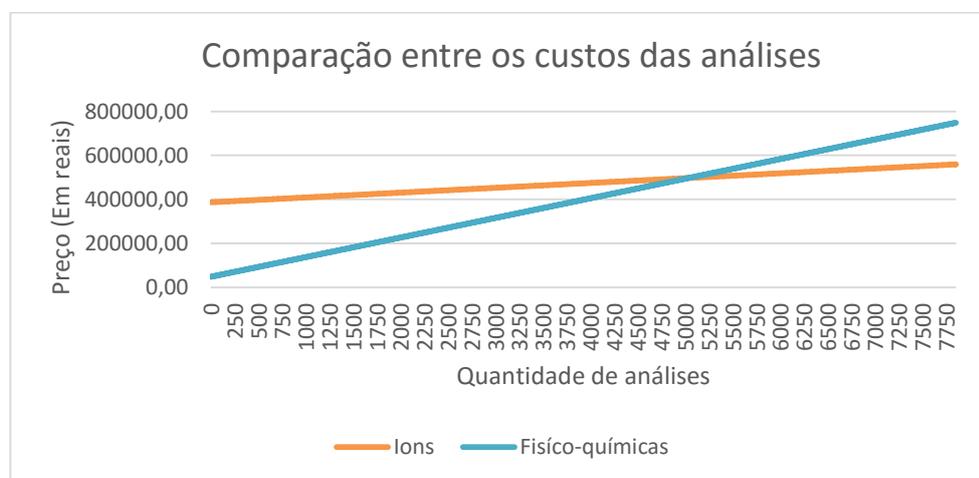
O cromatógrafo de íons tem suporte para 55 análises por dia. Supondo quatro dias de análise por semana, com 55 amostras, durante um mês o equipamento poderá rodar 880 amostras por mês. Supondo que a mesma amostra necessite de resultados de nitrato, sódio e cloreto, por mês, o equipamento poderá gerar 2640 resultados.

Considerando o valor fixo como gasto inicial e o por amostra como o relativo, quando o número de amostras for cerca de 5000, o gasto com o cromatógrafo será pago e a análise passa a ser mais viável economicamente.

Portanto, o valor inicial do cromatógrafo, com essa rotina de análise será pago em 2 meses de análise.

A figura 8 demonstra graficamente o ponto em que as análises instrumentais superam o custo inicial de implementação da cromatografia de íons.

Figura 8: Gráfico de comparação entre custos das análises.



Fonte: Autora (2016).

Tabela 12: Comparação entre custos por análise. Descrever melhor as tabelas

	Cromatografia de Íons	Análises químicas	Fisico- químicas
Preço inicial	386620,00	48000,00	
Manutenção	50000,00	7200,00	
Custo por amostra	21,96	89,197	

Fonte: autora (2016).

4.3 Comparação entre tempo de Análise

Os resultados da estimativa de tempo de análise por amostra foram resumidos na tabela 13.

Tabela 13: Comparação entre tempo gasto por análise para cloreto, sódio e nitrato.

Parâmetro	Tempo de Análise (min)	
	Análise Instrumental	Cromatógrafo de Íons
Cloreto	130	100
Sódio	150	
Nitrato	150	
Total	430	100

Fonte: autor.

As amostras analisadas por cromatografia de íons se mostraram mais eficientes, uma vez que em uma única corrida se tem resultado dos três parâmetros analisados. Assim, somatizou-se 100 min de análise para uma única amostra enquanto que em análises instrumentais, o tempo gasto foi de 430 minutos.

Em relação ao tempo de análise, portanto, o cromatógrafo de íons se mostrou 76,74% mais eficiente.

Uma estimativa de tempo também foi realizada para o íon Nitrato por Klein (2010). O resultado foi similar, sendo a análise em cromatografia mais rápida quando comparada a análise de nitrato por coluna redutora de Cádmio.

4.4 Validação do Método em Cromatografia de Íons

4.4.1. Descrição da validação do método

4.4.1.1 Nitrato

A análise do íon nitrato se deu baseado ao Método 4110 B “Ion Chromatography with Chemical Suppression of Eluent Conductivity” (Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 22nd Ed., 2012). No qual foi validado seguindo as características da tabela 14.

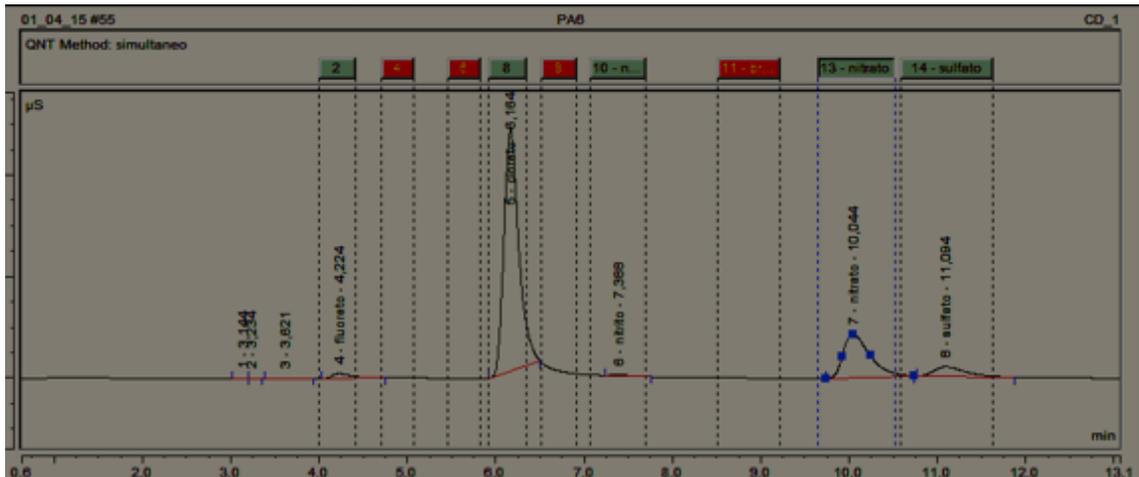
Tabela 14: Resultados de validação do íon nitrato no Cromatógrafo de íons

Parâmetro	Resultado
LQ	1,25mg/L
LD	0,06mg/L
Precisão (DPr)	1,25mg/L - 1,38%
	5mg/L - 2,23%
	12,5mg/L - 1,03%
Faixa de Trabalho	1,25 - 12,5 mg/L
Recuperação Analítica	1,25mg/L -
	105,60%
	6,25mg/L - 99,45%
	122,5mg/L -
	99,97%
R ²	0,999303

Fonte: Autora (2016).

O pico característico surgiu no tempo de retenção médio de 10,084 minutos, conforme cromatograma exposto no figura 7.

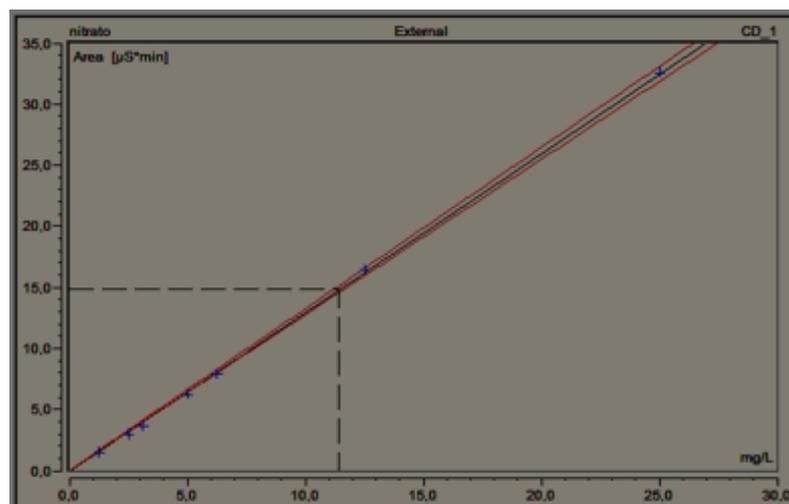
Figura 7: Cromatograma referente a validação do íon nitrato em Cromatógrafo de Íons



Fonte: autora (2016).

A determinação da curva de calibração foi realizada pelo programa de análise *Chromleon*, a qual é expressa na figura 8.

Figura 9: Curva de Calibração do íon nitrato



Fonte: autora (2016).

4.4.1.2. Cloreto

A análise do íon cloreto se deu baseado ao Método 4110 B “Ion Chromatography with Chemical Suppression of Eluent Conductivity” (Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 22nd Ed., 2012). No qual foi validado seguindo as características da tabela 15.

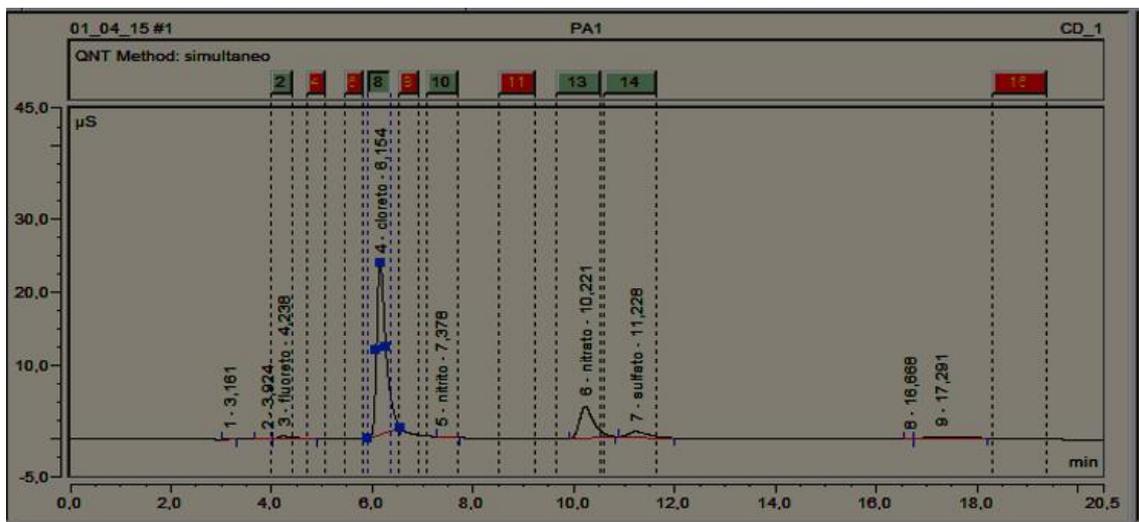
Tabela 15: Resultados de validação do íons cloreto no Cromatógrafo de íons.

Parâmetros	Cromatografia de Íons
LQ	10mg/L
LD	0,34mg/L
Exatidão	
Precisão (DPr)	10mg/L - 1,04%
	40 mg/L - 1,63%
	100mg/L - 0,88%
Faixa de Trabalho	10 - 100 mg/L
Recuperação	10mg/L - 103,18%
Analítica	40mg/L - 99,49%
	100mg/L - 100,06%
R ²	0,999907

Fonte: autora (2016).

O pico característico surgiu no tempo de retenção médio de 6,134 minutos, conforme cromatograma exposto no figura 9.

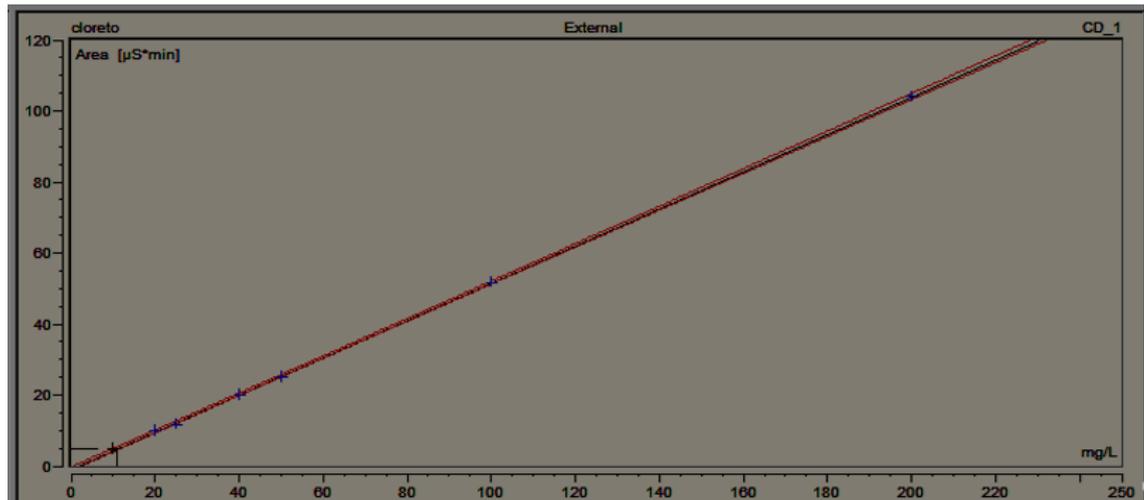
Figura 10: Cromatograma referente a validação do íon Cloreto em Cromatógrafo de Íons.



Fonte: autora (2016)

A determinação da curva de calibração foi realizada pelo programa de análise *Chromleon*, a qual é expressa na figura 10, abaixo:

Figura 11: Curva de Calibração do íon Cloreto.



Fonte: autora (2016).

4.4.1.3. Sódio

A análise do cátion de Sódio se deu baseado ao Método 4110 B “Ion Chromatography with Chemical Suppression of Eluent Conductivity” (Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 22nd Ed., 2012). No qual foi validado seguindo as características da tabela 16.

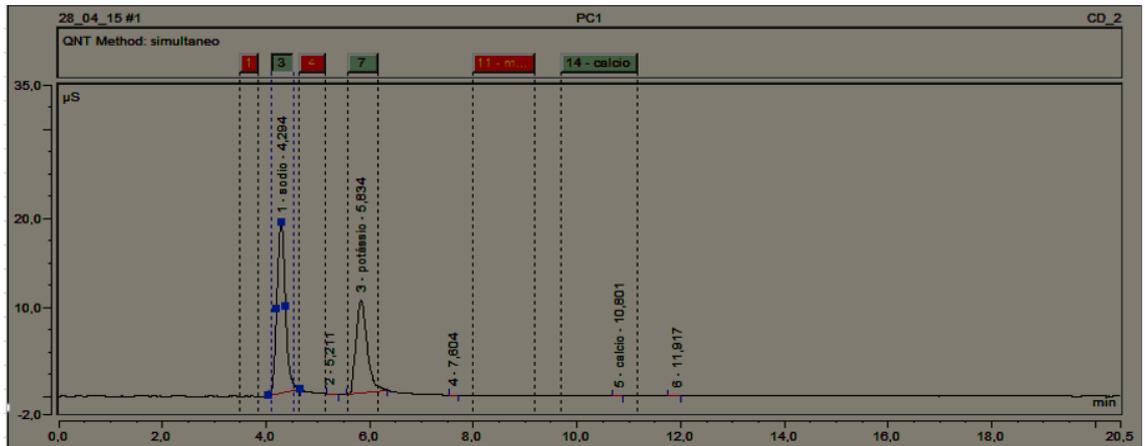
Tabela 16: Resultados de validação do cátion Sódio no Cromatógrafo de íons

Parâmetro	Cromatografia de Íons
LQ	10mg/L
LD	0,40mg/L
Exatidão	
Precisão (DPr)	10mg/L – 1,19%
	50mg/L – 0,42%
	100mg/L – 0,63%
Faixa de Trabalho	10 – 100 mg/L
Recuperação	10mg/L – 101,43%
Análítica	50mg/L – 99,92%
	100mg/L – 100,09%
R ²	0,999998

Fonte: autora (2016).

O pico característico surgiu no tempo de retenção médio de 4,327 minutos, conforme cromatograma exposto no figura 11

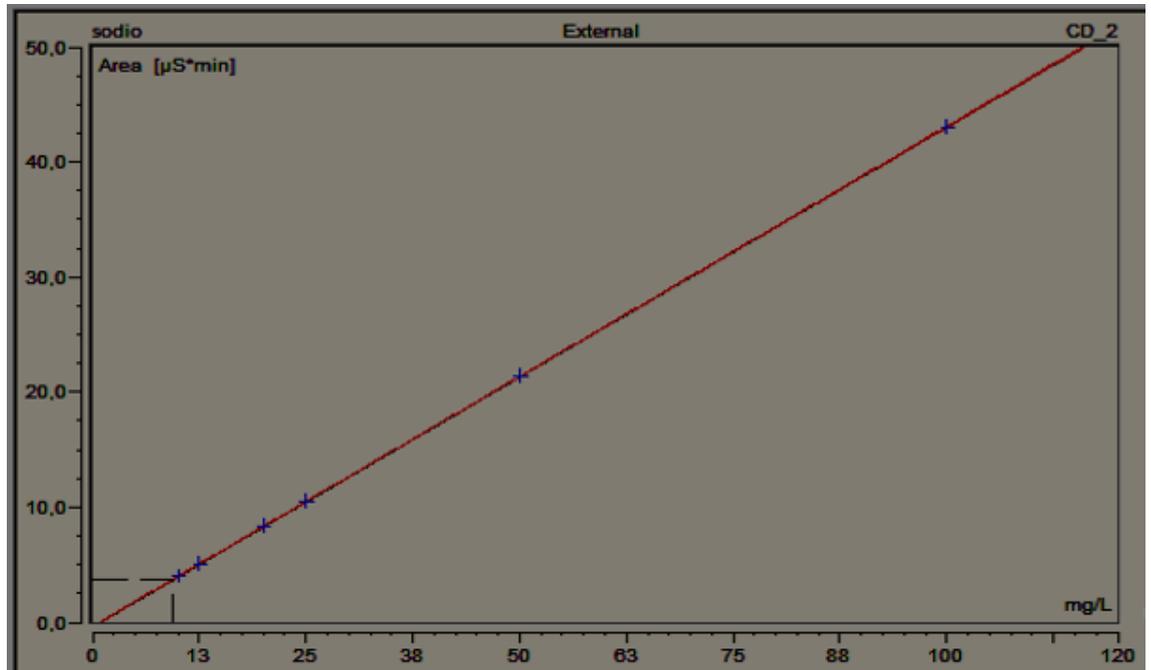
Figura 12: Cromatograma referente a validação do Cátion de Sódio em Cromatógrafo de Íons



Fonte: autora (2016)

A determinação da curva de calibração foi realizada pelo programa de análise *chromleon*, a qual é expressa na figura 102 abaixo:

Figura 13: Curva de Calibração do cátion de Sódio.



Fonte: autora (2016).

5 CONCLUSÃO

Foi observado durante a execução desse trabalho que existe mais de uma forma de analisar um dado íon na água. Para a análise de cloreto, por exemplo, ao realizar o teste estatístico T, ocorreu diferença significativa ao comparar a análise titrimétrica com a cromatografia de íons. Nesse caso, suspeita-se que o erro maior esteja na análise titrimétrica, onde a obtenção do ponto de viragem pode ser vista de forma diferente de acordo com o analista. O íon Nitrato e o cátion de Sódio não apresentaram diferenças significativas, com isso, é possível afirmar que as metodologias de análise comparadas nesse trabalho são válidas e apresentam resultados compatíveis.

Para cloreto, a análise em CI obteve melhor resultado quanto a faixa de trabalho. O limite de quantificação também foi baixo, sendo possível detectar concentrações até 10 mg/L. O íon nitrato em CI obteve uma faixa de trabalho mais ampla quando comparado a metodologia da coluna redutora de cádmio, com recuperação aceitável em todos os níveis da faixa de trabalho. O cátion de sódio apresentou um coeficiente de correlação linear de 0,999998, demonstrando assim, grande precisão nos resultados avaliados. Os analitos analisados todos estiveram na faixa sugerida pela ANVISA e pelo INMETRO, o que garante a validação do método analítico.

A comparação entre o tempo e o custo das análises demonstrou que, para um número médio de 5000 amostras, a análise em cromatografia de íons se tornou mais viável em relação ao custo, apesar do investimento inicial e de manutenção ser alto. Contudo a comparação realizada poderia ser melhorada com a incorporação de outros fatores, como gastos com energia e água ultrapura durante o processo e com a deteriorização dos equipamentos utilizados.

Para a análise do tempo, o resultado também favoreceu a cromatografia de íons, uma vez que o equipamento realiza em simultâneo os três compostos, neste caso, mas tem potencial para realizar pelo menos mais 13 compostos em simultâneo, em uma corrida de 15 minutos por amostra. Um complemento a esse trabalho seria a validação de metodologias para outros compostos iônicos utilizando padrões certificados.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**, Resolução RE nº 899, de 29/05/2003. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Guia de validação e controle de qualidade analítica: fármacos em produtos para alimentação e medicamentos veterinários**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Portaria nº. 2.914/2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Ministério da Saúde, 2011.

BRASÍLIA. Funasa. Ministério da Saúde. **Manual Prático de Análise de Água**. 2. ed. Brasília: Assessoria de Comunicação e Educação em Saúde, 2006. 47 p.

CAVALHEIRO, Fabiano Okumura e Éder T. G.; NÓBREGA, Joaquim A.. EXPERIMENTOS SIMPLES USANDO FOTOMETRIA DE CHAMA PARA ENSINO DE PRINCÍPIOS DE ESPECTROMETRIA ATÔMICA EM CURSOS DE QUÍMICA ANALÍTICA. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p.832-836, 17 jun. 2004.

DIGIMED. **Fotômetro de Chamas para Laboratórios**. Disponível em: <<http://www.digimed.ind.br/br/produtos/detalhes.aspx?t=pr&u=1&cat=366&pr=DM-63>>. Acesso em: 14 jan. 2016.

EITH, Claudia et al. Seção Teórica. In: EITH, Claudia et al. **Práticas em Cromatografia de Íons: Uma Introdução**. 2. ed. Herisau, Suíça: Metrohm, 2007. p. 1-144.

EAF Nilson, PC Jaime, DO Resende. **Iniciativas desenvolvidas no Brasil para a redução do teor de sódio em alimentos processados**. Rev Panam Salud Publica. 2012;34(4):287–92

ELOI, W. M.; BARRETO, F. M. de S. . Qualidade microbiológica da água. In: Nildo da Silva Dias; Márcia Regina Farias da Silva; Hans Raj Gheyi. (Org.). **Recursos Hídricos: usos e manejos**. 1ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2011, v., p. 129-148.

FURTADO, Patrícia Bastos. **Validação do Parâmetro Nitrogênio Amoniacal para desenvolvimento de metodologia por cromatografia iônica**. 2012. 37 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

KLEIN, Alana Karina. **Cromatografia Iônica como método analítico alternativo para a análise quantitativa de analitos**. 2010. 46 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

LANA PC et al, **Avaliação Ambiental de Estuários Brasileiros: aspectos metodológicos**. Rio de Janeiro, Série Livros 22, 2006, 45p. (NITRATO)

LIMA, Natália S. de et al. **ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICO E DE CROMATOGRAFIA DE ÍONS NA ANÁLISE DE NITRATO EM ÁGUAS NATURAIS**. In: GEOAMB, Não use números Romanos ou letras, use somente números Arábicos., 2011, Rio de Janeiro. **Artigo**. Rio de Janeiro: Geoamb, 2011. p. 1 - 3.

LOPES, Johnnatas M.. **Teste independente ou pareado?** 2013. Disponível em: <<http://dadosbiomedicos.blogspot.com.br/2013/09/teste-t-independente-ou-pareado.html>>. Acesso em: 16 jan. 2016.

MAEKAWA A., OGIU T., ONODERA H., FURUTA K., MATSUOKA C., OHNO Y. e ODASHIMA S. **Carcinogenicity studies of sodium nitrite and sodium nitrate in F-344 rats**. Food and chemical Toxicology, v. 20, n. 1, p. 25-33, 1982.

MILLER, James N.; MILLER, Jane C.. Significance Tests. In: MILLER, James N.; MILLER, Jane C.. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 5. ed. England: Pearson Prentice Hall, 2005. p. 39-67.

PEREIRA, Juliana Severo Fagundes. **Determinação de cloreto por cromatografia de íons em petróleo extrapesado, coque e resíduo de vácuo após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por microonas**. 2007. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

POHLING, Rolf. **Reações químicas na análise de água**. Fortaleza: Arte Visual, 2009. 334 p.

SANTOS, Jorge Luis Oliveira. **ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE NITRITO E NITRATO EM MATRIZES AMBIENTAIS E ALIMENTÍCIAS, EMPREGANDO ANÁLISE DE IMAGENS DIGITAIS**. 2013. 131 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

SILVA NETO, João Lopes da; PINTO, Maria Roberta de Oliveira. **ANÁLISE DE CLORETOS DA ÁGUA DE ABASTECIMENTO DE UMA CIDADE LOCALIZADA NO ESTADO DE PERNAMBUCO ATRAVÉS DO MÉTODO VOLUMÉTRICO DE MOHR**. Paraíba: Realize, 2015. p. 1 - 8.

SILVINO, Larissa Sousa. **VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE SAXITOXINA E dcSAXITOXINA EM ÁGUA VIA DERIVATIZAÇÃO PRÉ-COLUNA**. 2014. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

SOUZA, Silvia R.; CARVALHO, Lilian R. F. **Determinação de ácidos carboxílicos na atmosfera urbana de São Paulo. Uma abordagem analítica e ambiental**. química nova, são paulo, v. 3, n. 20, p.1-7, 26 set. 96.

THERMOSCIENTIFIC. Description. In: THERMOSCIENTIFIC. **Dionex ICS-5000 Ion Chromatography System Operator's Manual**. 6. ed. [s.l.]: Thermoscientific, 2011. p. 37-482.

UMBUZEIRO, Gizela de Aragão. **Guia de Potabilidade para substâncias químicas**. São Paulo: Sabesp, 2012. 148 p.

WOLFF, I.A.; WASSERMAN, A.E. **Nitrates, nitrites, and nitrosamines**. Science, v.177, p.15-19, 1972.

MORETTIN, Pedro A.; BUSSAB, Wilton de O.. **Estatística Básica**. 6. ed. São Paulo: Saraiva, 2010.

MARTINS, Gilberto de Andrade. **Estatística Geral e Aplicada**. 3. ed. São Paulo: Atlas, 2008.

LARSON, Ron. **Estatística Aplicada**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010.

APHA/AWWA/WEF. EATON, A.D (2005).; et al. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21^a ed. Washington: American Public Health Association. 1082 p.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da ^a Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.