

COMPARAÇÃO ENTRE DUAS METODOLOGIAS NA DETERMINAÇÃO DE SÓDIO E POTÁSSIO

Joíza Aylce da Silva NUNES¹; Sebastião Átila Fonseca MIRANDA²; Maria do Socorro R. da SILVA³

¹Bolsista PIBIC/CNPq; ²Orientador CDAM/INPA; ³Co-Orientadora CDAM/INPA

1. Introdução

As águas naturais possuem uma composição química bastante complexa, em razão do grande número de íons dissolvidos, proveniente das substâncias orgânicas que por sua vez são resultantes das condições naturais das bacias hidrográficas e de atividades humanas. Há também grande variabilidade nesta composição em decorrência da geoquímica do solo e de suas rochas que constituem o substrato das bacias hidrográficas. (Tundisi 2008)

Essas águas naturais contêm grande abundância e alta solubilidade de seus sais, encontrados na forma iônica (Na⁺). A concentração de sódio na água potável geralmente não ultrapassa os 20 mg L⁻¹ e o valor máximo recomendável para potabilidade é 200 mg L⁻¹. Em águas superficiais, incluindo aquelas que recebem efluentes, ocorrem em concentrações abaixo de 50 mg L⁻¹ em águas subterrâneas, frequentemente, excedem esse valor. (Brasil 2005)

Diferentemente de outros íons, como o sódio, o potássio não permanece em solução, pois é rapidamente assimilado pelas plantas e facilmente incorporado em argilas. É considerado essencial tanto para nutrição das plantas quanto na dos humanos e ocorre em águas subterrâneas como resultado da dissolução mineral de material vegetal em decomposição e escoamento agrícola. A concentração do potássio em águas superficiais variam de 1 a 3 mg L⁻¹. E em águas subterrâneas apresentam valores inferiores a 10 mg L⁻¹, sendo mais frequente entre 0,5 a 5 mg L⁻¹. (Clesceri *et al.* 1998)

A técnica de Fotometria de chama esta adequada para determinações quantitativas de metais que são facilmente excitados com uma chama a temperatura relativamente baixa, para maiores níveis de energia (principalmente Na, K, Rb e Li). Em 1859, Bunsen desenvolveu um queimador no qual se observava a intensidade de emissão dos elementos de forma mais evidente. Kirchhoff reconheceu que as linhas negras do espectro contínuo descritas por Wollaston e posteriormente também observadas por Fraunhofer, coincidiam com as linhas de emissão de sais introduzidos em uma chama. Em 1860, Bunsen e Kirchhoff demonstraram para um grupo de geólogos como identificar elementos como ferro, cobre chumbo, sódio e potássio em minérios, através da coloração da chama em um queimador especialmente designado, atualmente denominado bico de Bunsen. (Cienfuegos e Delmo 2000).

A cromatografia líquida é uma técnica importante, pois as maiorias dos compostos não são suficientemente voláteis para cromatografia a gás. A CLAE (Cromatografia líquida de alta eficiência – em inglês HPLC) usa pressões elevadas para forçar a passagem do solvente através de colunas fechadas que contêm partículas muito finas capazes de proporcionar separações muito eficientes com alta resolução (Harris 2005).

Por volta de 1975 surgiu a cromatografia iônica, que num curto espaço de tempo tornou-se uma técnica analítica independente. A cromatografia iônica é um termo cunhado para englobar as técnicas usadas para separar e quantificar íons tanto orgânicos quanto inorgânicos. Assim desde o experimento de Tswett, a cromatografia pode experimentar um constante aprimoramento até o elevado grau de sofisticação dos dias atuais (Cienfuegos e Delmo 2000).

Para alcançar a uma condição de acreditação para validação de métodos envolve árduas etapas, laboratório interessados em atingir este patamar devem começar a dar passos iniciais através medidas de melhorias que estejam à mão. Dentre estas medidas podemos citar algumas verificações práticas.

No laboratório de Química Ambiental - LQA do INPA, alguns parâmetros podem ser analisados por metodologias diferentes, dentre estes, temos o sódio e o potássio, que são determinados tanto por cromatografia líquida como por fotometria de chama. O interesse neste projeto foi comparar estas duas metodologias, fazendo-se necessário a determinação destas substâncias nas águas de diversos rios da Amazônia, para possível comparação das metodologias de Cromatografia Líquida e Fotometria de chama, através das amostras coletadas e posteriormente analisadas no laboratório de Química Ambiental do INPA.

2. Material e Métodos

No Laboratório de Química Ambiental realizaram-se levantamentos de dados das curvas de calibração de sódio e potássio realizadas no período de cinco anos (2008 a 2012), no fotômetro de chama modelo Micronal B262 e no Cromatógrafo modelo Dionex ICS 1000 de íons, fez-se necessário o tratamento de dados destas curvas com auxílio do programa Excel e programa STATISTICA 6.

A fotometria de emissão em chama baseia-se na introdução de uma amostra em solução em uma chama na forma de um aerossol. O parâmetro mais importante de uma chama é a temperatura que exerce papel fundamental na relação entre o número de espécies excitadas e não excitada (Cienfuegos e Delmo 2000). Para análise da amostra uma pequena quantidade de amostras e introduzida por meio de uma válvula de injeção, que passa a ser arrastada pelo eluente (solução de arraste) que difere de cátions para ânions; durante a fase móvel através da coluna. No cromatógrafo líquido, são contidos três tipos de colunas: a coluna de saturação, a coluna de separação e a coluna de guarda. (Dionex Reference Library 2005)

3. Resultados e Discussão

As curvas de Sódio e Potássio foram construídas com padrões variando de seis a sete concentrações, sendo que se fez necessário para construção dos gráficos a permanência de apenas seis concentrações distintas, 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00; mg L⁻¹ para Fotômetro de Chama e 0,05; 0,10; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5 mg L⁻¹ Cromatografia de íons, para uma melhor representação dos dados coletados, dos parâmetros de sódio e potássio.

Sódio

Tabela 1. - Resultados das curvas de calibração de Sódio (mgL⁻¹) - Fotômetro de Chama no período de 2008 a 2012 no Laboratório de Química Ambiental (LQA/INPA).

Na ⁺	P1 0.1	P2 0.25	P3 0.5	P4 1.0	P5 2.5	P6 5.0	R	N
2008	0,1667	0,2000	0,5333	1,1000	2,5000	5,1333	0,9991	7
2009	0,0887	0,1778	0,3800	0,7500	1,8200	3,7500	0,9997	10
2010	0,1000	0,1667	0,4000	0,8500	2,2750	4,7500	0,9994	7
2011	0,1000	0,2444	0,5000	1,0000	2,5444	5,1222	1,0000	9
2012	0,0838	0,1955	0,2895	0,6280	1,6205	3,8667	0,9927	12
DP	0,03010	0,02665	0,0875	0,1691	0,3696	0,6018	0,0028	
Média	0,1078	0,1969	0,4206	0,8656	2,1520	4,5244	0,9982	
R2	0,9994							

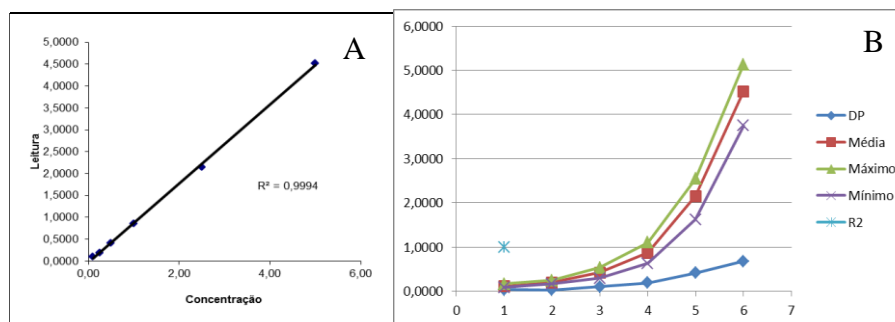


Figura 1. A Regressão linear das médias de Sódio no Fotômetro de Chama; B Comportamento das curvas de calibração, no período de 2008 a 2012.

Para a determinação de Na⁺ com total de 45 curvas de calibração, encontram-se na tabela 1. Observou-se que o desvio padrão aumentou conforme o aumento das concentrações, o mesmo se observa que não é linear o comportamento da curva para as médias e do comportamento usando o mínimo, máximo e desvio padrão (Figura 1).

Os valores encontrados nas análises de sódio realizadas no fotômetro de chama variaram de 0,0838 a 5,1333 mg.L⁻¹, estes são referentes a menor e maior concentração obtida, respectivamente de todas as concentrações utilizadas.

Tabela 2. Resultados das medias das curvas de Sódio (mgL⁻¹) – Cromatógrafo de Íons dos anos de 2008 a 2012 no Laboratório de Química Ambiental (LQA/INPA).

Na ⁺	P1 0.05	P2 0.10	P3 0.25	P4 0.50	P5 1.0	P6 2.5	R	N
2008	0,2071	0,1309	0,2599	0,5539	0,9289	2,4994	0,9945	2
2009	0,0516	0,1133	0,2584	0,3795	0,6878	1,5005	0,9956	2
2010	0,0745	0,1391	0,2738	0,5235	0,1027	2,4909	0,8462	4
2011	0,1	0,2444	0,5	1	2,5444	5,1222	0,9893	2
2012	0,0837	0,1955	0,2895	0,628	1,6205	3,8666	0,9968	2
DP	0,0542	0,0484	0,0925	0,2078	0,8392	1,2623	0,0592	
Média	0,1034	0,1647	0,3164	0,6169	1,1769	3,0959	0,9644	
R2	0,9991							

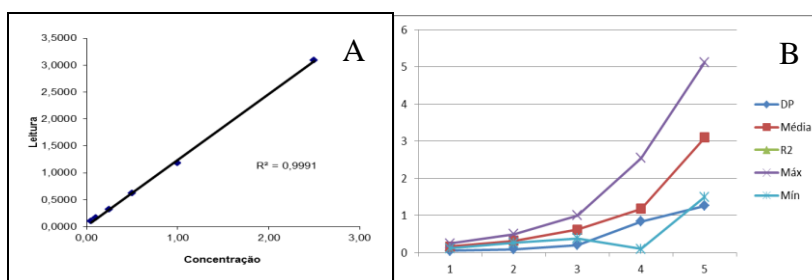


Figura 2 – A Regressão linear das médias de Sódio no Cromatógrafo de íons; B Comportamento das curvas de calibração, no período de 2008 a 2012.

Foram coletadas 12 curvas de calibração de Na⁺ realizadas no DIONEX, as quais se encontram na tabela 2. Com estes resultados observou-se o desvio padrão aumentou conforme o aumento das concentrações (Figura 2). Os valores encontrados nas análises de sódio realizadas no fotômetro de chama variaram de 0,0516 a 3,8667 mg.L⁻¹, estes são referentes a menor e maior concentração obtida, respectivamente de todas as concentrações utilizadas.

Potássio

Tabela 3 - Resultados das curvas de calibração de Potássio (mg.L⁻¹) no Fotômetro de Chama no período de 2008 a 2012 no Laboratório de Química Ambiental (LQA/INPA).

K ⁺	P1 0.1	P2 0.25	P3 0.5	P4 1.0	P5 2.5	P6 5.0	R	N
2008	0,1200	0,2000	0,4375	0,9625	2,2250	4,6250	0,9993	7
2009	0,1250	0,2600	0,4400	0,8000	2,1200	4,4300	0,9988	10
2010	0,1250	0,3500	0,8286	1,7000	4,4429	9,1333	0,9999	7
2011	0,1000	0,2778	0,6889	1,5778	4,3000	8,9444	0,9997	9
2012	0,1333	0,1960	0,3885	0,7800	2,0230	4,9667	0,9906	12
DP	0,0112	0,0567	0,1718	0,3947	1,1044	2,1461	0,0035	
Média	0,1207	0,2568	0,5567	1,1641	3,0222	6,4199	0,9977	
R2	0,9617							

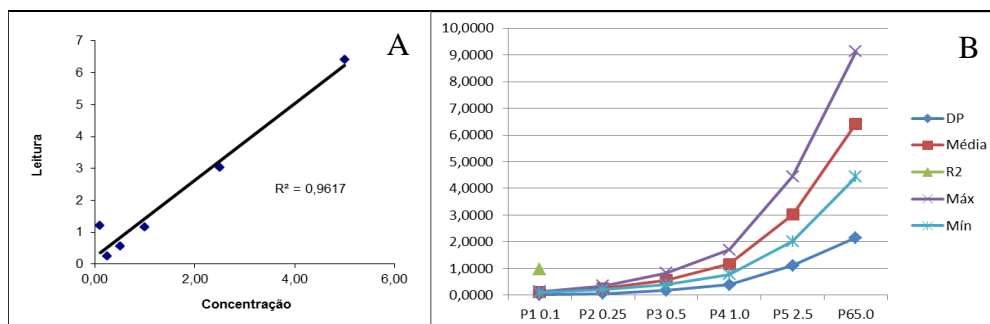


Figura 3. A Regressão linear das médias de Potássio no Fotômetro de Chama; B Comportamento das curvas de calibração, no período de 2008 a 2012.

Para a determinação de K⁺ com total de 45 curvas de calibração, encontram-se na tabela 3. Os valores encontrados nas análises de potássio realizadas no fotômetro de chama variaram de 0,1000 a 9,1333 mg.L⁻¹, estes são referentes a menor e maior concentração obtida, respectivamente de todas as concentrações utilizadas.

Tabela 4. Resultados das curvas de calibração de Potássio (mg.L⁻¹) no Cromatógrafo de Íons no período de 2008 a 2012 no Laboratório de Química Ambiental (LQA/INPA).

K ⁺	P1 0,05	P2 0,10	P3 0,25	P4 0,5	P5 1,0	P6 2,5	R	N
2008	0,0445	0,1052	0,2401	0,5359	0,9874	2,5084	0,9996	2
2009	0,0427	0,0856	0,1645	0,3254	0,6139	1,4429	0,9995	2
2010	0,0554	0,1087	0,2582	0,5043	1,0138	2,4931	1	4
2011	0,1011	0,1508	0,3166	0,5223	1,0131	2,4816	0,9998	2
2012	0,1021	0,1359	0,2217	0,4503	1,0346	2,4598	0,9981	2
DP	0,0268	0,0232	0,0495	0,0768	0,1600	0,4174	0,0007	
Média	0,0691	0,1172	0,2402	0,4676	0,9326	2,2772	0,9994	
R2	0,9949							

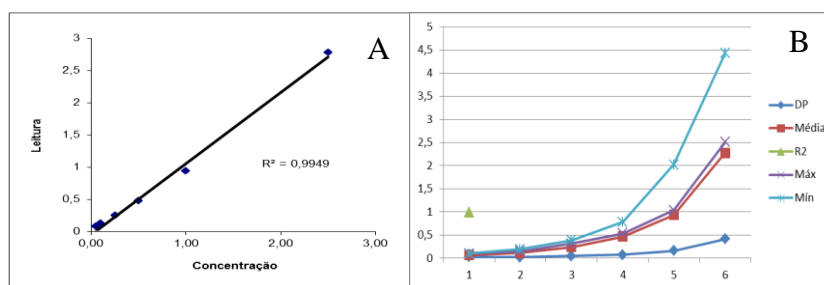


Figura 4. A Regressão linear das médias de Potássio no Cromatógrafo de Íons; B Comportamento das curvas de calibração, no período de 2008 a 2012.

Os valores encontrados nas análises de sódio realizadas no fotômetro de chama variaram de 0,0427 a 0,1021 mg.L^{-1} , estes são referentes a menor e maior concentração obtida, respectivamente de todas as concentrações utilizadas.

Fotômetro de Chama X Cromatografia Líquida

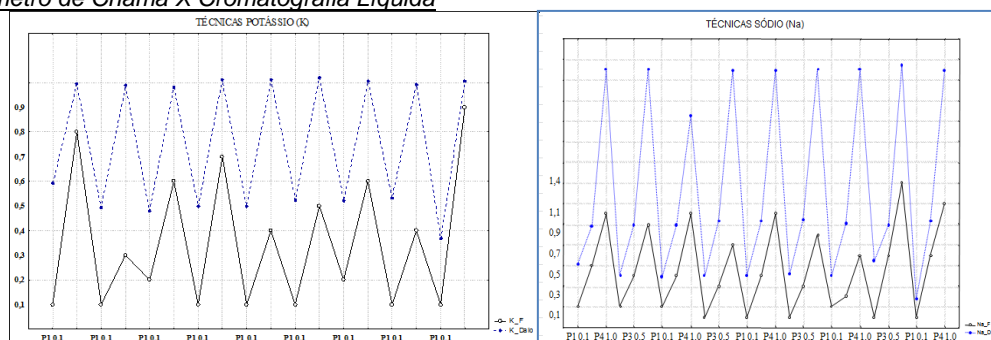


Figura 6. A-Comparação entre as metodologias de Fotometria de Chama e Cromatografia Líquida para determinação de potássio. B-Comparação entre as metodologias de Fotometria de Chama e Cromatografia Líquida para determinação de sódio.

Para confirmar a metodologia mais adequada para determinação dos parâmetros de sódio e potássio foram selecionados padrões de mesmas concentrações de ambas as metodologias para serem avaliados os comportamentos nas detecções. Na figura 6 obteve-se o resultado do parâmetro potássio, observou-se que na fotometria de chama houve varias oscilações diferentes dos resultados detectados pela cromatografia que se mantiveram estáveis. Na figura 7 obteve-se o resultado do parâmetro de sódio, observou-se que na metodologia de cromatografia as detecções mantiveram-se mais estáveis do que na fotometria de chama.

4. Conclusão

Na comparação das curvas dos cátions (sódio e potássio) realizadas por meio das técnicas de espectroscopia de emissão de chama (Fotômetro de Chama) e a cromatografia líquida (Dionex) observou que, a cromatografia líquida apresentou melhor linearidade nas determinações de sódio e potássio das águas dos rios da Amazônia, e nas curvas de padronização realizadas no período de 2008 a 2012.

Todos os resultados de curvas de calibração são considerados aceitáveis, pois suas curvas resultaram em valores próximos as concentrações estimadas, estas foram realizadas por diversos técnicos o que gera resultados diferenciados, algumas interferências também são dadas como justificativa para as oscilações demonstradas nos resultados. A mudança de reagentes, variação de temperatura, de energia elétrica e a depreciação do equipamento, também são fatores que levam a resultados com diferenças de uma análise para outra.

5. Referências Bibliográficas

- Brasil. Ministério do Meio Ambiente. Conselho nacional do meio Ambiente. Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. *Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providências.* Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 17 março 2005. Seção 1 p. 58-63.
- Cienfuegos, F.; Vaitsman, D. 2000. *Análise Instrumental*. Rio de Janeiro: Interciência, p. 285.
- Clesceri, L.S.; Greenberg, A.E.; Eaton, A.D. *Standart Methods for the examination of water and wastewater*. Washington, DC: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation, 1998. 1325p.
- Dionex Reference Library. 2005. *Dionex -Process Automation*.
- Goltherman, H.L.; Clymon, R.S. 1971. *Methods for chemical analysis of fresh water*. Oxford: Backwell Scientific Publications.
- Harris, D.C. 2005. *Análises química quantitativa*, 6 ed. Rio de Janeiro: LTC.
- Tundisi, J.G.; Tundisi, T.M. 2008. *Limnologia*, São Paulo: Oficina de textos.