

ADAPTAÇÃO DO MÉTODO TURBIDIMÉTRICO PARA A ANÁLISE DE SULFATO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS ESTUARINAS E MARINHAS

LIZIARA C. CABRERA¹; MARIA DA GRAÇA Z. BAUMGARTEN; LUIZ FELIPE H. NIENCHESKI; ANGELA SPENGLER

¹Fundação Universidade Federal do Rio Grande – Dep. de Química – Laboratório de Hidroquímica

Av. Itália, Km 8 – Campus Carreiros – CP 474

e-mail: liziara.cabrera@vetorial.net

RESUMO

O sulfato é um íon abundante na água do mar, no entanto sua concentração diminui em águas estuarinas, seja pelo efeito da diluição devido à entrada de água doce ou pela redução a sulfeto. Dessa forma, a determinação de sulfato em águas estuarinas e marinhas é de suma importância em estudos que controlam a qualidade dessas águas. Porém, o método utilizado rotineiramente em laboratório, para análise de sulfato em águas com salinidade, é o gravimétrico, que é demorado e trabalhoso, dificultando a análise de amostras em série. Já o método turbidimétrico é mais rápido e prático, porém é mais adequado para águas doces. No presente trabalho buscou-se adaptar o método turbidimétrico para análise de sulfato em águas estuarinas e marinhas, sugerindo diluições exatas, de maneira que as concentrações de sulfato nessas águas se incluam nos limites da quantificação máxima do método. Os resultados das determinações turbidimétricas e gravimétricas feitas nas mesmas amostras não apresentaram diferenças significativas.

PALAVRAS CHAVES: sulfato; gravimetria; turbidimetria

ABSTRACT

ADAPTATIONS OF THE TURBIDIMETRIC METHOD FOR THE ANALYSIS OF SULPHATE IN ESTUARINE AND SEA WATER SAMPLES

Sulphate is an abundant ion in sea water. However, its concentration decreases in estuarine water, due to the dilution by the entrance of freshwater or the reduction to sulphide. Because of this, the determination of sulphate in estuarine and sea waters is essential to studies to monitor the water quality of the environment. Although the gravimetric method is the most common one for the analysis of sulphate in sea water, it is very time consuming and laborious, which difficult the analysis in series. On the other hand, the turbidimetric method is quicker and more practical, but it is more adequate for freshwater samples. The present study aimed to adapt the turbidimetric method for the analysis of sulphate in estuarine and sea water, suggesting precise dilutions, which are under the concentration limit of the method. The results obtained by the use of both methods showed that there are no meaningful differences among them.

KEY WORDS: sulphate; turbidimetry; gravimetry

1 – INTRODUÇÃO

O sulfato é um dos íons mais abundantes na água marinha e estuarina, estando presente nas seguintes formas e proporções médias: SO_4^{2-} : 39%; Na_2SO_4 : 37%; MgSO_4 : 19% e CaSO_4 : 4% (a 25°C e pH = 8) (Nybakken, 1997). As concentrações são mais elevadas em zonas oceânicas, diminuindo consideravelmente em áreas costeiras (Burton, 1976). Essa diminuição ocorre devido ao aporte de águas continentais causando um efeito de diluição (Cabrera, 2005), ao contrário do que ocorre para os outros íons como fosfato e nitrato (Baumgarten et al., 2001).

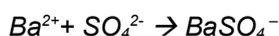
Outro fator responsável por menores concentrações de sulfato em ambientes costeiros é a redução a sulfetos, principalmente em ambientes anóxicos ou hipóxicos, devido à ação de bactérias redutoras (Canfield, 1989, Sherr & Sherr, 2000, Sass et al., 2002). Essa redução é acentuada em locais com intenso aporte de matéria orgânica (Chanton et al. 1987, MacDonald et al, 2004).

Os métodos utilizados rotineiramente para a determinação de sulfato em amostras de água são a gravimetria e a turbidimetria.

A determinação de sulfato por turbidimetria é considerada simples e acessível, porém é mais adequada para análise de água doce. O presente trabalho aborda adaptações no método turbidimétrico desenvolvido por Tabatabai (1974), com o objetivo de utilizá-lo para análises de sulfato em águas estuarina e marinha. Propõe-se também comparar a metodologia adaptada com aquela baseada na análise gravimétrica de sulfato descrita em Baumgarten et al. (1996).

2 – METODOLOGIA

O método desenvolvido por Tabatabai (1974) baseia-se na medida da turbidez formada pela reação do cloreto de bário com o sulfato presente na amostra, formando sulfato de bário, que fica em suspensão turvando a solução, conforme a reação a seguir:



2.1 – Preparo dos reagentes para análise turbidimétrica

Solução padrão de sulfato – dissolver 5,434g de sulfato de potássio em um pouco de água deionizada e diluir a 1L (1mL dessa solução contém 1mg de S-SO₄²⁻).

Ácido clorídrico 0,5 N – adicionar 42mL de ácido clorídrico concentrado (d = 1,19) em aproximadamente 300mL de água, e diluir a 1L.

Solução gelatinosa de cloreto de bário – dissolver 0,6g de gelatina (Difco bacton gelatin, Difco Laboratory Inc., Detroit, MI) em 200mL de água quente (60-70 °C) e levar a solução a uma temperatura de 4 °C constante. Depois de 16 h, arrefecer e adicionar 2 g de cloreto de bário diidratado, agitando a mistura até dissolução total. Estocar no refrigerador, mas retirar do gelo no mínimo 2 h antes do uso.

2.2 – Procedimentos analíticos

2.2.1 – Curva de calibração

Utilizar 0, 5, 10, 20, 30 e 40mL da solução padrão de sulfato e completar a 1L com água deionizada, agitando fortemente. Com uma pipeta, retirar alíquota de 20mL de cada solução padrão e transferir para frasco Erlenmeyer.

Adicionar 2mL de HCl 0,5 N. Agitar e adicionar 1mL da solução gelatinosa de cloreto de bário; agitar o frasco novamente por alguns segundos, para misturar todo o conteúdo.

Depois de 30 minutos, agitar bem o frasco e transferir a mistura turbida para cubeta de 10mm de trajeto óptico. A turbidez deve ser lida no espectrofotômetro no comprimento de onda de 410nm. Deve-se ter cuidado especial na homogeneização das amostras antes das leituras no espectrofotômetro, para evitar a decantação do precipitado coloidal, subestimando o resultado.

Os padrões contêm concentrações iguais a zero (prova em branco), 5, 10, 20 e 30 e 40mg L⁻¹ de S-SO₄²⁻. Essa amplitude contempla o limite máximo de detecção analítica do método, para que seja respeitada a linearidade da relação absorvância versus concentração, segundo a Lei de Lambert Beer.

A curva de calibração deve apresentar uma inclinação de 0,019^{±0,0007}.

2.2.2 – Amostragem

As amostras destinadas à análise de sulfato devem ser coletadas, de preferência, com garrafa coletora do tipo Van Dorn e transferidas para frascos de 50mL, os quais serão resfriados para análise posterior.

2.2.3 – Análise

Antes da análise, a amostra de água deve ser filtrada para remoção de material em suspensão, para que este não influencie a medida de turbidez. O filtro usado deve ser de acetato de celulose ou similar, com porosidade de 0,45µm. Após a filtragem, uma alíquota de 20mL deve ser transferida para um frasco Erlenmeyer, procedendo-se então como foi feito para o preparo da curva de calibração.

2.3 – Relações estequiométricas

O reagente precipitante, cloreto de bário, adicionado à amostra, deve ter concentração de 10g L⁻¹, estequiometricamente suficiente para reagir com 65mg L⁻¹ de S-SO₄²⁻.

2.4 – Previsão de diluição das amostras de águas estuarinas e marinhas

No ambiente costeiro, a concentração de sulfato pode ser previamente estimada com base nos valores descritos por Burton (1976) como normais para águas doces e marinhas. Esse autor estimou que uma água marinha de salinidade 35 contém 900mg L⁻¹ S-SO₄²⁻ e que em uma água doce de salinidade até 0,5, a concentração de sulfato é de 3,75 mg L⁻¹ S-SO₄²⁻.

Utilizando-se esses valores como referência, foi calculada uma reta de diluição teórica do sulfato versus salinidade:

$$C \text{ S-SO}_4^{2-} = 25,6 \text{ sal} + 3,75$$

De acordo com essa equação, e considerando a água marinha como principal fonte de sulfato no estuário, o método turbidimétrico pode determinar o sulfato de amostras com salinidade até 1,2, as quais, teoricamente, apresentam concentração de 40mg L⁻¹ de S-SO₄²⁻. Para amostras com salinidades maiores, seriam necessárias diluições conforme a Tabela 1.

TABELA 1 – Relação entre sulfato, salinidade e diluições recomendadas.

Salinidade da amostra	C S-SO ₄ ²⁻ mg L ⁻¹ (estimada)	Volume de amostra aferido a 20mL	Fator de diluição
2	55	14,0	1,43
5	132	6,0	3,33
10	260	3,0	6,66
15	388	2,0	10,00
20	516	1,5	13,33
30	772	1,0	20,00
35	900	0,5	40,00

2.5 – Comparação entre os métodos (gravimétrico e turbidimétrico)

O princípio da análise gravimétrica é o mesmo da turbidimétrica, com a diferença que, nesta última, o precipitado formado fica em suspensão coloidal, enquanto na gravimétrica este é decantado, seco, calcinado e pesado na forma de sulfato de bário.

Para comparação dos métodos, duas amostras foram analisadas em triplicata, por ambos os métodos. Uma das amostras foi uma solução padrão de sulfato de potássio, com concentração de 30mg L⁻¹ de S-SO₄²⁻. Essa concentração corresponde a uma água com salinidade da ordem de uma unidade, que não necessitaria de diluição para a análise turbidimétrica. A outra amostra era uma água do mar sintética de salinidade 35, portanto com uma concentração aproximadamente de 900 mg.L⁻¹ de S-SO₄²⁻.

Para avaliar a exatidão de cada método, os resultados das concentrações de sulfato de cada metodologia foram comparados com os valores teóricos (estimados por meio da equação anterior) para água doce e marinha. Para tanto, utilizou-se a análise de variância (ANOVA), com programa *Statistic-98*.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da concentração de sulfato em ambas as amostras não evidenciaram grandes diferenças entre os métodos analisados (Fig.1 e 2). Isso demonstra que a diluição de amostras salinas não altera os resultados significativamente.

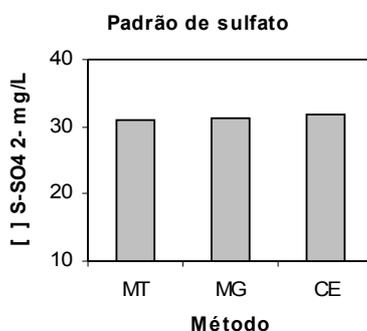


FIGURA 1 – Resultados da determinação de amostras padrão de sulfato pelos métodos turbidimétrico (MT) e gravimétrico (MG) e comparação com a concentração estimada (CE).

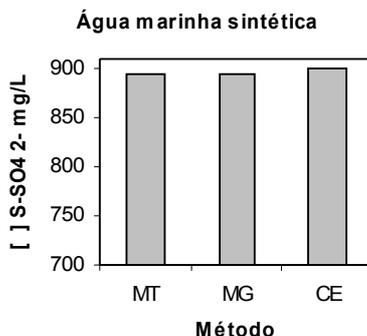


FIGURA 2 – Resultados da determinação de sulfato na água do mar sintética pelos métodos turbidimétrico (MT) e gravimétrico (MG) e comparação com a concentração estimada (CE).

A gravimetria é um método simples, no entanto exige muitas etapas seqüenciais de trabalho devido ao tempo de precipitação, de secagem e de calcinação do precipitado e posterior pesagem deste. Por outro lado, a turbidimetria permite que a análise seja concluída em algumas horas. Além disso, a turbidimetria é perfeitamente aplicável às amostras de águas estuarinas e marinhas, desde que sejam feitas diluições exatas e bem planejadas.

4 – CONCLUSÕES

A adaptação do método turbidimétrico mostrou-se válida para águas salinas e marinhas, desde que ocorram diluições exatas, atendendo aos limites da linearidade da curva de calibração. O método turbidimétrico é mais rápido e prático, comparado ao gravimétrico. Por isso, pode ser recomendado para análises ambientais, uma vez que esse tipo de estudo necessita de várias réplicas e diversas amostragens com variação espacial e temporal, tendo em vista a instabilidade química de ambientes aquáticos, principalmente os costeiros.

REFERÊNCIAS

- BAUMGARTEN, M. G. Z; NIENCHESKI, L. F. H; VEECH, L. Nutrientes na coluna d'água e na água intersticial de uma enseada rasa estuarina com aportes de origem antrópica (RS-Brasil). *Atlântica*, n. 20, p. 35-54, 2001.
- BAUMGARTEN, M. G. Z; ROCHA, J. M.; NIENCHESKI, L. F. H. *Manual de análises em oceanografia química*. Rio Grande: Ed. da FURG. 1996. 132p.
- BURTON, J. D. Basic properties and processes in estuarine chemistry. In: BURTON, J. D.; LISS, P. S. (ed.) *Estuarine chemistry*. London: Academic Press, 1976. 229p.
- CABRERA, L. C. *Formas de enxofre na coluna d'água e sedimentar numa enseada rasa do estuário da Lagoa dos Patos*. Rio Grande, 2005. Dissertação [Mestrado] – Fundação Universidade Federal do Rio Grande.
- CANFIELD, D. E.. Reactive iron in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, p. 619-632, 1989.
- CHANTON, J. P.; MARTENS, C. S.; GOLDBERGER, M. B. Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin: Sulfur mass balance, oxygen uptake and sulfide retention. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, n. 5, p. 1187-1199, 1987.
- MacDONALD, B. C. T; SMITH, J.; KEENE A. F., TUNKS, M.; KINSELA, A.; WHITE, I. Impacts of runoff from sulfuric soils on sediment chemistry in an estuarine lake. *Science of the Total Environment*, n. 329, p. 115-130, 2004.
- NYBAKKEN, J. W. *Marine biology: an ecological approach*. 4. ed. Oxford: Addison-Wesley, 1997. 481p.
- SASS, A. M.; ESCHMANN, A.; KUHL, M.; THAR, R. SASS, H.; CYPIONKA, H. Growth and chemosensory behavior of sulfate-reducing bacteria in oxygen-sulfide gradients. *FEMS Microbiology Ecology*, n. 40, p. 47-54, 2002.
- SHERR, E.; SHERR, E. Marine microbes. In: KIRCHMAN, D. L. (ed.). *Microbial ecology of the oceans*. John Wiley, 2000. 543p.
- STAT Soft, Inc. 1998. *Statistics for Windows* (Computer Program Manual) Tulsa, OK.
- TABATABAI, M.A. A rapid method for determination of sulfate in water sample. *Environmental Letters*, v. 7, n. 3, p. 237-243, 1974.