



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.20.16.43-NTC

PROTOCOLO PARA DETERMINAÇÃO DE CARBONO TOTAL EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Roberta Lee Maciviero Alcaide
Maria Cristina Forti

URL do documento original:
<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B86MTS>>

INPE
São José dos Campos
2012

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/01.20.16.43-NTC

PROTOCOLO PARA DETERMINAÇÃO DE CARBONO TOTAL EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Roberta Lee Maciviero Alcaide
Maria Cristina Forti

URL do documento original:
<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B86MTS>>

INPE
São José dos Campos
2012

RESUMO

A Coordenação de Ciência do Sistema Terrestre do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, visando a consolidação de uma linha de pesquisa em Biogeoquímica Ambiental, implantou, a partir de 2009, facilidades para análise e preparação de amostras ambientais e desenvolvimento de tecnologias afins, o Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias. Este laboratório foi implantado para dar suporte, prioritariamente, às pesquisas relacionadas aos temas: Química da atmosfera, Transferências de espécies químicas nas Interfaces de Ecossistemas, Estudos da qualidade de corpos de água interiores e costeiros e Tecnologias Ambientais bem como deposição e emissão de espécies químicas em diferentes escalas geográficas e ambientes. O objetivo deste protocolo é estabelecer um método para a determinação das de carbono total em soluções aquosas a ser utilizado no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias.

PROTOCOL FOR THE DETERMINATION OF TOTAL CARBON AND IN AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

The Earth System Science Center at the National Institute for Space Research, aiming the consolidation of the Environmental Biogeochemistry research line, since 2009 is implementing laboratory facilities for environmental samples preparation and analysis and development of related technologies, the Laboratory of Aerosols, Aqueous Solutions and Technologies (LAQUATEC). This laboratory was deployed to support prioritarily researches on themes related to: atmospheric chemistry, chemical species transfers through ecosystem interfaces, studies on continental and coastal water bodies quality, chemical species emission and deposition at different geographical scales as well as environmental technologies. The purpose of this protocol is to establish a method for total carbon determination in aqueous solutions to be used in the Laboratory of Aerosol Aqueous Solutions and Technologies.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Possíveis formas de carbono a serem analisadas.	2
Figura 4.1 – Analisador de carbono orgânico - TOC – V_{CPN}	4
Figura 4.2 – Esquema do principio de determinação de TC.	5
Figura 4.3 – Esquema do principio de determinação de NPOC.....	6
Figura 4.4 – Esquema do principio de determinação de IC.....	7

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
CCST	Centro de Ciências do Sistema Terrestre
LAPBio	Laboratório Associado de Pesquisas em BioGeoQuímica
LAQUATEC	Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias
TOC	Total organic carbon
IC	Inorganic carbon
NPOC	Non purgeable organic carbon
DOC	Dissolved organic carbon
POC	Purgeable organic carbon
NDIR	Nondispersive infrared sensor

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. Objetivo e Aplicação.....	1
2. Resumo do método	1
3. Interferências.....	3
4. Materiais, instrumentação e principio de funcionamento.....	3
4.1 Analisador de carbono.....	3
4.2 Princípios de funcionamento do TOC – V_{CPN}	4
4.2.1 Determinação de TC.....	4
4.2.2 Determinação de NPOC.....	5
4.2.3 Determinação de IC.....	6
5. Vidrarias.....	7
6. Reagentes	8
6.1 Água reagente	8
6.2 Solução de Ácido Clorídrico (HCl) 2 M:	8
6.3 Padrão Primário TC (1000 ppm):.....	8
6.4 Soluções Padrão TC.....	8
6.5 Padrão Primário IC (1000 ppm).....	9
6.6 Soluções Padrão IC:.....	9
6.7 Branco:.....	9
7. Coleta, preservação e manipulação das amostras.....	9
8. Procedimento	10
8.1 Filtração e homogeneização das amostras	10
8.2 Procedimento de análise	10
9. Controle de Qualidade.....	10
10 Desempenho e validação dos métodos.....	10

1. Objetivo e Aplicação

Este protocolo tem como objetivo estabelecer um método para a determinação de carbono total em soluções aquosas em geral, água potável, águas superficiais, subterrâneas, salinas, de chuva, etc. orientando os usuários do Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC) com relação a este tipo de análise.

2. Resumo do método

O carbono é quantificado com a utilização de um analisador de carbono. Este instrumento promove a oxidação do carbono presente na amostra aquosa, convertendo-o em dióxido de carbono (CO_2) através de combustão, pela adição de oxidante apropriado, por oxidação via ultravioleta ou outra forma de radiação. O CO_2 produzido pode ser quantificado diretamente, ou após a redução, por espectroscopia de infravermelho, condutividade térmica, condutimetria, colorimetria ou detecção por ionização de chama (para metano, por exemplo). A quantidade de CO_2 na amostra é diretamente proporcional à concentração de carbono contido na amostra.

Os analisadores de carbono são capazes de quantificar todas as formas de carbono em uma amostra. Entretanto, devido às várias propriedades dos compostos de carbono contidos em amostras líquidas, o tipo de tratamento preliminar da amostra bem como a escolha do instrumento a ser utilizado, irá determinar quais as formas de carbono serão realmente quantificados. As formas de carbono que podem ser quantificados são:

A. Carbono total (*total carbon – TC*): é a soma dos compostos de carbono orgânico e inorgânico presentes em uma amostra, incluindo o carbono elementar.

B. Carbono inorgânico (*inorganic carbon – IC*): é a soma de carbonos ligados inorganicamente presentes na amostra aquosa, formada pelo carbono elementar, dióxido de carbono total, monóxido de carbono, cianetos, cianatos e tiocianatos. A maior parte dos analisadores de TOC consegue registrar apenas o TIC proveniente de carbonatos e bicarbonatos.

C. Carbono orgânico total (*total organic carbon – TOC*): é a soma dos carbonos ligados organicamente presentes em amostras aquosas, limitado à matéria orgânica dissolvida ou suspensa. Cianato, carbono elementar e tiocianato também são medidos.

D. Carbono orgânico dissolvido (*dissolved organic carbon - DOC*): a soma de carbonos ligados organicamente presentes em amostras aquosas originados

de compostos que são capazes de passar por uma membrana de 0,45 µm. Cianatos e tiocianatos são também medidos.

E. Carbono orgânico purgável/ Carbono orgânico volátil (*purgeable/volatile organic carbon – POC/VOC*).

F. Carbono orgânico não purgável/ Carbono orgânico não volátil (*non purgeable/volatile organic carbon – NPOC/NVOC*).

Assim podemos dividir as formas de carbono a ser analisadas como mostrado na Figura 2.1.

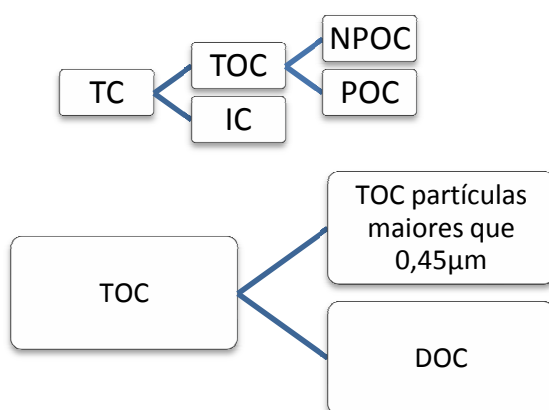


Figura 2.1 – Possíveis formas de carbono a serem analisadas.

A concentração de TOC pode ser determinada por três métodos:

- **Método da Diferença:** este método deve ser utilizado quando se estima que o valor de TOC a ser analisado seja de valor igual ou maior que o valor de IC.

(2.1)

- **Método da Adição:** neste método a concentração de IC não é importante na determinação, sendo o IC removido da amostra,

(2.2)

- **Método direto:** este método consiste na determinação rápida de TOC, estimando-se que a amostra não contenha VOC.

(2.3)

OBS: Carbonatos e bicarbonatos são formas inorgânicas de carbono e devem ser separados dos valores de carbono orgânico total. Dependendo do instrumento, esta separação pode ser conseguida por uma simples subtração matemática, ou pela remoção de carbonato e bicarbonato pela conversão dos mesmos em CO_2 pela degaseificação da amostra antes da análise. Neste método é utilizada a degaseificação da amostra.

3. Interferências

Carbono na forma de carbonatos e bicarbonatos representa uma interferência na quantificação de TOC e devem ser removidos ou descontados para os cálculos finais para TOC. Neste método estas formas de carbono são removidas através da acidificação da amostra e purga com oxigênio gasoso (O_2).

Este método é aplicável somente para amostras aquosas homogêneas, as quais poderão ser injetadas pelo sistema automático de injeção (ou seja, capaz de ser injetado por uma micro seringa). A abertura da agulha da seringa limita o tamanho máximo de partícula que poderá estar presente na amostra a ser analisada. É aconselhável a filtração da amostra antes de colocar no analisador.

A remoção do carbonato e bicarbonato pela acidificação e purga com N_2 , ou outro gás inerte, pode causar uma perda de substâncias orgânicas voláteis. Como o analisador utilizado neste método não faz este tipo de quantificação, a perda deste tipo de composto, neste, caso é irrelevante.

4. Materiais, instrumentação e princípio de funcionamento.

O sistema analisador e o princípio de funcionamento são descritos neste item, o detalhamento do funcionamento do analisador pode ser encontrada no *Manual de Procedimentos do Analisador de Carbono Total TOC -V_{CPN}* (Alcaide; Forti, 2012) disponível na Biblioteca Digital do INPE ou na página do CST/LAQUATEC.

4.1 Analisador de carbono

Várias empresas fabricam analisadores para a determinação de carbono em amostras líquidas. O sistema mais apropriado deve ser selecionado com base nos tipos de amostra a serem analisadas, faixa de concentração esperada e as formas de carbono a ser determinado.

No LAQUATEC está disponível o analisador de carbono total TOC – V_{CPN} , da marca Shimadzu. A sigla $_{CPN}$ significa **C**ombustion, **P**C Controlled, **N**ormal Sensitive. Na Figura 4.1 é mostrado o TOC – V_{CPN} . À direita o computador para o controle do equipamento e à esquerda o amostrador de injeção automática ASI-V.



Figura 4.1 – Analisador de carbono orgânico - TOC – V_{CPN} da marca Shimadzu.

Este equipamento é capaz de quantificar as concentrações de TC, TOC, IC e NPOC através da oxidação dos compostos orgânicos presentes na amostra, formando CO_2 . Este CO_2 é determinado por espectroscopia de infravermelho, através de um sensor infravermelho não dispersivo (*nondispersive infrared sensor* – NDIR).

4.2 Princípios de funcionamento do TOC – V_{CPN}

O analisador de carbono total TOC – V_{CPN} possui diferentes princípios de funcionamento para a determinação de TC, NPOC e IC. A partir destes três princípios, com combinações diferentes, é possível a determinação de TC, IC, NPOC e TOC, como descrito na seção 2 deste documento. Este equipamento não é capaz de analisar o POC, pois todas as amostras devem ser filtradas antes de serem injetadas no equipamento.

4.2.1 Determinação de TC

A concentração de TC contida na amostra é oxidada através da combustão catalítica (usando a platina como catalisador) para formação de CO_2 . Este gás é resfriado, desumidificado e carregado através de um purificador de halogênio e

através do detector NDIR. O CO_2 é detectado e o NDIR emite um sinal gerando um pico. A área do pico gerado é proporcional à concentração de TC contida na amostra. Este princípio de determinação é mostrado na Figura 4.2, onde a linha azul representa o trajeto percorrido pela amostra e dos reagentes utilizados durante a determinação.

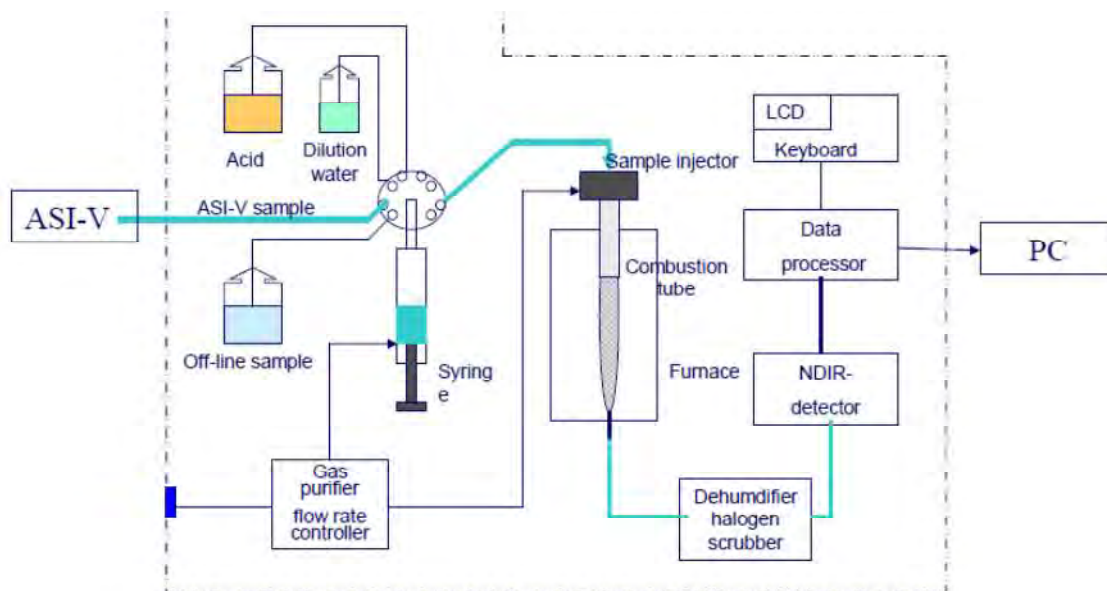
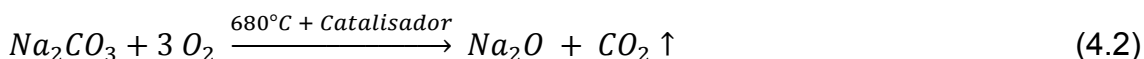
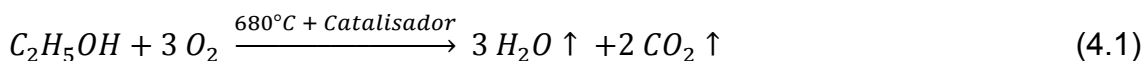


Figura 4.2 – Esquema do princípio de determinação de TC.

Como exemplo de determinações de TC usaremos as reações de oxidação (combustão) do etanol e do carbonato de sódio, representadas pelas equações 4.1 e 4.2, respectivamente. O CO_2 formado em ambas as reações será encaminhado ao detector NDIR para a determinação de TC.



4.2.2 Determinação de NPOC

Primeiramente, ácido clorídrico (HCl) é adicionado à amostra aquosa para a conversão de carbono inorgânico (IC) à CO_2 . Em seguida é realizado um borbulhamento com o gás de arraste (O_2) na mistura de amostra e ácido, que faz com que o CO_2 convertido seja removido da amostra em solução. O carbono remanescente na amostra é o NPOC.

A concentração de NPOC contida na amostra é oxidada através da combustão catalítica (usando a platina como catalisador) para formação de CO_2 . Este gás é resfriado, desumidificado e carregado através de um purificador de halogênio e

através do detector NDIR. O CO_2 é detectado e o NDIR emite um sinal gerando um pico. A área do pico gerado é proporcional à concentração de NPOC contida na amostra. Este princípio de determinação é mostrado na Figura 4.3, onde a linha azul representa o trajeto percorrido pela amostra e dos reagentes utilizados durante a determinação.

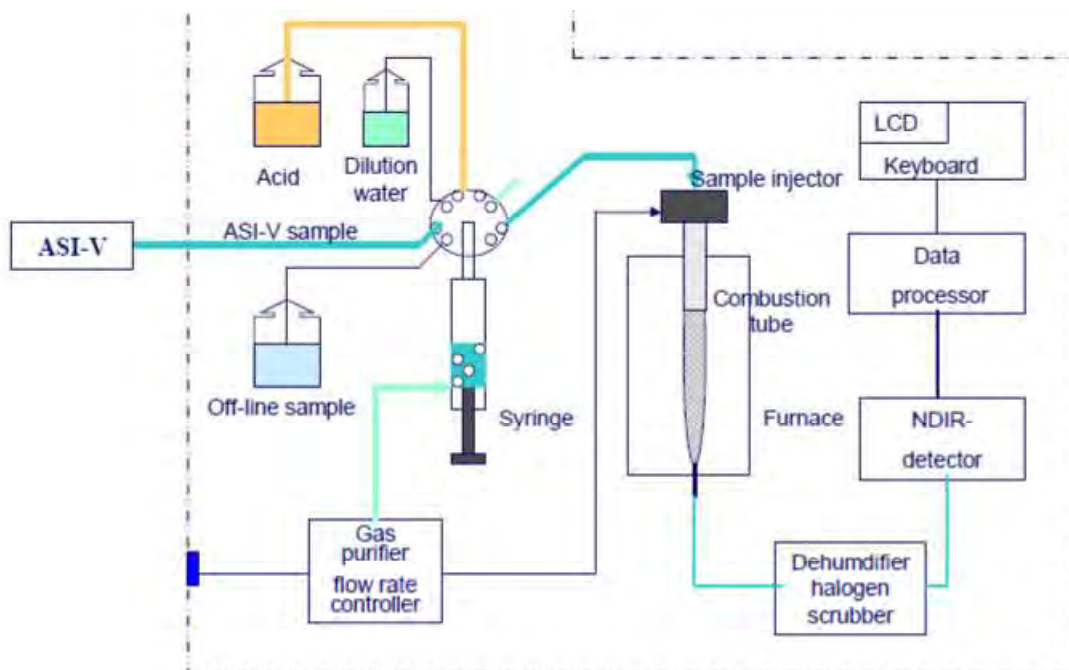
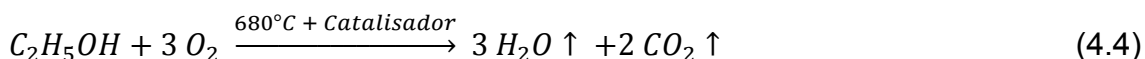
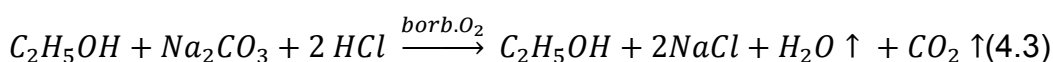


Figura 4.3 – Esquema do princípio de determinação de NPOC.

Como exemplo de determinações de NPOC usaremos novamente o etanol e do carbonato de sódio. A equação 4.3 representa a reação de remoção de IC, enquanto que a equação 4.4 representa a oxidação do carbono remanescente na amostra (orgânico). Neste tipo de determinação (NPOC) somente o CO_2 formado pela oxidação do carbono orgânico, representada pela equação 4.4, é levado ao detector NDIR para a determinação de NPOC.



4.2.3 Determinação de IC

Primeiramente, ácido clorídrico (HCl) é adicionado à amostra aquosa para a conversão de IC à CO_2 . Em seguida é realizado um borbulhamento com o gás de arraste (O_2) na mistura de amostra e ácido, que faz com que o CO_2 convertido seja removido da amostra em solução e levado ao detector

NDIR. O CO_2 é detectado e o NDIR emite um sinal gerando um pico. A área do pico gerado é proporcional à concentração de IC contida na amostra. Este princípio de determinação é mostrado na Figura 4.4, onde a linha azul representa o trajeto percorrido pela amostra e dos reagentes utilizados durante a determinação.

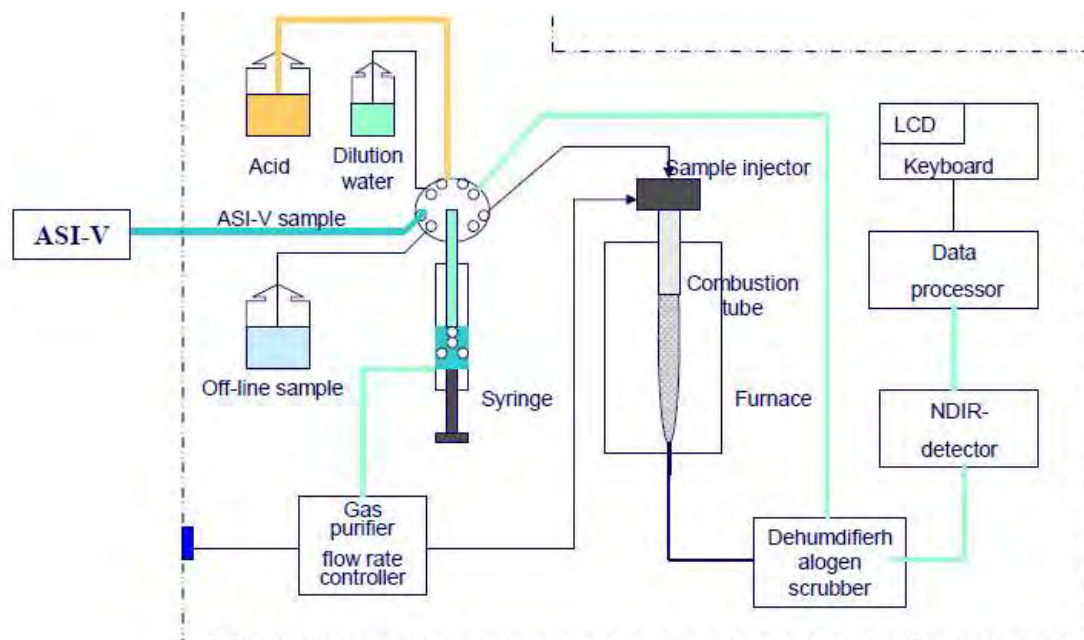
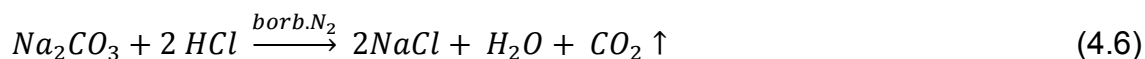
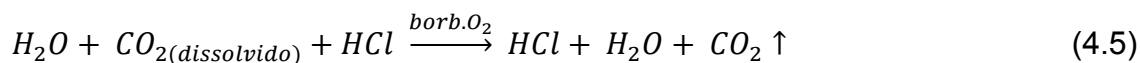


Figura 4.4 – Esquema do princípio de determinação de IC.

As equações 4.5 representa a reação química de conversão do CO_2 dissolvido na amostra para CO_2 gasoso, enquanto que a equação 4.6 representa a reação química de conversão do IC na forma de carbonato em CO_2 . Neste tipo de determinação, ambas as quantidades de CO_2 geradas por estas reações são direcionadas, através do borbulhamento com o gás de arraste (O_2), para o detector NDIR para a determinação de IC.



5. Vidrarias

As vidrarias necessárias para todos os métodos são destinadas para a preparação de soluções padrão primária e demais padrões, como pisseta, bquer, balão volumétrico e bastão de vidro. Como o analisador de carbono total TOC – V_{CPN} do LAQUATEC possui o amostrador de injeção automática

ASI-V, faz-se necessário a utilização de *vials*. O rack disponível é para *vials* de capacidade volumétrica de 40 mL. A vidraria deve ser de uso exclusivo para este protocolo, isto é não misturar a vidraria de outros métodos.

6. Reagentes

6.1 Água reagente

Água tipo II ou deionizada. Esta água é utilizada nos reservatórios do equipamento, bem como na preparação dos padrões e diluição de amostras deve ser livre de impurezas, principalmente da presença de qualquer tipo de carbono que possa influenciar no resultado da análise. A concentração de TOC neste tipo de água não poderá ser superior a 0,5 mg. L⁻¹.

6.2 Solução de Ácido Clorídrico (HCl) 2 M:

Fazer a diluição do HCl vendido comercialmente (concentração 12 M) com água reagente 1:5 (ou seja, uma parte de ácido para cinco de água reagente). A precisão da concentração final aceitável é de ± 2 %.

Importante: como qualquer outro ácido, o HCl é uma substância altamente perigosa e, portanto, exige que algumas precauções para o seu manuseio. Antes da diluição desta substância, favor consultar o *Protocolo de Segurança do Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias – LAQUATEC* (Forti; Alcaide, 2011), disponível na Biblioteca Digital do INPE ou na página do CST/LAQUATEC.

6.3 Padrão Primário TC (1000 ppm):

Pesar aproximadamente 2,150 g de Hidrogenoftalato de Potássio (C₆H₄(COOK).9COOH) em balança analítica. Secar o reagente em estufa, por uma hora, entre 105-120 °C. Esfriar em dessecador e pesar 2,125 do reagente seco. Diluir com água reagente até completar 1 L de solução.

6.4 Soluções Padrão TC

Preparar as soluções a partir da solução estoque (1000 ppm) pela diluição da mesma com água reagente.

6.5 Padrão Primário IC (1000 ppm)

Pesar aproximadamente 3,55 g de Bicarbonato de Sódio ($NaHCO_3$) e deixar no dessecador por duas horas para a retirada de umidade. Depois deste período pesar 3,5 g do reagente. Pesar, em recipiente separado, aproximadamente 4,50 g de Carbonato de Sódio ($NaCO_3$) e deixar secar em mufla, entre 280 e 290 °C, por uma hora. Deixar esfriar em dessecador e pesar 4,41 g do reagente seco. Diluir ambos reagentes em água reagente e transferir para um balão volumétrico de 1 L, completando o volume com água reagente.

6.6 Soluções Padrão IC:

Preparar as soluções a partir da solução estoque (1000 ppm) pela diluição da mesma com água reagente.

6.7 Branco:

Usar a mesma água reagente utilizada para as diluições na preparação de soluções estoque e padrão.

7. Coleta, preservação e manipulação das amostras

Todas as amostras aquosas de devem ser coletadas e/ou preparadas como descrito no manual do LAQUATEC intitulado *Coletas, Preparação e análises de amostras de água* (Forti; Alcaide, 2012), disponível na Biblioteca digital do INPE ou do CST/LAQUATEC.

As amostras devem ser coletadas e armazenadas preferencialmente em recipientes de vidro ou de polietileno de alta densidade. A amostragem ou armazenamento de amostras em recipientes plásticos como os de polietileno convencionais somente é permitido se é garantido que o recipiente não contribua na contaminação orgânica das amostras.

Devido à possibilidade de oxidação ou decomposição bacteriana de alguns componentes das amostras aquosas, o tempo entre a coleta das amostras e o início das análises deve ser minimizado. Além disso, as amostras devem ser mantidas refrigeradas (4 °C) e protegidas da luz solar e oxigênio atmosférico.

8. Procedimento

8.1 Filtração e homogeneização das amostras

Antes das análises, todas as amostras devem ser previamente filtradas em filtros de fibra de vidro, do tipo GF/D (0.7 μ m de diâmetro de poro), para evitar entupimento no sistema de injeção do equipamento.

Importante: Quando o objetivo é, em especial, a determinação de carbono orgânico dissolvido, a amostra deve ser filtrada em filtros do tipo GF/F , com 0,45 μ m de diâmetro de poro.

8.2 Procedimento de análise

Deve-se definir primeiro qual será o método empregado para a determinação das diferentes espécies nas amostras (TOC, TC, IC, NPOC, seção 4 deste documento) e a faixa de concentração estimada.

Com esta definição, preparam-se os padrões (para cada método de análise existe um padrão específico para a realização da curva de calibração, ver seção 6 deste documento para consultar sobre a preparação de cada padrão). Realizada a curva de calibração do equipamento, preparam-se os *vials* contendo as amostras para as análises.

Os procedimentos de operação do analisador de carbono disponível no LAQUATEC estão detalhadamente descritos no *Manual de Procedimentos do analisador de carbono total TOC -V_{CPN}* (Alcaide; Forti, 2012), disponível na Biblioteca digital do INPE ou página do CST/LAQUATEC.

9. Controle de Qualidade

Para manter o controle da qualidade durante a bateria de amostras, verificar a calibração com a injeção de padrões e amostras certificadas a cada batelada.

10 Desempenho e validação dos métodos

Parâmetros de desempenho e validação do método, como precisão, exatidão, etc. deverão ser calculadas segundo o documento *Validação de métodos analíticos do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias –*

LAQUATEC (Forti; Alcaide, 2011), disponível na Biblioteca Digital do INPE e na página do CST/LAQUATEC.

REFERÊNCIAS

EPA, United States Environmental Protection Agency. Method 9060 – Total Organic Carbon. Disponível em: < <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-9060.pdf> >. Acesso em: 25 jul 2011.

FORTI, M. C.; ALCAIDE, R. L. M. Coletas, Preparação e análises de amostras de água. São José dos Campos: INPE, 2012.

FORTI, M. C.; ALCAIDE, R. L. M. Manual de Procedimentos do Analisador de Carbono Total TOC -V_{CPN}. São José dos Campos: INPE, 2012.

FORTI, M. C.; ALCAIDE, R. L. M. Protocolo de segurança do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias - LAQUATEC. São José dos Campos: INPE, 2011. v. 1, 37 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/06.03.13.24-MAN). Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39QJ5PL>>. Acesso em: 16 dez. 2011.

FORTI, M. C.; ALCAIDE, R. L. M. Validação de métodos analíticos do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias - LAQUATEC. São José dos Campos: INPE, 2011. v. 1, 52 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/06.03.13.48-NTC). Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39QJ7P2>>. Acesso em: 16 dez. 2011.

SHIMADZU, PC – Controlled Total Organic Carbon Analyser - TOC – VCPH/CPN & TOC – Control V Software. Manual do Usuário. 394p. Shimadzu Corporation – Analytical & Measuring Instruments Division, Kyoto, Japan, 2003.