



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2014/01.20.17.07-RPQ

**TREINAMENTO TÉCNICO PARA A UTILIZAÇÃO DA
TÉCNICA DE CROMATOGRAFIA A LÍQUIDO PARA
ANÁLISE DE CÁTIOS E ÂNIOS EM EXTRATO
AQUOSO DE PARTICULADO ATMOSFÉRICO**

Stéphane Palma Crispim
Maria Cristina Forti
Roberta Lee Maciviero Alcaide

URL do documento original:
<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FK2HU8>>

INPE
São José dos Campos
2014

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:

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2014/01.20.17.07-RPQ

**TREINAMENTO TÉCNICO PARA A UTILIZAÇÃO DA
TÉCNICA DE CROMATOGRAFIA A LÍQUIDO PARA
ANÁLISE DE CÁTIONS E ÂNIONS EM EXTRATO
AQUOSO DE PARTICULADO ATMOSFÉRICO**

Stéphane Palma Crispim
Maria Cristina Forti
Roberta Lee Maciviero Alcaide

URL do documento original:
<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FK2HU8>>

INPE
São José dos Campos
2014



Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

RESUMO

O desenvolvimento do treinamento técnico foi realizado no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC), que conta com uma infraestrutura laboratorial capacitada para desenvolver diferentes análises químicas. A principal abordagem do laboratório é projetos de 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. Este relatório aborda como objetivo o treinamento, e capacitação utilizando um cromatógrafo líquido de íons da marca Metrohm modelo 850 Professional IC, com o módulo 858 e utilizando a coluna de separação de cátions Metrosep C4 100/4 100/4.0 mm e coluna de ânions Metrosep A Supp 5 100/ 4.0 por detecção condutimétrica.

**TECHNICAL TRAINING FOR USE OF A LIQUID CHROMATOGRAPHY
TECHNIQUE FOR ANALYSIS OF CATIONS AND ANIONS IN AQUEOUS
EXTRACT OF ATMOSPHERIC PARTICULATE.**

ABSTRACT

The development of technical training was conducted at the Laboratory of Aerosol Aqueous Solutions and Technologies (LAQUATEC), which has a capable to develop different chemical analysis laboratory infrastructure. The main approach of the laboratory's research projects related to the themes: atmospheric chemistry, transfer of chemical species in ecosystems interfaces, studies of quality of inland bodies of water and coastal and environmental technologies as well as deposition and emission of chemical species in different geographical scales and environments. This report addresses the objective of the training and qualification using a liquid chromatograph ion Metrohm Model 850 Professional IC tag with the module 858 and the separation column using cation Metrosep C4 100/4 and 100/4.0 mm anion column Metrosep A Supp 5100 / 4.0 by conductometric detection.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ciclo do nitrogênio com as principais rotas e emissões.....	xiv
Figura 2: Modelo de cromatógrafo 850 Professional IC.	xviii
Figura 3:Parte interna do cromatógrafo.....	xviii
Figura 4: Coluna de cátions.....	xx
Figura 5: Coluna de ânions.	xx
Figura 6: Modelo de pré - coluna de ânions.	xxi
Figura 7: Cromatograma de análise de ânions.....	xxiv
Figura 8: Dados registrados referentes à amostra analisada.	xxv
Figura 9:Cromatograma da curva de calibração do Cloreto.....	xxvi
Figura 10: Cromatograma da curva de calibração do Nitrato.....	xxvi
Figura 11: Cromatograma da curva de calibração do Sulfato	xxvii

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
DNA	Ácido desoxirribonucleico
RNA	Ácido ribonucleico
IC	Cromatografia de Íons
LAQUATEC	Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias
CCST	Centro de Ciências do Sistema Terrestre

LISTA DE SIMBOLOS

NH_3	Gás amônia
N_2	Gás nitrogênio
NO	Óxido nítrico
NO_2	Dióxido de ozoto
N_2O	Óxido nitroso
NH_4^+	Íon amônio
HNO_3	Ácido nítrico
Na_2CO_3	Carbonato de sódio
NaHCO_3	Bicarbonato de sódio
Na^+	Íon sódio
NH_4^+	Íon amônio
K^+	Íon potássio
Ca^{2+}	Íon cálcio
Mg^{2+}	Íon magnésio
Cl^-	Íon cloreto
NO_3^-	Íon nitrato
SO_4^{2-}	Íon sulfato
ml	Unidade de volume, mililitro
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
ppm	Parte por milhão
L	Unidade de volume, Litro
μL	Unidade de volume, microlitro

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	xiv
2.	ATIVIDADES DESENVOLVIDAS	xvii
2.1.	Descrição do equipamento.....	xvii
2.2.	Descrição da coluna utilizada no cromatógrafo.....	xix
2.2.1.	Eluente	xxi
2.3.	Padrões preparados a partir de um padrão certificado.	xxii
2.4.	Curva de calibração.	xxiii
3.	RESULTADOS	xxiv
4.	CONCLUSÃO.....	xxviii
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	xxix

1. INTRODUÇÃO

A intervenção do homem no ciclo natural do nitrogênio vem alterando as concentrações de suas diferentes espécies presentes no solo, nas águas e no ar atmosférico. Um grande problema evidenciado em diversos locais do mundo é o excesso de nitrogênio presente no solo que produz uma alteração das concentrações das águas subterrâneas (níveis mais profundos) essa água enriquecida em compostos de nitrogênio é levada, através de águas da chuva e do escoamento subterrâneo, aos cursos de água, essas águas com concentrações elevadas dessas espécies químicas levam a alterações nos ecossistemas, trazendo danos como o crescimento abundante de algas nocivas e a morte de peixes devido à falta de oxigênio e contaminação tóxica emitida pelas algas, este desastre ocorre devido ao enriquecimento – nutricional conhecido como eutrofização.¹⁻²

Para ilustrar melhor o ciclo do nitrogênio e o mecanismo de transformação dos compostos de nitrogênio é apresentada a figura abaixo:

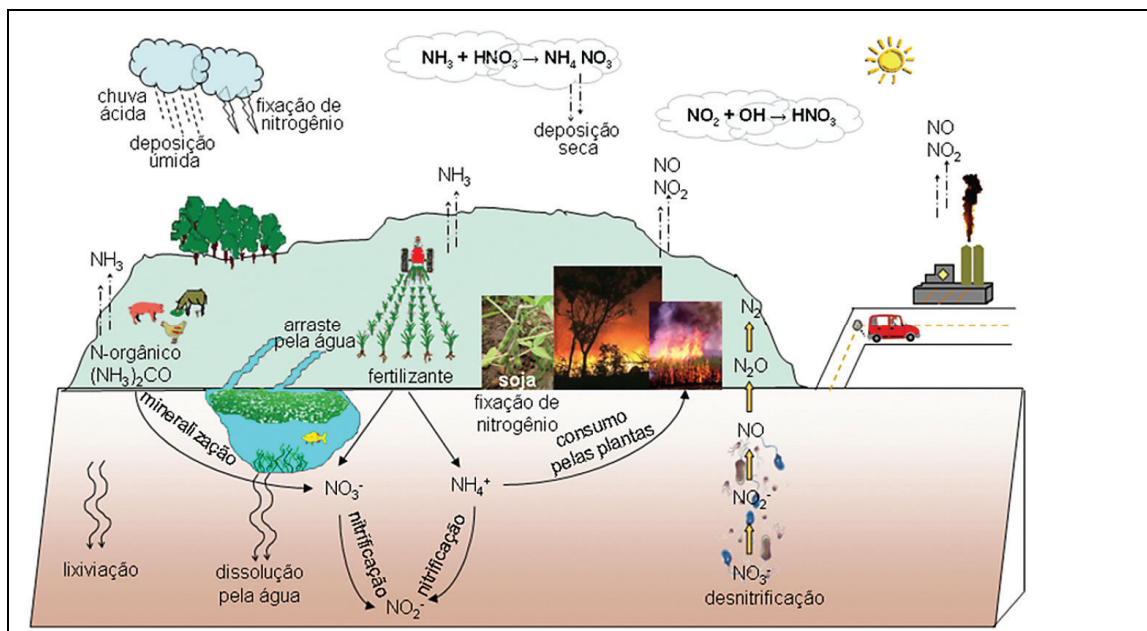


Figura 1: Ciclo do nitrogênio com as principais rotas e emissões.

Fonte: Química Nova edição nº26, 2008.

O trabalho a ser desenvolvido tem como foco o componente atmosférico do ciclo do nitrogênio devido à existência de seu excesso na atmosfera, sendo que faltam, a esse tipo de investigação, estudos aprofundados, pois pesquisas e experimentos realizados ainda não se têm muitos dados relativos a este problema. Assim, é necessária mobilização, conscientização e buscas avançadas sobre o assunto, para se ter uma maior visibilidade deste fator negativo pois é um problema ambiental, em geral, de caráter local.

O nitrogênio está em maior parte na atmosfera em forma de gás N_2 (78%) e desta forma não pode ser utilizado pelos organismos que dependem dele para seu crescimento, pois fazem parte da estrutura do DNA, RNA e das proteínas necessárias para as partes básicas da construção da vida. No entanto é realizada a transformação do N_2 em outros compostos em forma de gases NO, NO_2 , N_2O e NH_3 ou como compostos solúveis em água NH_4^+ e NO_3^- e é este tipo de nitrogênio presente em excesso na atmosfera que resulta em chuvas ácidas e contaminação das águas e solos, alterando a biodiversidade.³

A alteração da biodiversidade resultante do excesso de nitrogênio reativo na atmosfera vem se alterando faz décadas através de formas intencionais ou não intencionais:

- Intencionais: intervenção do homem nas práticas agrícolas através de fertilizantes e insumos composto por nitrogênio, e também através da produção de energia por processos de combustão,
- Não intencionais: fixação de nitrogênio através de bactérias vivendo simbioticamente em raízes de plantas leguminosas (exemplo: feijão e alfafa) e também cianobactérias que vivem em campos alagados com plantações de arroz e algumas bactérias que vivem no solo.¹⁻³

O estudo desenvolvido está diretamente ligado à identificação do nitrogênio na atmosfera nas formas NO, NO_2 , N_2O e NH_3 e NH_4^+ NO_3^- e a concentração de cada elemento. As amostras serão coletadas em denuders e filtros tratados especificamente para o projeto com soluções básicas e ácidas, estes denuders

e filtros serão acompanhados de um sistema contendo: medidor de volume, rotâmetro e uma bomba. Este sistema será protegido por compartimentos adequados. Após a coleta realiza-se o tratamento e análises por cromatografia líquida de íons. ⁴

Os primeiros registros na literatura sobre cromatografia com fase líquida ou mais conhecida como “cromatografia líquida” foram feitas no ano de 1917 estando relacionada a um dos tipos cromatografia por troca iônica com propósitos de resolverem problemas analíticos de investigação bioquímica aplicando-se para a determinação do teor de amônio na urina. Porém somente no ano de 1964 o primeiro cromatógrafo líquido foi construído por Csaba Horvath. ⁵

Atualmente este tipo de técnica de análise quantitativa é a mais aplicada devido a suas principais características como: alto poder de resolução, separações rápidas, monitoramento contínuo do eluente, automação do procedimento analítico e do manuseio de dados e também por não possuir uma limitação à escolha de fase estacionária e fase móvel. ⁵⁻⁶

Neste trabalho será utilizada a técnica de cromatografia por adsorção na qual se baseia no uso de uma coluna recheada com um sólido (fase estacionária) e uma fase móvel líquida (eluente), realizando a interação das moléculas. Quanto mais forte for essa interação menor será adsorção do soluto.

As principais partes que constituem este tipo de análise são:

- Coluna (fase estacionária)
- Eluente (fase móvel)
- Amostra
- Padrões

A coluna cromatográfica é constituída por um tubo de polietileno em posição vertical, possuindo a extremidade superior aberta e a inferior afilada que permite o controle da vazão da fase móvel. As dimensões da coluna dependerão da quantidade de material a ser analisado. O tipo da coluna e o preenchimento interno (recheio) a ser escolhido dependerão das características físicas da amostra e o tipo de informação que se deseja obter.⁵⁻⁶

O eluente tem como principal função promover o desenvolvimento dos componentes da mistura na coluna e remover ou dessorver esses componentes seletivamente. A escolha é determinada por sua polaridade, pela natureza dos componentes da amostra, tipo do recheio da coluna a ser utilizada e a compatibilidade com o detector.⁵⁻⁶

A amostra a ser analisada é passada por diferentes tipos de tratamento, varia-se de acordo com sua natureza, exemplo a amostra de particulados atmosféricos em filtros é realizado pesagens anteriormente e posteriormente a coleta, solubilizados, e filtrados. Depois de tratados as amostras são injetadas no cromatógrafo para a análise.⁵⁻⁶

Os padrões são de grande importância, pois são feitos de sais ou de padrões certificados, é através deles que são feitas as curvas de calibração do equipamento, curvas que são necessárias para a identificação dos elementos no gráfico obtido após a amostra analisada.⁵⁻⁶

Este tipo de técnica de cromatografia tem sido escolhida devido a sua simplicidade e eficiência na separação de misturas bastante complexas.

2. ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

2.1. Descrição do equipamento

O treinamento técnico para utilização da técnica de cromatografia a líquido para análises de cátions e ânions foi desenvolvido no equipamento 850

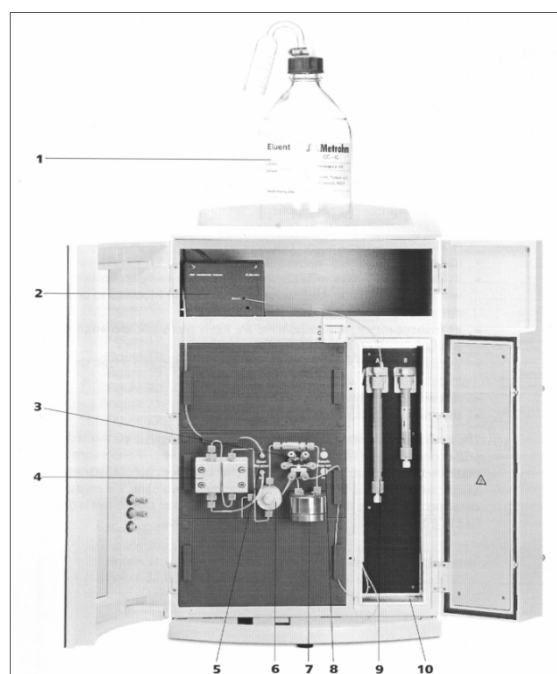
Professional IC, da marca Metrohm, sendo empregado para análises de cátions e ânions.



Figura 2: Modelo de cromatógrafo 850 Professional IC.

Fonte: Metrohm (2013).

Para operar o equipamento foi necessário conhecer um pouco das partes que o compõem:



1. Frasco de eluente
2. Detector de condutividade
3. Válvula de injeção
4. Bomba de alta pressão
5. Degaseificador do eluente
6. Válvula de purga
7. Amortecedor de pulsação
8. Degaseificador da amostra
9. Coluna de separação
10. Coluna termostática

Figura 3: Parte interna do cromatógrafo.

Fonte: Forti, Alcaide (2010).

Degaseificador de Eluente: remove as bolhas de gás e gases dissolvidos do eluente.

Bomba de alta pressão: uma pequena bomba de alta pressão que bombeia o eluente através do sistema.

Filtro de linha: protege a coluna de separação e outros componentes do sistema contra possíveis contaminações do eluente e de soluções utilizadas.

Amortecedor de pulsação: protege a coluna de separação de danos causados pelas flutuações de pressão quando ocorre a comutação da válvula de injeção e reduz as pulsações que podem interferir em medições de grande sensibilidade.

Degaseificador da amostra: remove as bolhas de gás e gases dissolvidos da amostra.

Válvula de injeção: conecta o eluente e a amostra através de uma válvula de transição rápida e precisa. Uma quantidade precisa de amostra é injetada e enxaguada com eluente na coluna de separação.

Coluna termostática: controla a temperatura da coluna e do canal do eluente e, portanto, garante a estabilidade das condições de medição.

Detector de condutividade; mede a condutividade do líquido em escoamento processando-o em forma digital.

Coluna de separação: é a principal parte que compõem a análise cromatográfica líquida de íons, pois ela separa os diferentes componentes presentes na amostra através da interação.⁸

2.2. Descrição da coluna utilizada no cromatógrafo 850 Professional IC

– Metrohm

As colunas utilizadas para as análises de cátions e ânions são de modelos parecidos alterando apenas o preenchimento do seu interior de acordo com o tipo específico de análises (cátions ou ânions). O modelo de coluna para cátions é Metrosep C4 100/4.0, que realiza determinação de cátions monovalentes e bivalentes. E o modelo de coluna para ânions é Metrosep A Supp 5 100/ 4.0, que realiza uma separação rápida e eficiente dos componentes. Ambas possuem um chip que armazenam informações (datas, horas) e também tem como objetivo melhorar a eficiência do reconhecimento da coluna no aparelho de cromatógrafo.⁸



Figura 4: Coluna de cátions.
Fonte: Metrohm (2013).



Figura 5: Coluna de ânions.
Fonte: Metrohm (2013).

Um componente de grande importância é a pré – coluna que realiza a proteção da coluna contra contaminantes referente à amostra e ao eluente aumentando sua vida útil.



Figura 6: Modelo de pré - coluna de ânions.

Fonte: Forti, Alcaide (2012).

2.2.1. Eluente

O eluente é a fase móvel do cromatógrafo, é o responsável por transportar a amostra através da coluna separadora e do detector e realizar a interação dos elementos presentes na amostra⁵⁻⁶. Ele é específico ao tipo de coluna que está sendo utilizada variando de acordo com o modelo e as especificações das análises, nas colunas utilizadas nesse estudo os eluentes são:

- **Eluente cátions:** Esta solução é preparada a partir de 234 mg de Ácido Dipicolínico e 237µl de HNO₃ (PA) para 2L de água reagente.⁸
- **Eluente ânions:** Esta solução é preparada a partir de 678 mg de Na₂CO₃ (PA) e 168 mg de NaHCO₃ (PA) para 2L de água reagente. Para este tipo de coluna é necessário um eluente complementar consistindo em uma solução de ácido sulfúrico a 5%.⁸

O preparo de todas as soluções, padrões e diluições para serem usados no cromatógrafo é empregado água reagente sendo de alta pureza, água do tipo 1 podendo ser considerada como “ideal”, ou seja, a água com a melhor qualidade

possível de ser obtida com a tecnologia disponível atualmente para tratamento e purificação de água.⁹

Após o preparo de ambos eluentes (cátions, ânions e ácido sulfúrico), estas soluções são colocadas no ultrassom para a remoção de possíveis bolhas maiores contidas na solução.

2.3. Padrões preparados a partir de um padrão certificado.

Os padrões certificados são soluções compradas que passaram por vários testes por diferentes empresas e métodos, e adquirem um certificado comprovando sua concentração, e estes padrões são usados para fazer outras soluções sendo padrões mais diluídos.

- Padrões cátions

Para o preparo deste padrão é necessário cinco padrões de diferentes componentes sendo eles:

Padrão 1 Na^+ Massa Molecular 22,98 - Concentração $1000 \cdot 10^{-3}$ ppm.

Padrão 2 NH_4^+ Massa Molecular 18,00 - Concentração $1000 \cdot 10^{-3}$ ppm.

Padrão 3 K^+ Massa Molecular 39,09 - Concentração $1000 \cdot 10^{-3}$ ppm.

Padrão 4 Ca^{+2} Massa Molecular 40,07 - Concentração $1000 \cdot 10^{-3}$ ppm.

Padrão 5 Mg^{+2} Massa Molecular 24,30 - - Concentração $1000 \cdot 10^{-3}$ ppm.

A partir desses padrões é preparado o padrão primário, retirando-se 1 ml de cada padrão descrito acima e transferindo-se para um balão volumétrico de 100 ml e avoluma-se sempre conferindo através da massa obtida na pesagem.

Através da solução anterior, são preparados os padrões mais diluídos sendo todos com volumes de 50 ml (medidos em balões aferidos). Para o padrão 1 retira-se 24ml do padrão primário e avoluma-se para 50 ml, para o padrão 2 retira-se 12 ml e avoluma-se para 50ml e para o padrão 3 retira-se 1,5ml e

avoluma-se para 50ml. Após o término é realizado o cálculo das concentrações reais obtidas nos padrões.

- Padrões ânions

Para o preparo deste padrão são necessários três padrões de diferentes componentes sendo eles:

Padrão 1 Cl^- Massa Molecular 35,5 - Concentração $1000 \cdot 10^{-3}$ ppm.

Padrão 2 NO_3^- Massa Molecular 62 - Concentração $1000 \cdot 10^{-3}$ ppm.

Padrão 3 SO_4^{2-} Massa Molecular 96 - Concentração $1000 \cdot 10^{-3}$ ppm.

A partir desses padrões é preparado o padrão primário, retirando-se 3,90 ml do Cl^- (Cloreto), 2,48 ml do NO_3^- (Nitrato) e 2,40 do SO_4^{2-} (Sulfato) e transfere-se para um balão volumétrico de 100 ml e avoluma-se sempre conferindo através da massa obtida na pesagem.

A partir da solução anterior, são preparados os padrões mais diluídos sendo todos com volumes de 100 ml (com balão aferido). Para o padrão 1 retira-se 10ml do padrão primário e avoluma-se para 100 ml, para o padrão 2 retira-se 2,5 ml e avoluma-se para 100ml e para o padrão 3 retira-se 625 μl e avoluma-se para 100ml. Após o término é realizado o cálculo das concentrações reais obtidas nos padrões.

2.4. Curva de calibração.

A curva de calibração é o método de calibrar o equipamento para receber e identificar as amostras a serem analisadas. Esta curva é obtida através dos padrões injetados no equipamento, portanto através deles é obtido as medidas quantitativas das amostras podendo ser a área do pico, a altura ou a concentração do componente presente na amostra ou padrão injetado. ⁶

3. RESULTADOS

Os resultados obtidos são referentes a técnica de cromatografia líquida de íons realizada no decorrer do treinamento, pois toda a prática do trabalho foi feita com as amostras de particulados atmosféricos coletadas e tratadas adequadamente.

Os dados obtidos são em forma de cromatogramas contendo as concentrações de cada componente presente na amostra ou padrão analisado, e algumas outras informações como o tempo de retenção registrado do elemento, todos os dados apresentados a seguir são de uma análise de ânions:

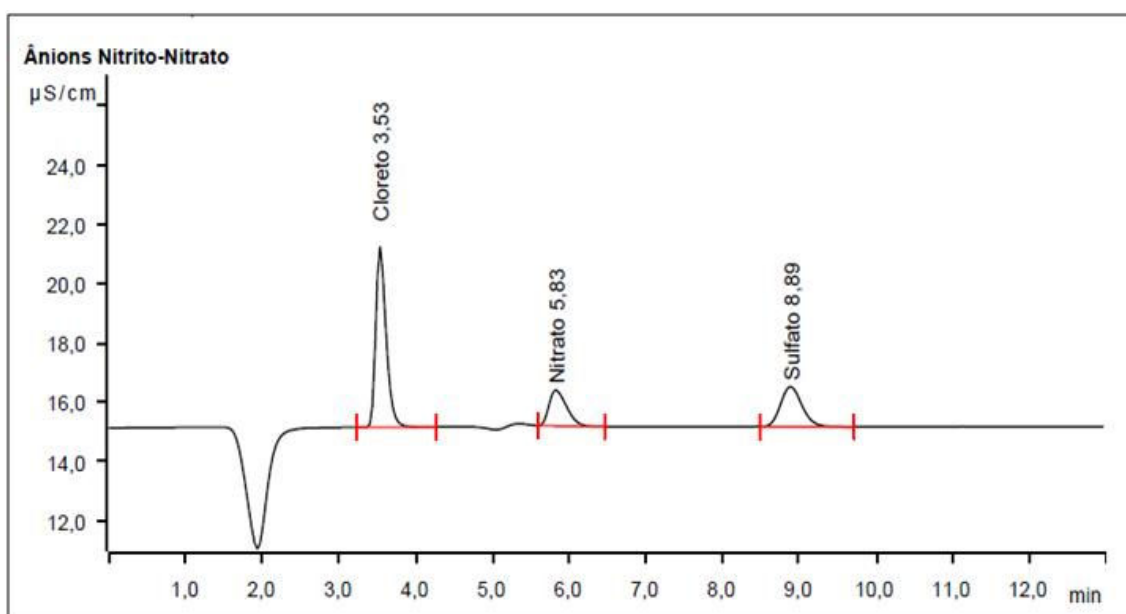


Figura 7: Cromatograma de análise de ânions.

Fonte: Cromatógrafo 850 Professional IC – Metrohm (2013).

Número do pico	Tempo de retenção min	Área ($\mu\text{S/cm}$) x min	Altura $\mu\text{S/cm}$	Concentração uM	Nome do componente
1	3,533	0,9542	6,081	25,520	Cloreto
2	5,825	0,3196	1,207	10,180	Nitrato
3	8,887	0,4346	1,351	6,148	Sulfato

Figura 8: Dados registrados referentes à amostra analisada.

Fonte: Cromatógrafo 850 Professional IC – Metrohm (2013).

Para as análises de ânions é feito um ajuste nas informações inseridas antes de ser feita a curva de calibração, e é escolhido o tipo por linearidade sendo a capacidade de produzir resultados diretamente proporcionais a concentração dos elementos na amostra em uma dada faixa de concentração de trabalho (área x altura). Para determinar a curva de calibração, em primeiro lugar realiza-se uma estimativa da faixa concentração de trabalho, em seguida obtêm as estatísticas dessa curva tais como o coeficiente de correlação linear, ou seja, se a curva obtida adere a uma reta como modelo matemático. A curva de calibração é obtida através da leitura de padrões com diferentes concentrações (diluições feitas a partir de padrões certificados com concentrações maiores) contendo os principais ânions que serão analisados nas amostras. Depois de processada pelo software do cromatógrafo e obtida a curva de calibração, se aceita aquela cujo coeficiente de correlação seja o mais próximo de 1 indicando assim a sua confiabilidade.

Abaixo são apresentadas algumas curvas de calibração feitas no próprio cromatógrafo de treinamento, para cada analito contendo suas concentrações e seus respectivos coeficientes de correlação.

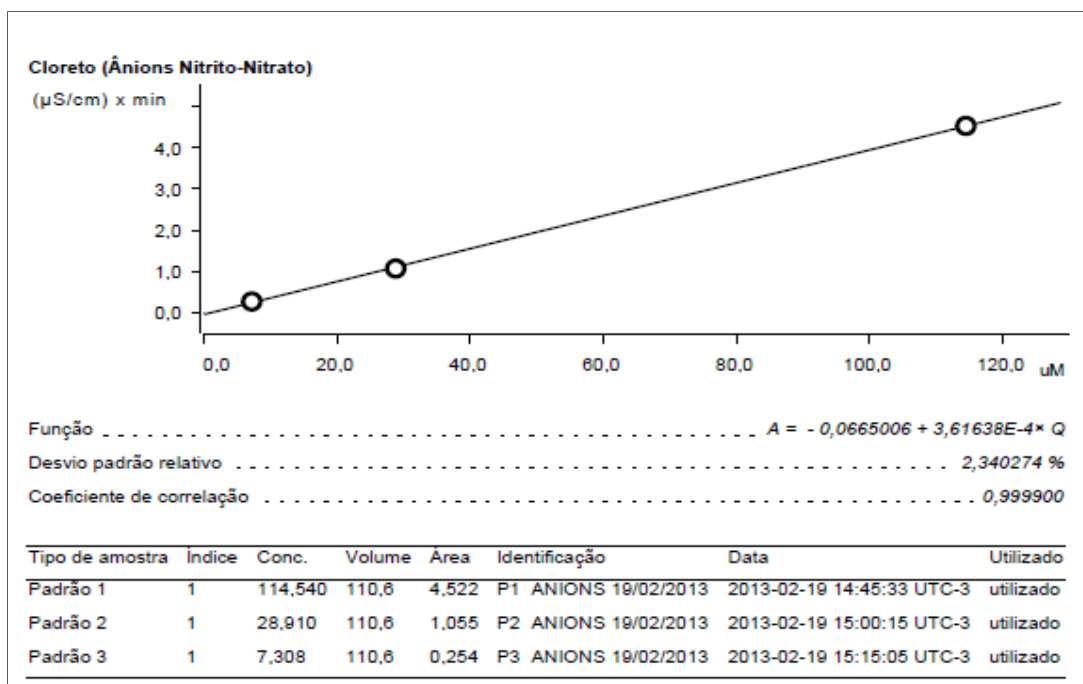


Figura 9: Cromatograma da curva de calibração do Cloreto.
 Fonte: Cromatógrafo 850 Professional IC – Metrohm (2013).

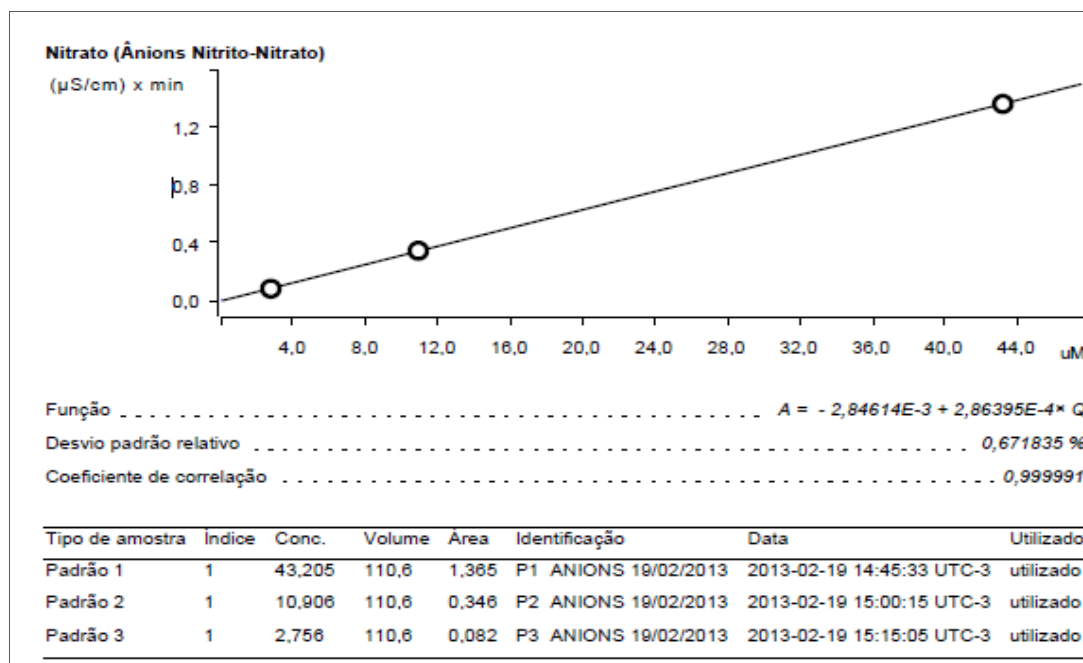


Figura 10: Cromatograma da curva de calibração do Nitrato.
 Fonte: Cromatógrafo 850 Professional IC – Metrohm (2013).

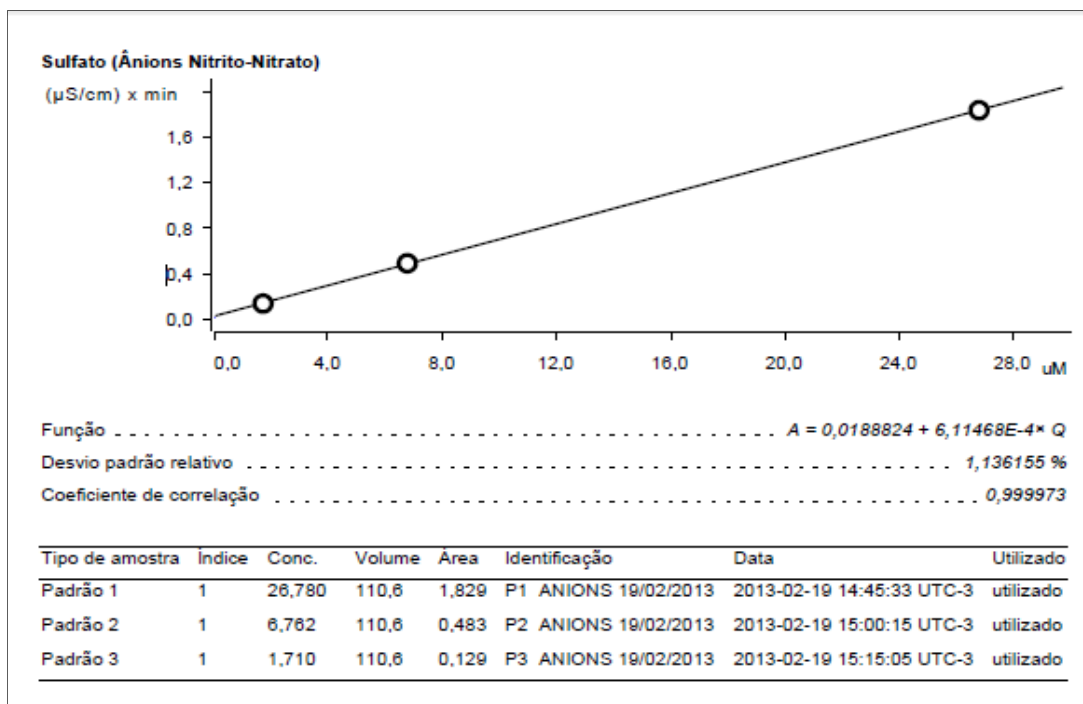


Figura 11: Cromatograma da curva de calibração do Sulfato
 Fonte: Cromatógrafo 850 Professional IC – Metrohm (2013).

4. CONCLUSÃO

Pode se concluir que o treinamento técnico foi desenvolvido no cromatógrafo 850 Professional IC, no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAQUATEC) do Centro de Ciências do Sistema Terrestre (CCST), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), e foi adquirido conhecimento sobre a técnica de cromatografia líquida e suas características, as necessidades para a realização da análise, preparação de padrões e eluentes e o controle que é necessário realizar com as amostras e interpretação e análise dos dados enunciados pelo equipamento.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- MARTINS, C. R.; PEREIRA, P. A. P.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. **Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: A Importância na Química da Atmosfera.** Química Nova na Escola, volume nº 5, 28- 41p, 2003.
- 2- CARDOSO, A. A.; MACHADO, C. M.D.; PEREIRA, E. A. **Biocombustível, o mito de combustível limpo.** Química Nova na Escola, volume nº 28, 9- 14p, 2008.
- 3- TOMMASELLI, J. T. G. **O ciclo do nitrogênio.** Acervo digital da UNESP. Disponível em http://www.acervodigital.unesp.br/bitstream/123456789/262/1/o_ciclo_do_nitrogenio.pdf-3 Acesso em: 06 mar. 2013.
- 4- TANG, Y.S.; SUTTON, M. A. **Operation Manual for the CEH DELTA System.** Centre for Ecology & Hydrology, 2007, 17 p.
- 5- COLLINS, CAROL H.; BRAGA, GILBERTO L.; BONATO, PIERINA S. – **Fundamentos de cromatografia** – Campinas, 2006 p.87-100.
- 6- MEDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M.J.K. **VOGEL – Análise Química Quantitativa 6 ed.** – Rio de Janeiro ,2011 p.144-156.
- 7- METROHM PENSALAB. **Professional IC 850.** Disponível em <http://www.metrohm.com.br/Produtos/Laboratorio/Produtos_Laboratorio/IC/ModularProfessional_IC.html> Acesso em: 06 mar. 2013.
- 8- FORTI, M. C.; ALCAIDE, R. L. M. **Manual de procedimentos de cromatografia iônica do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias - LAQUATEC.** São José dos Campos: INPE, 2011. v. 1, 52 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/06.03.13.41-MAN). Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39QJ77E>>. Acesso em 04 mar. 2013.
- 9- 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: 04 mar. 2013.