

DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO EM SOLOS UTILIZANDO MÉTODO KJELDAHL E CROMATOLOGRAFIA IÔNICA

Rosana Simões dos Santos Gonçalves
Bolsista PCI

Maria Inês Couto Monteiro
Orientadora, Eng. Química, D. Sc.

Manuel Castro Carneiro
Co-orientador, Químico.

Resumo

O objetivo desse trabalho é quantificar formas de nitrogênio em solos e sedimentos por cromatografia de íons (IC). Será utilizado um equipamento modular da METROHM ADVANCED, utilizando-se colunas catiônicas e aniônicas instalado no SCQ/COAM. Os métodos foram validados através da análise de materiais de referência certificado.

1. Introdução

A cromatografia de íons inclui todos os métodos cromatográficos que separam substâncias iônicas e substâncias que se dissociam facilmente.

Estes métodos são cromatografia de par iônico, a cromatografia de troca iônica e cromatografia de exclusão de iônica.

O analito e a fase móvel são a princípio sempre polares e/ou iônicos.

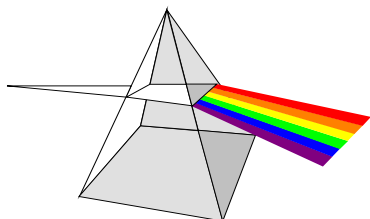
A troca iônica é o mecanismo mais importante da separação na cromatografia de íons.

Poluentes do ar, poluentes de águas, resíduos sólidos resultantes de processos naturais, industriais (alimentos, metalurgia, cosméticos, medicamentos, esgotos industriais e fluidos biológicos). Tais como F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , metais de transição, lantanídeos, ácidos carboxílicos e aminoácidos).

1.1 Teoria Cromatografia

História

Um método analítico onde uma mistura de substâncias aparentando apenas uma cor que é separada de maneira que diversas cores tornando-se visíveis. O método é usado para separação de substâncias químicas muito similares e de difícil separação



Grego

chroma = cor

graphein = para escrever

termo «cromatografia» é o nome geral para uma ampla faixa de tipos de processos físico-químicos de separação no qual os componentes a ser separados se distribuem entre a fase estacionária e a fase móvel.

1.2 Métodos de Cromatografia

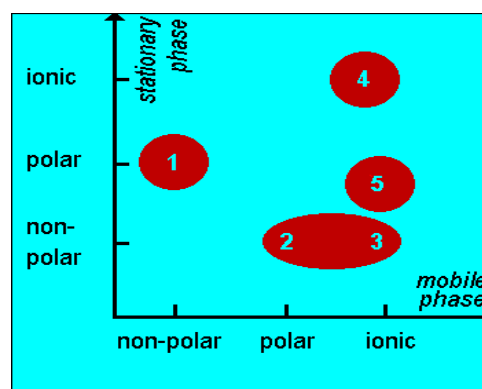
Baseado nas polaridades das fases a distinção é feita entre os seguintes métodos:

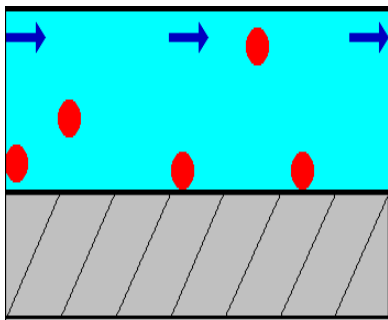
Grupo 1 – tradicional LC

1. Cromatografia de fase normal
2. Cromatografia de fase reversa

Grupo 2 – Cromatografia de Íons

3. Cromatografia por iônico
4. Cromatografia de troca iônica
5. Cromatografia de exclusão iônica





fase móvel

gasoso

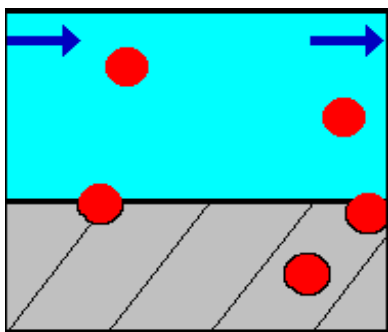
líquido

fase estacionária

líquido *GLC, LLC*

sólido ® ® *LSC (HPLC - IC)*

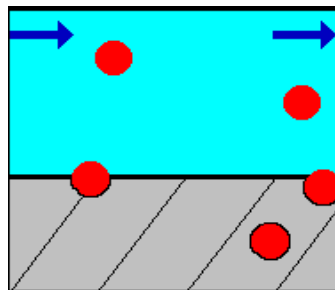
Interações na coluna



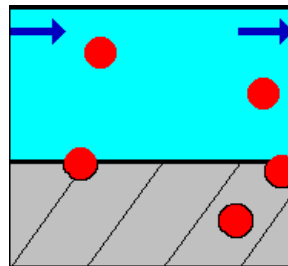
Fase Móvel - dissolve e transporta o analito

Fase Estacionária - retêm o analito

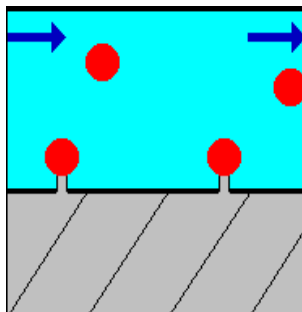
Adsorção → cromatografia de adsorção



Dissolução → cromatografia de distribuição

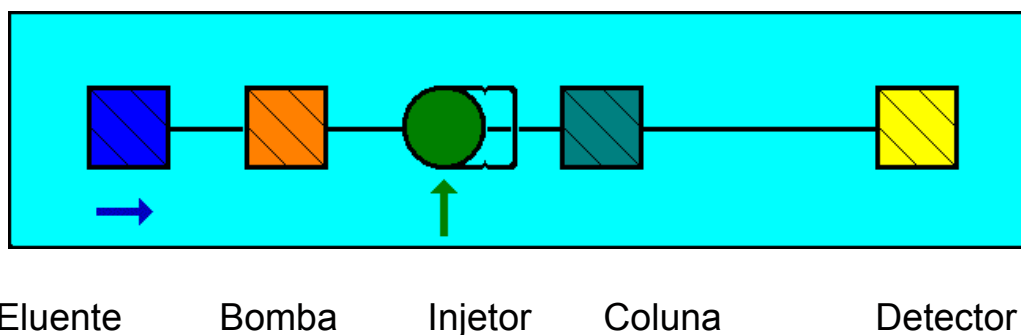


Reação → cromatografia de troca iônica



1.3 Instrumentação

Onde acontece a separação.



1.4 Métodos para determinação de Nitrogênio em solos

Os métodos utilizados para a determinação de N_{total} em solos e sedimentos envolvem digestão oxidativa da amostra e determinação da espécie de nitrogênio. O método Kjeldahl (método TKN) utiliza uma mistura digestora contendo ácido sulfúrico concentrado, para converter $N_{orgânico}$ a amônia (NH_3), que é posteriormente arrastada por vapor e recolhida em meio ácido. O íon NH_4^+ é então determinado por espectrofotometria, eletrodo íon seletivo ou titrimetria. O último método é comumente utilizado para análises de solos contendo altas concentrações de nitrogênio. O método espectrofotométrico mais utilizado é do indofenol. O método TKN apresenta como principal vantagem o uso de uma aparelhagem extremamente simples e pouco onerosa, e é satisfatório para a maioria dos compostos nitrogenados ($N_{orgânico}$ e $N-NH_4^+$ trocável) que ocorre nos solos e plantas.

Outro método de determinação de N_{total} utiliza persulfato como agente oxidante, para converter todas as espécies de nitrogênio a nitrato (NO_3^-). A oxidação pode ser realizada em autoclave, forno de

microondas ou bomba com alta pressão. O íon NO_3^- é então determinado pelo método de redução com Cd, espectrofotometria ou cromatografia iônica (IC). A última técnica tem como principais vantagens: rapidez, baixo limite de detecção e não utiliza reagente tóxico. A utilização do método TKN associada à determinação do íon NH_4^+ por cromatografia iônica, não foi relatada na literatura. A cromatografia de íons inclui todos os métodos cromatográficos que separam substâncias iônicas e substâncias que se dissociam facilmente.

Esse trabalho teve como objetivo comparar os métodos TKN / IC e digestão com Persulfato / IC para determinação de N_{total} em solos.

2. Etapas do plano de Trabalho

2.1. Experimental

Autoclave Phoenix, 120°C, 1 atm; cromatógrafo de íons Metrohm Advanced IC, colunas aniônica e catiônica; material de referência certificado de solo NCS DC734321, contendo $640 \pm 50 \mu\text{g g}^{-1} \text{N}$.

A concentração de N_{total} na amostra de solo foi determinada ($n = 3$) pelos métodos: i) TKN / IC, coluna catiônica e ii) digestão com persulfato em autoclave (tempos de 3 e 4h) / IC, usando uma coluna aniônica.

Figuras 1, 2 e 3 -**Etapas de Trabalho.**



(1) Autoclave Phoenix

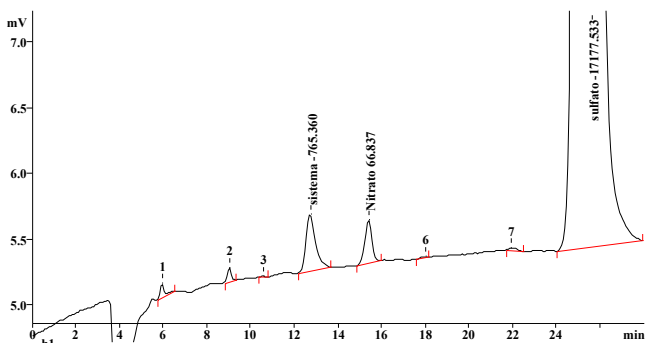


(2) Destilador Kjeldahl Tecnal

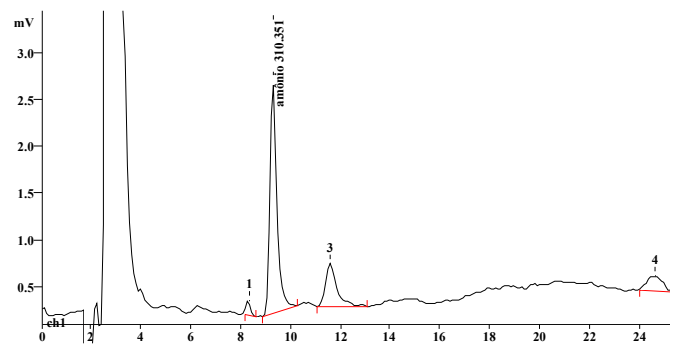


(3) Cromatógrafo de Íons Metrohm

Figuras 4. e 5. Cromatogramas.



(4) Método TKN



5) Método Persulfato

2.2. Resultados e Discussões

Tabela 1. Comparação os resultados obtidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) de N_{total} em solo NCS DC 73321 com valor certificado ($n=3$) pelos métodos TKN / IC ($600 \pm 33 \mu\text{g g}^{-1}$); Persulfato, 3h / IC ($349 \pm 44 \mu\text{g g}^{-1}$) e Persulfato, 4h / IC ($501 \pm 50 \mu\text{g g}^{-1}$).

Certificado	TKN / IC	persulfato / IC	
		tempo de digestão (h)	
		3	4
640 ± 50	600 ± 33	349 ± 44	501 ± 50

Somente o método TKN / IC apresentou resultado concordante (teste t pareado, confiança de 95%) com o valor certificado. As concentrações de N_{total} obtidas pelo método persulfato / IC não foram satisfatórias (recuperação de cerca de 61%).

Tabela 2. Características analíticas do método TKN / IC

Limite de detecção L.D. ($\mu\text{g l}^{-1}\text{N} - \text{NH}_4^+$)	29
Inclinação da curva de calibração	0,1693
Faixa de concentração da curva de calibração ($\mu\text{g l}^{-1}\text{N} - \text{NH}_4^+$)	100 - 800
Coefficiente de correlação (R^2)	0,9943
Medidas do branco ($\mu\text{g l}^{-1}$) ($n = 10$)	24 ± 10

2.3. Conclusão

Comparando-se o método proposto de Kjeldahl / Cromatografia iônica com o método de Kjeldahl / indofenol, o primeiro apresenta as seguintes vantagens: menor tempo de análise, não usa reagente tóxico e L.O.D. semelhante, podendo ser diminuído com a utilização de um *loop* maior.

3. Cronograma

3.1 Consultas Bibliográficas

3.2 Estudo das metodologias

3.3 Testes Experimentais

3.4 Comparação de Resultados

3.5 Resultados e discussões

3.6 Conclusão

Mês																									
Atividade	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
3.1																									
3.2																									
3.3																									
3.4																									
3.5																									
3.6																									

4. Seção Agradecimentos

•Agradecemos ao CNPq , CETEM e à CAPES pelas bolsas concedidas.

5. Referências Bibliográficas

- [1] Crumpton, W.G. et al., *Limnol. and Oceanogr.* 37 (1992) 907.
- [2] Bremner, J.M., *American Society of Agronomy* (1965) 1149.
- [3] Van Standen, J.F. and Taljaard R.E., *Anal. Chim. Acta* 344 (1997) 281.
- [4] Da Silva, L.I. et al., *Quím. Nova* 29 (2006) 46.
- [5] De Vargas, M.C. et al., *Analyst* 120 (1995) 761.

- [6] Smart, M.M. et al., *Water Res.* 17 (1983) 1207.
- [7] Colina, M. and Gardiner, P.H.E., *J. Chromatogr. A.* 847 (1999) 285.
- [8] De Medina, H.L. et al., *J. Chromatogr. A.* 671 (1994) 287.