

# DETERMINAÇÃO DE NITRATO EM ÁGUAS MINERAIS PELO MÉTODO SIMPLIFICADO DO SALICILATO

**Fernanda Nunes Ferreira**

Bolsista de Inic. Científica, Química Industrial, UFF

**Maria Inês Couto Monteiro**

Orientadora, Química Analítica, D. Sc.

**Nilza Maria Miranda de Oliveira**

Orientadora, Química

## RESUMO

*Foi estudada uma otimização do método colorimétrico do salicilato para a determinação de nitrato em águas minerais. As soluções de calibração podem ser utilizadas por 54 dias, quando preservadas contra a luz e mantidas a uma temperatura de 4°C, diminuindo assim, o tempo de trabalho. Os resultados obtidos foram considerados satisfatórios. O método proposto apresenta um limite de determinação (0,10 mg/L NO<sub>3</sub>-N) bem inferior ao limite máximo*

*permitido de nitrato em água potável (10 mg/L NO<sub>3</sub>-N). O método também apresenta resultados satisfatórios, considerando-se a precisão (R.S.D. < 4% para cinco determinações) e exatidão (foram obtidas recuperações de 88 a 106 % de nitrato em águas minerais enriquecidas com o analito).*

## 1. INTRODUÇÃO

Fontes de água potável contendo altas concentrações de nitrato apresentam um grande risco para a saúde pública e animal [1,2]. O ânion não apresenta relativa toxidez para os adultos, pois é rapidamente excretado pelos rins. Entretanto, concentrações maiores que 10 mg/L de nitrato, expresso como nitrogênio (NO<sub>3</sub>-N), podem ser fatais para crianças com idades inferiores a seis meses [1] e causar problemas de saúde em animais [2]. Em crianças, nitrato é convertido a nitrito, que se combina com a hemoglobina no sangue, formando metahemoglobina, e causando a síndrome do bebê azul [1]. Também, outros problemas podem ser causados pela formação de nitrosaminas

cancerígenas [2]. Portanto, a fim de se evitar esses distúrbios, estabeleceu-se um limite máximo de 10 mg/L  $\text{NO}_3\text{-N}$  em água potável [3].

A contaminação ambiental pelo nitrato é resultado da sua lixiviação em solos, causada pelo uso de fertilizantes. Além disso, efluentes urbanos podem contribuir com até 40% dos nitratos presentes em águas superficiais [1]. Outra fonte de contaminação é o descarte de efluentes de plantas de tratamento biológico nitrificante, que podem conter até 30 mg/L  $\text{NO}_3\text{-N}$  [3]. Como nos últimos anos o nível de nitrato nas fontes de água potável tem crescido em muitos países [1], a determinação quantitativa do analito em águas é fundamental para a prevenção da contaminação dos usuários.

Nitrato é determinado em diferentes tipos de águas: água potável [1,3,4,5,6,7,8], água natural [3] e água de descarte [8]. Vários métodos são utilizados para a determinação do ânion, tais como a cromatografia de íons [3,8], potenciometria com eletrodo íon seletivo [3,7], voltametria de pulso diferencial [6] e espectrofotometria [2,4,8,9,10,11,12,13].

Os métodos mais usados para determinação de traços de nitrato são os espectrofotométricos por apresentarem boa sensibilidade, baixo custo e fácil manuseio [2]. Nitrato pode ser determinado na região do ultra violeta [3,5] e na região visível do espectro eletromagnético, através do desenvolvimento de cor com os reagentes: ácido cromotrópico [4], ácido fenoldissulfônico [4,5], brucina [5] e salicilato [2,9,10]. Também, nitrato pode ser determinado colorimetricamente, após sua redução a nitrito [3,8,11,12,13].

O método do salicilato é usado para determinação de nitrato em águas e extratos de solos e plantas [2,9,10]. O método se baseia na formação, em meio ácido e com aquecimento, dos íons nitrônio ( $\text{NO}_2^+$ ), que reagem com salicilato, em meio básico, formando principalmente um composto nitrobenzoico de cor amarela. Como o nitrogênio no nitrato não tem capacidade eletrofílica, o elemento precisa ser ativado a nitrônio, que é um eletrófilo forte. O procedimento envolve aquecimento da amostra até a secura, pois a água precisa ser removida para conversão do  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$ . Portanto, o método é enfadonho, demorado, e limita o número de amostras a serem analisadas, particularmente quando se utilizam grandes volumes de amostras de água [2,9]. Concentrações altas de cloreto ( $> 1500$  mg/L) causam diminuição da cor devido à formação de cloreto de nitrosila, e concentrações de nitrito maiores que 10 mg/L  $\text{NO}_2\text{-N}$  aumentam

significativamente a cor. Entretanto, a interferência de cloreto pode ser eliminada pela precipitação com sulfato de prata, e nitrato pode ser removido pela adição de ácido sulfâmico, formando  $N_2$ . Outra alternativa para a eliminação dessas interferências é a diluição das amostras, quando possível. Também, interferências de matéria orgânica e metais são eliminadas utilizando-se o efeito floculante do preservativo  $HgCl_2$ , no pH 11-11,5 [9]. Yang et al. [2] observou que a cor desenvolvida permanece estável por 2 dias. O método fornece resultados altamente reprodutíveis na faixa de 0,2 a 16 mg/L  $NO_3^-$ -N para uma cubeta com 1 cm de caminho óptico [9].

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi simplificar o procedimento do método do salicilato para determinação de nitrato em águas minerais, através da redução do tempo de preparo das soluções padrão para construção da curva de calibração.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. INSTRUMENTAL

Foi utilizado um espectrofotômetro UV-visível La Motte modelo Smart Spectro e cubetas com 2,5 cm de caminho óptico, para medidas no comprimento de onda de 420 nm.

### 3.2. Reagentes, soluções e amostras

Todos os reagentes utilizados foram, pelo menos, de grau analítico (P.A.). A água de diluição foi previamente purificada pelo sistema Milli-Q, da Millipore. A solução estoque de 100 mg/L  $NO_3^-$ -N foi preparada dissolvendo-se 0,7218 g de  $KNO_3$ , após secagem a 105°C por 6h, em água. Foram colocados 2 mL do preservativo clorofórmio, e o volume completado a 1000 mL com água. As soluções padrão, na faixa de 0,025 a 1,0 mg/L  $NO_3^-$ -N, foram preparadas diluindo-se a solução estoque. Um volume de 50 mL de solução de salicilato de sódio 0,5% (m/v) foi preparado dissolvendo-se 0,25 g do sal em água. Essa solução foi utilizada imediatamente após o preparo. Uma solução de hidróxido de sódio foi preparada dissolvendo-se 400 g de NaOH em 600 mL

de água. Após arrefecimento da solução à temperatura ambiente, a solução foi misturada com 200 mL de uma solução de tartarato de sódio e potássio 25% (m/v). Finalmente, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e avolumou-se com água.

Foram analisadas três amostras de águas minerais enriquecidas com o analito para determinar a exatidão do método proposto.

### 3.3. Desenvolvimento da cor

A cor foi desenvolvida de acordo com o procedimento descrito por Scheiner [9]. Foi pipetada uma alíquota de 50 mL de amostra para um bécher de 250 mL e adicionado 1 mL da solução do agente corante sacililato. A solução foi aquecida até a secura em estufa a 105°C, para permitir a transformação do  $\text{NO}_3^-$  para  $\text{NO}_2^+$ . Então, foi adicionado 1 mL de ácido sulfúrico concentrado para se obter um meio ácido para formação do  $\text{NO}_2^+$ . A solução permaneceu em repouso por 10 min, e foi agitada ocasionalmente para assegurar total dissolução dos sólidos. Após arrefecimento da solução à temperatura ambiente, foram adicionados 50 mL de água, e a solução foi misturada. A seguir, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, e foram adicionados 7 mL de uma solução contendo hidróxido de sódio e tartarato de sódio e potássio. A cor foi desenvolvida em meio básico, e o agente complexante tartarato foi adicionado para impedir a formação de hidróxidos insolúveis. Após arrefecimento da solução à temperatura ambiente, avolumou-se com água. Após 10 min, a solução foi transferida para a cela do espectrofotômetro. Uma solução branco, contendo todos os reagentes e sem a amostra, e as soluções da curva de calibração foram tratadas com o mesmo procedimento.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. ESTABILIDADE DA COREM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NITRATO

Para o estudo da estabilidade da cor, foi utilizado o procedimento descrito no item 3.3 em soluções padrão contendo 0,025 a 1,0 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N. Os balões volumétricos contendo as soluções coloridas foram cobertos com uma folha de papel alumínio e mantidos a 4°C. A Fig.1 apresenta as mudanças na absorvância do composto nitrobenzóico com o tempo, usando diferentes

concentrações de  $\text{NO}_3\text{-N}$ . Cada ponto corresponde à média de três determinações. Foi considerada uma recuperação de 100% para o tempo de 10 min. Foram obtidas boas recuperações (de 89 a 115%) para 0,10, 0,25, 0,50 e 1,0 mg/L  $\text{NO}_3\text{-N}$  no tempo estudado (54 dias). Entretanto, foi obtida uma grande instabilidade para 0,025 mg/L  $\text{NO}_3\text{-N}$ , mesmo no início do estudo (recuperação de 75% após 13 dias). Portanto, com exceção da solução contendo 0,025 mg/L  $\text{NO}_3\text{-N}$ , as demais (0,10 a 1,0 mg/L  $\text{NO}_3\text{-N}$ ) podem ser utilizadas durante 54 dias, reduzindo assim, o tempo de trabalho.

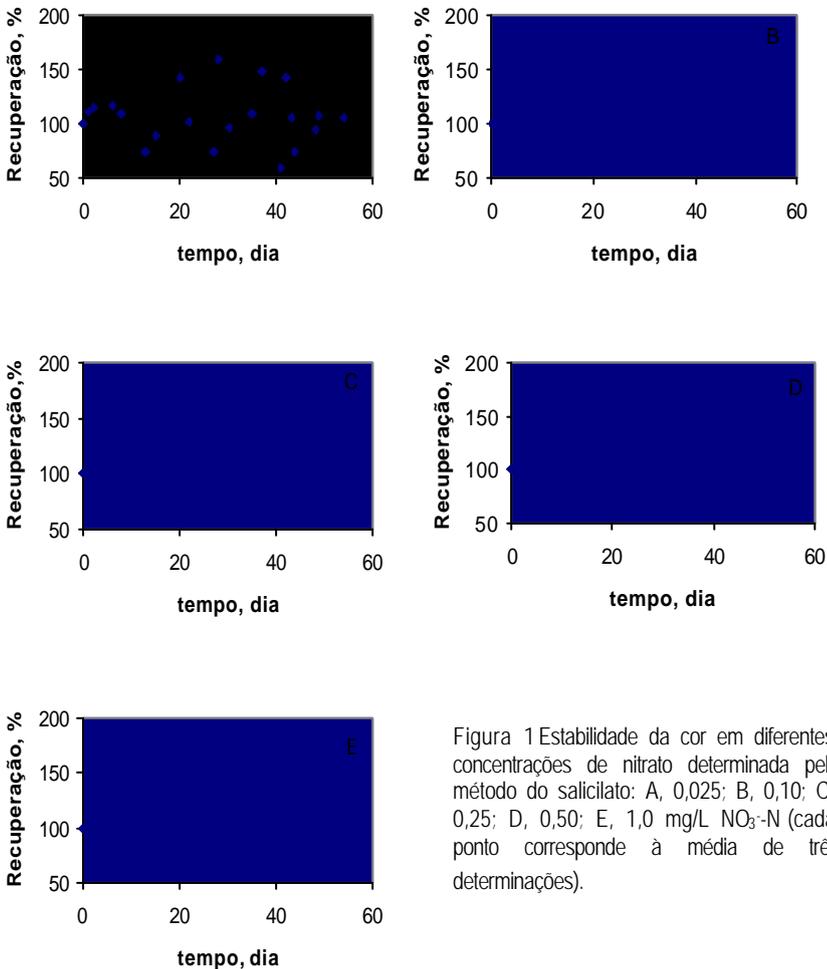


Figura 1 Estabilidade da cor em diferentes concentrações de nitrato determinada pelo método do salicilato: A, 0,025; B, 0,10; C, 0,25; D, 0,50; E, 1,0 mg/L  $\text{NO}_3\text{-N}$  (cada ponto corresponde à média de três determinações).

## 4.2. RESULTADOS ANALÍTICOS

A Tabela 1 apresenta as características analíticas do método proposto. Foram obtidas curvas com boa linearidade ( $R^2 > 0,999$ ). Também, foi obtido um limite de detecção de 0,01 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N, definido como a concentração equivalente a três vezes o desvio padrão de 10 medidas do branco. Entretanto, recomenda-se a utilização do limite de determinação, que é de 0,10 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N, já que o desvio padrão relativo de 10 determinações dessa concentração, foi de 5,2%, e a cor apresentou boa estabilidade pelo método proposto. Também, o limite de determinação recomendado é muito menor que o limite máximo permitido, que é de 10 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N em água potável [3]. A Tabela 1 apresenta as outras características analíticas do método.

Tabela 1 Características analíticas do método proposto

Absortividade molar	$1,01 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
Coefficiente de correlação da curva de calibração ( $R^2$ )	0,9993
Inclinação da curva de calibração	0,024
Limite de detecção (3 $\sigma$ )	0,01 mg/L $\text{NO}_3^-$ -N
Limite de determinação	0,10 mg/L $\text{NO}_3^-$ -N
Faixa de concentração da curva de calibração	0,10 - 1,0 mg/L $\text{NO}_3^-$ -N
Medida do branco (n = 10)	$-0,0019 \pm 0,0083$

Tabela 2 Concentrações de nitrato expresso como nitrogênio (N) em amostras de água mineral enriquecidas com o analito obtidas pelo método proposto (n=5)

Amostra	Concentração inicial (mg/L)	Concentração adicionada (mg/L)	Concentração obtida (mg/L)	Recuperação %
I	$0,12 \pm 0,02$	1,0	$0,99 \pm 0,03$	88
II	$0,15 \pm 0,03$	1,0	$1,13 \pm 0,02$	98
III	$0,09 \pm 0,01$	1,0	$1,17 \pm 0,03$	106

A Tabela 2 apresenta as recuperações obtidas (88 a 106%) para a determinação de nitrato em águas minerais, utilizando as soluções da curva de calibração preparadas após 54 dias. Observa-se que os resultados são satisfatórios, indicando que não houve influência da matriz nas medidas de absorvância. Também, o método apresenta boa exatidão e precisão, com desvio padrão relativo para cinco determinações < 4%.

#### 4. CONCLUSÃO

O tempo de determinação de nitrato em águas minerais pelo método do salicilato pode ser reduzido, utilizando as soluções da curva de calibração, preservadas contra a luz e à temperatura de 4? C, por 54 dias. O método proposto apresenta limite de determinação adequado e boa precisão e exatidão.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Kappor, T. Viraraghavan, J. of Environm. Eng. 123 (1997) 371.
- [2] J.E. Yang, E.O. Skogley, B.E. Schaff, J.J. Kim, Soil Sci. Soc. Am. J. 62 (1998) 1108.
- [3] Stantard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 7th Ed., American Public Health Association, Washington, 1989, p. 4-110, 4-131.
- [4] Technical Rule Brazilian Association - ABNT - NBR 12620, Brazil, 1990.
- [5] Stantard Methods of Chemical Analysis, 6th Ed., Vol. 2, Part B, Vol. 3, Part B, Robert E. Krieger Publishing Comp., Florida, 1975, p. 2445, 1890.
- [6] A.O. Solak, P. Gülser, E. Gökmeşe, F. Gökmeşe, Microchim. Acta 134 (2000) 77.
- [7] A. Trost, M. Borchardt, K. Cammann, C. Dumschat, Fresenius' J Anal. Chem. 360 (1998) 755.

[8] Annual Book of ASTM Standards, D3867-90, D 4327-91, Section 11 - Water and Environmental Technology, Water (I), Vol. 1101, Philadelphia, 1995, p. 379, 433.

[9] D. Scheiner, Water Research 8 (1974) 835.

[10] D.A. Cataldo, M. Haroon, L.E. Shrader, V.L. Youngs, Commun. Soil Science and Plant Analysis 6 (1975) 71.

[11] A. Kojlo, E. Gorodkiewicz, Anal. Chim. Acta 302 (1995) 283.

[12] M.F. Giné, H. Bergamin Fo, E.A. G. Zagatto, B.F. Reis, Ana. Chim. Acta 114 (1980) 191.

[13] L. Anderson, Anal. Chim. Acta 110 (1979) 123.