



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

TAINÁ DANTAS MOREIRA

**COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE NITRATO:
COLUNA REDUTORA DE CÁDMIO E TESTE NITRAVER® 5**

FORTALEZA

2018

TAINÁ DANTAS MOREIRA

COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE NITRATO:
COLUNA REDUTORA DE CÁDMIO E TESTE NITRAVER® 5

Monografia apresentada ao Curso de Química Industrial da Universidade Federal do Ceará (UFC), como requisito parcial exigido para a aprovação na disciplina de Estágio de Estágio Supervisionado e obtenção do Título de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Profª. Dra. Elisane Longhinotti.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M839c Moreira, Tainá Dantas.
Comparação entre métodos de determinação de nitrato : Coluna Redutora de Cádmiio e Teste NitraVer®
5 / Tainá Dantas Moreira. – 2018.
42 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.

1. Nitrato. 2. Teste NitraVer® 5. 3. Coluna Redutora de Cádmiio. I. Título.

CDD 540

TAINÁ DANTAS MOREIRA

COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE NITRATO:
COLUNA REDUTORA DE CÁDMIO E TESTE NITRAVER® 5

Monografia apresentada ao Curso de Química Industrial da Universidade Federal do Ceará (UFC), como requisito parcial exigido para a aprovação na disciplina de Estágio de Estágio Supervisionado e obtenção do Título de Bacharel em Química Industrial.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a. Dr.^a. Elisane Longhinotti (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof.^a. Dr.^a. Helena Becker
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Especialista em Gestão Ambiental Maíra Gadelha Alves Brandão (Orientadora
profissional)
Universidade de Fortaleza (UNIFOR)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Tarcízio e Nadi, por sempre me incentivarem e não permitirem que eu desista em nenhuma ocasião.

À minha irmã, Natane, por acreditar nas minhas explicações e estar ao meu lado.

À minha professora orientadora, Elisane Longhinotti, pela compreensão infinita e suporte dados no decorrer deste trabalho.

À professora Helena Becker, pela oportunidade de ser bolsista e aprender muito no Laboratório de Química Ambiental (LAQA).

À SEMACE e a todos que compõem a GEAMO, por terem permitido a construção deste e minha iniciação no meio profissional.

À Elcivânia, por ter dado todo o auxílio na chegada ao laboratório e pelas amostras oferecidas.

À Ádila e Juliana, que me ajudaram em diferentes ocasiões, tanta na prática quanto na teoria com bons conselhos.

Ao Laboratório de Métodos de Análises (LABMA), por terem me recebido para fazer todas as análises e compartilharem seu espaço.

Ao Laboratório de Química Ambiental (LAQA), por terem aceitado as análises com a coluna em vários momentos.

Ao Laboratório de Estudos em Química Aplicada (LEQA), pelas análises de ICP.

Ao Laboratório de Análise de Água (LANAGUA), pelas análises de Absorção Atômica com chama.

RESUMO

O aumento generalizado dos teores de nitrato (NO_3^-) em águas subterrâneas é consequência direta das intervenções antrópicas no ciclo do nitrogênio. Para determinações de N-NO_3^- em águas e efluentes, o Laboratório Físico-Químico da Superintendência Estadual do Meio Ambiente (SEMACE) faz uso da metodologia alternativa Hach® 8171 (Método A), através do Teste NitraVer® 5. Este trabalho teve o objetivo de comparar o Método A com o método da Coluna Redutora de Cádmio (Cd) (Método B), encontrada no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Foram correlacionados a quantificação de $\text{N-NO}_3^- + \text{NO}_2^-$, o volume médio de resíduo gerado, o tempo médio de análise, os custos com o agente redutor comum a ambas as análises e o teor de Cd eliminado para as análises. Para este estudo, foram utilizadas amostras de águas subterrâneas provenientes de dois poços localizados na Região Metropolitana de Fortaleza (RMF): P1 (Caucaia) e P2 (Messejana). Os resultados foram associados à Resolução CONAMA 396/08, constatando que os poços são contaminados por NO_3^- . O teor de Cd elementar nos resíduos foi analisado segundo a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e correlacionado com a Resolução CONAMA 430/11, mostrando que ambos os métodos geram Cd em quantidades muito superiores ao Valor Máximo Permitido (VMP).

Palavras-chave: Nitrato. Teste NitraVer® 5. Coluna Redutora de Cádmio.

ABSTRACT

The widespread increase of nitrate (NO_3^-) levels in groundwater is a direct consequence of anthropogenic interventions in the nitrogen cycle. For determination of N-NO_3^- in waters and effluents, the Laboratório Físico-Químico da Superintendência Estadual do Meio Ambiente (SEMACE) makes use of the alternative Hach® 8171 methodology (Method A), through the NitraVer® 5 Test. This work aims to compare Method A with the Cadmium Reducing Column Method (B) found in Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. The $\text{N-NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ quantification, the average volume of residue generated, the average time of analysis, the costs with the reducing agent, common to both analyzes, and the Cd content eliminated were correlated. Groundwater samples from two wells located in the Metropolitan Region of Fortaleza were used: P1 (Caucaia) and P2 (Messejana). The results were associated with CONAMA Resolution 396/08, noting that the wells are contaminated by NO_3^- . The elemental Cd content in the residues was analyzed according to Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) technique and correlated with CONAMA Resolution 430/11, showing that both methods generate Cd in much higher levels than the Permitted Maximum Value (MPV).

Keywords: Nitrate. NitraVer® 5 Test. Cadmium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Sachê do reagente NitraVer® 5 (frente e verso) | 14 |
| Figura 2 – NitraVer® 5 em reação com NO_3^- em amostras brutas | 15 |
| Figura 3 – NitriVer® 3 em reação com NO_2^- em amostras brutas | 16 |
| Figura 4 – Diazotação da sulfanilamida com NED | 17 |
| Figura 5 – Fluxograma orientador para reconhecimento e classificação da unidade de captação de água subterrânea | 22 |
| Figura 6 – Frascos usados na amostragem dos poços | 23 |
| Figura 7 – (a) DR 5000, (b) Tela do programa 353 | 24 |
| Figura 8 – (a) Amostra P1 em “tempo de reação”, (b) Amostra P2 em “tempo de agitação” | 24 |
| Figura 9 – Tela do programa 371 para NO_2^- | 25 |
| Figura 10 – Amostra P2 em “tempo de reação” | 25 |
| Figura 11 – Soluções-padrão de N- NO_3^- das curvas 1 e 2 | 26 |
| Figura 12 – Coluna Redutora de Cd do LAQA | 27 |
| Figura 13 – Desenvolvimento de cor | 27 |
| Figura 14 – Espectrofotômetro Cary 60 UV-Vis | 28 |
| Gráfico 1 – Curva de Calibração de N- NO_3^- | 31 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Interferentes na determinação de NO_3^- e NO_2^- pelo Método A | 16 |
| Tabela 2 – Cd como parâmetro de análise específico por empreendimento | 20 |
| Tabela 3 – Condições Operacionais do ICP-OES (configuração axial) | 29 |
| Tabela 4 – Concentrações médias obtidas pelo Método A | 30 |
| Tabela 5 – Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidos | 31 |
| Tabela 6 – Concentrações médias obtidas pelo Método B | 32 |
| Tabela 7 – Concentrações médias (mg L^{-1}) obtidas pelos Métodos A e B | 32 |
| Tabela 8 – Volume de resíduos gerados por amostra (mL) | 32 |
| Tabela 9 – Volume de resíduos gerados por etapa pela Coluna de Cd | 33 |
| Tabela 10 – Tempo de análise por etapa para o Método A | 34 |
| Tabela 11 – Tempo de análise por etapa para o Método B | 35 |
| Tabela 12 – Resultados da análise por ICP dos resíduos | 36 |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 9 |
| 2 | REFERENCIAL TEÓRICO | 11 |
| 2.1 | A Superintendência Estadual do Meio Ambiente (SEMACE) | 11 |
| 2.1.1 | <i>A Gerência de Análise e Monitoramento (GEAMO)</i> | 11 |
| 2.2 | Nitrato em Águas Naturais | 12 |
| 2.2.1 | <i>Águas Subterrâneas</i> | 12 |
| 2.3 | Determinações de Nitrato | 14 |
| 2.3.1 | <i>Testes NitraVer® 5 e NitriVer® 3 (Método A)</i> | 14 |
| 2.3.2 | <i>Coluna Redutora de Cd (Método B)</i> | 17 |
| 2.4 | Parâmetros de desempenho de método | 18 |
| 2.5 | O resíduo de Cd | 19 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 22 |
| 3.1 | Amostras de águas subterrâneas (poços) | 22 |
| 3.2 | Quantificação de N-NO₃⁻ e N-NO₂⁻ nas amostras aplicando o Método A | 23 |
| 3.3 | Curva de Calibração de NO₃⁻ usando o Método B | 25 |
| 3.4 | Quantificação de N-NO₃⁻ e N-NO₂⁻ nas amostras aplicando o Método B | 28 |
| 3.5 | Quantificação do Cd produzido por cada método | 29 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 30 |
| 4.1 | Aplicação do Método A nas amostras de poços | 30 |
| 4.2 | Aplicação do Método B nas amostras de poços | 30 |
| 4.3 | Volume de resíduos gerados por método | 32 |
| 4.4 | Tempo aproximado de análise para cada método | 34 |
| 4.5 | Custos do Cd em cada método | 35 |
| 4.6 | Teor de Cd dos resíduos | 36 |
| 5 | CONCLUSÃO | 37 |
| | REFERÊNCIAS | 38 |
| | ANEXO A – LAUDO DA ANÁLISE DE CÁDMIO POR ICP-OES | 40 |

1 INTRODUÇÃO

Dentre os compostos do elemento nitrogênio em diferentes estados de oxidação, nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-) estão entre os principais responsáveis pela contaminação de águas naturais em todo mundo. A Superintendência Estadual do Meio Ambiente (SEMACE) é o órgão responsável pelo monitoramento dos recursos hídricos no estado do Ceará e realiza, em seu Laboratório Físico-Químico, análises de NO_3^- e NO_2^- , entre outras, enquadrando seus resultados conforme a legislação vigente. A Resolução CONAMA 357/05 estabelece, para águas doces, o Valor Máximo Permitido (VMP) para NO_3^- em até 10 mg L^{-1} de N- NO_3^- ($44,4 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_3^-) e para NO_2^- em até $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ N- NO_2^- ($3,2 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_2^-). As águas subterrâneas são classificadas segundo a Resolução CONAMA 396/08, com os mesmos VMPs anteriormente citados para NO_3^- e NO_2^- .

De acordo com a American Health Association (APHA, 2012, p. 122 tradução nossa) “A determinação de nitrato é difícil pelos procedimentos relativamente complexos requeridos, a alta probabilidade de constituintes interferentes estarem presentes e as limitadas faixas de concentração das variadas técnicas.” O método da coluna redutora de Cd (Método B) consiste em reduzir NO_3^- a NO_2^- , por passagem da amostra numa coluna empacotada com grãos de Cd tratado com sulfato de cobre (CuSO_4) (APHA, 2012, p. 125).

Para as análises espectrofotométricas, o Laboratório Físico-Químico usa reagentes (testes) em sachê (Método A), que têm a vantagem de promoverem resultados rápidos por análises relativamente simples. São eles NitraVer 5 e NitriVer 3, da marca Hach, para análises de NO_3^- e NO_2^- , respectivamente. Estes, são adicionados em cubetas com a amostra bruta e obedecem a um tempo de reação estabelecido antes de serem lidos ao espectrofotômetro. No entanto, ocorrem, invariavelmente, perdas nas transferências do reagente à cubeta em questão, a dissolução imparcial do reagente na amostra, existem custos significativos sob cada teste utilizado e não são feitas replicatas por amostra

O resíduo das análises de NO_3^- feitas com o uso dos testes preocupam, sob o ponto de vista ambiental, pelo fato de os testes conterem Cádmio (Cd), um metal pesado tóxico. Este resíduo é descartado diretamente na rede de esgotos sem estar adequado com

as condições de lançamento. Ainda que os volumes de amostra por análise sejam relativamente baixos, essas são executadas constantemente, tornando o lançamento de Cd cumulativo, não só para a rede esgotos local, já que os efluentes podem contaminar solos e alcançar corpos hídricos. O teste para NO_2^- não apresenta Cd.

O método da coluna redutora não produz, sob um primeiro olhar, Cd residual ao final das análises, enquanto o teste para NO_3^- contém uma quantidade do metal (indeterminada pelo fabricante) que torna seu descarte uma preocupação ambiental para o laboratório. A Resolução COEMA 02/17 admite o valor máximo de 0,2 mg de Cd por litro para lançamento de efluentes por fontes poluidoras.

Este trabalho pretende comparar ambos os métodos de determinação de NO_3^- e, conseqüentemente, NO_2^- , avaliando a precisão dos resultados obtidos, os resíduos gerados, o tempo de análise e custos envolvidos. Foram utilizadas amostras de águas subterrâneas de dois pontos distintos, selecionadas pelos altos níveis de NO_3^- . Conjuntamente, pretende-se quantificar o Cd gerado pelas metodologias.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A Superintendência Estadual do Meio Ambiente (SEMACE)

No contexto da instituição da Política Nacional do Meio Ambiente (Lei N° 6.938, de 31 de agosto de 1981), os Órgãos Estaduais de Meio Ambiente (OEMAS's) foram incumbidos de executar novas atribuições na gestão ambiental local (SEMACE, 2018a). No estado do Ceará, através da Lei Estadual N° 11.411, de 28 dezembro de 1988, foi criada a SEMACE, ocupando a posição e atividades da Superintendência do Desenvolvimento do Estado do Ceará (Sudec) e extinguindo-a (SEMACE, 2018a) .

A SEMACE têm a missão de defender o Meio Ambiente, assegurando a melhoria da qualidade de vida das gerações presentes e futuras (SEMACE, 2018b). Têm como pilares de suas atividades o monitoramento, a fiscalização e o licenciamento como formas de proteção ambiental.

2.1.1 A Gerência de Análise e Monitoramento (GEAMO)

Na SEMACE (2018c), “a GEAMO é o setor responsável pela elaboração e execução dos programas de monitoramento ambiental”. Hoje, conta com o Programa de Balneabilidade das Praias (emissão de boletins de qualidade da água de praias de Fortaleza e Região Metropolitana) e o Programa de Monitoramento dos Recursos Hídricos (acompanhamento da situação dos corpos hídricos em todo o Estado) (SEMACE, 2018c). Ainda, são analisadas águas e efluentes para emissão/renovação de licenças ambientais (particulares).

As análises são realizadas pelos Laboratório Físico-Químico e Bacteriológico. Elas seguem às legislações:

- a) Resolução CONAMA 274/2000, que “Define os critérios de balneabilidade em águas brasileiras.”
- b) Resolução CONAMA 357/2005 que “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.”;

- c) Resolução CONAMA 396/2008 que “Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.”
- d) Resolução CONAMA 430/2011, que “Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes [..]”
- e) Resolução COEMA 02/2017, que “Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras [...]”;
- f) Resolução COEMA 05/2007, que “Dispõe sobre a definição de parâmetros limnológicos de referência para o desenvolvimento da atividade de aquicultura no Estado do Ceará.”
- g) Portaria Nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde (MS), que “Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.”

2.2 Nitrato em Águas Naturais

Segundo Pohling (2009, p. 231), os NO_3^- são encontrados em águas superficiais em quantidades traço e sua presença como nutriente estimula o crescimento de plantas e organismos aquáticos (eutrofização). As águas superficiais naturais podem conter de 0,4 a 8,0 mg L^{-1} de NO_3^- , enquanto em águas subterrâneas este valor pode variar de 30 a 4000 mg L^{-1} . “Em água pura não poluída, o nitrito encontra-se apenas em traços de no máximo 0,001 mg L^{-1} de NO_2^- (POHLING, 2009, p. 223).

Os perigos da ingestão de NO_3^- estão relacionados com sua redução a NO_2^- nas condições ácidas do estômago, causando inúmeras doenças. A metemoglobinemia é uma das mais representativas. Alguns tipos de câncer, como o de estômago, também podem estar relacionados, assim como problemas de tireoide e até mesmo diabetes.

2.2.1 Águas Subterrâneas

As águas subterrâneas constituem uma das principais fontes de água potável em todo o mundo. Segundo Baird e Cann (2011, p. 640), essas correspondem às águas doces

localizadas na zona saturada do solo, aquela que encontra-se em mais alta profundidade e não mais admite espaços porosos para passagem de ar. A precipitação que consegue infiltrar-se pela superfície do solo chega à zona saturada, gerando os aquíferos. São os poços que permitem a captação das águas subterrâneas, sendo amplamente distribuídos por permitirem o uso relativamente fácil: do abastecimento público à irrigação e uso industrial. De acordo com Vasconcelos (2017, p. 50), “Os poços podem ser divididos em dois grupos que, por sua vez, possuem subdivisões segundo o modo de construção, diâmetro, revestimento e pressões hidráulicas atuantes.”.

Particularmente, pelas características geoquímicas em que estão inseridas, as águas subterrâneas poderiam ser uma reserva segura. “Por causa da filtração através do solo e seu longo tempo de residência no subterrâneo, ela contém muito menos matéria orgânica natural e micro-organismos causadores de doenças do que águas de lagos ou rios [...]” (BAIRD; CANN, 2011, p. 641). Porém, as águas subterrâneas estão sujeitas a diversas fontes poluidoras, tanto em zonas urbanas como regiões rurais em todo o mundo, como consequência das alterações antrópicas no ciclo do nitrogênio.

Como reiteram Pye e Kelley (1984, p. 23, tradução nossa), “Onde a contaminação afeta os poços de bombeamento, algumas indicações podem ocorrer, embora muitos contaminantes comumente encontrados sejam incolores e inodoros e ocorram em baixas concentrações”. Essa presença “silenciosa” de contaminantes torna difícil para a população a associação dos problemas de saúde à água.

Os contaminantes químicos resultantes de atividades antropogênicas podem variar:

[...] de simples íons inorgânicos tais como nitrato (proveniente de fossas sépticas, confinamento de animais e uso de fertilizantes), cloretos (proveniente do sal de degelo nas estradas [USA], intrusão salina e certos processos industriais), materiais radioativos e íons de metais pesados (ex. cromo proveniente de processos de revestimento) a compostos orgânicos complexos resultantes das atividades industriais e alguns encontrados em produtos de limpeza doméstica. (PYE; KELLEY, 1984, p. 25, tradução nossa)

Os fertilizantes a base de nitrogênio, somados ao cultivo intenso em áreas rurais, são responsáveis pela maior parte da contaminação por NO_3^- dos aquíferos de regiões agrícolas. Na Alemanha, a dispersão excessiva de adubos e esterco ao longo dos anos em campos e pastos contribui, hoje para o aumento nos custos do tratamento e purificação da água (DEUTSCHE WELLE, 2017). No entanto, como ressaltam Wakida e Lerner

(2005, p. 3, tradução nossa), “a diferença entre as concentrações rurais e urbanas de nitratos é muitas vezes pequena [...]”. Em regiões urbanas, a contaminação é proveniente majoritariamente por vazamentos de esgotos e águas residuais, além da eliminação por aterros sanitários. (WAKIDA; LERNER, 2005, p. 3, tradução nossa).

2.3 Determinações de Nitrato

De acordo com APHA (2012, p. 122, tradução nossa), as metodologias de determinação de N-NO_3^- compreendem várias técnicas abrangendo diferentes faixas de concentração e com interferentes inerentes a cada método. As metodologias que envolvem a redução a NO_2^- por Cd são analiticamente sensíveis e largamente usadas, direta ou indiretamente.

2.3.1 Testes NitraVer® 5 e NitriVer® 3 (Método A)

Os reagentes NitraVer® 5 (Figura 1), do fabricante Hach®, correspondem ao material sólido em pó, padronizado e pré-dosado embalado em sachês de alumínio (powder pillow) para análises de N-NO_3^- na faixa de 0,1 a 10,0 mg L^{-1} em espectrofotômetros ou 0,2 a 5,0 mg L^{-1} em colorímetros (HEXIS, 2018).

Figura 1 – Sachê do reagente NitraVer® 5 (frente e verso)



Fonte: Elaborado pela autora

O reagente faz parte da metodologia Hach® 8171, tendo aplicabilidade em

análises de águas, efluentes e água de mar (HACH, 2014, p. 1). Essa metodologia, baseia-se no método da redução por Cd:

O cádmio metálico reduz o nitrato na amostra para nitrito. O íon nitrito reage em meio ácido com ácido sulfanílico para formar um intermediário sal de diazônio. O sal liga-se com o ácido gentísico para formar uma solução de cor âmbar [Figura 2]. O comprimento de onda de medida é de 400 nm para espectrofotômetros ou 420 nm para colorímetros. (HACH, 2014, p. 7, tradução nossa).

Figura 2 – NitraVer® 5 em reação com NO_3^- em amostras brutas



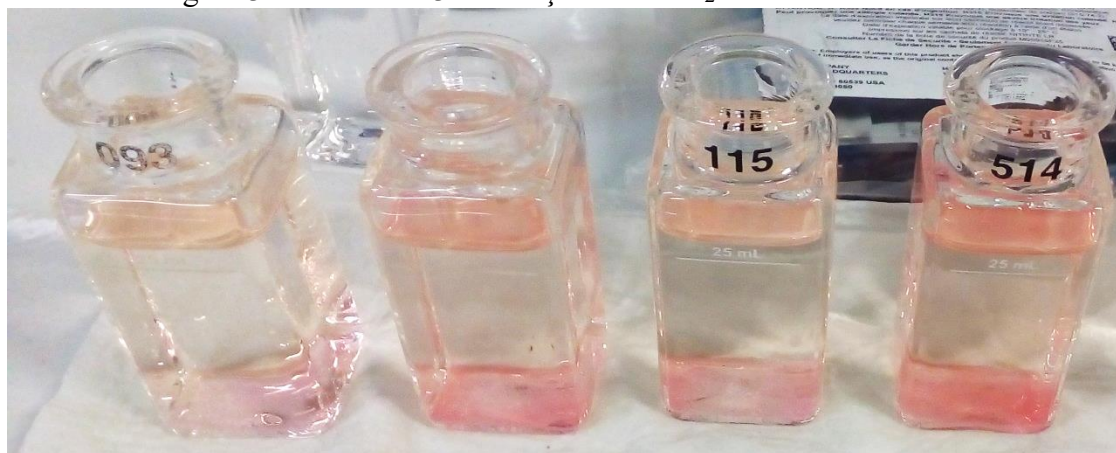
Fonte: Elaborado pela autora

Ainda segundo a Hach (2014, p. 5), o íon cloreto (Cl^-) é interferente na análise quando em concentrações maiores que $100,0 \text{ mg L}^{-1}$, reduzindo os resultados. No caso de amostras como água do mar, é necessário fazer a calibração com padrões com concentrações de Cl^- semelhantes a da amostra. Altos níveis de ferro férrico (Fe^{3+}), assim como de substâncias fortemente oxidantes ou redutoras são interferentes. O íon NO_2^- também é capaz de causar interferência. Amostras tamponadas ou com pHs extremos necessitam de pré-tratamento antes da análise.

Os reagentes NitriVer® 3 são usados para determinações diretas de N-NO_2^- na faixa de $0,002$ a $0,300 \text{ mg L}^{-1}$ em espectrofotômetros ou $0,005$ a $0,350 \text{ mg L}^{-1}$ em colorímetros (HACH, 2015, p. 1). Estes, correspondem ao Método 8507 da Hach® e possui a mesma aplicação que o Teste NitraVer® 5. A reação entre NO_2^- e ácido sulfanílico para formar o intermediário sal diazônio também ocorre, porém este último liga-se ao ácido cromotrópico para produzir um complexo de cor rosa (Figura 3), que é diretamente proporcional a concentração de NO_2^- (HACH, 2015, p. 6). O comprimento

de onda de medida é de 507 nm em espectrofotômetros e 520 em colorímetros.

Figura 3 – NitriVer® 3 em reação com NO_2^- em amostras brutas



Fonte: Elaborado pela autora

Os interferentes do método são mostrados na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1 - Interferentes na determinação de NO_3^- e NO_2^- pelo Método A

| Interferente | NitraVer® 5 | NitriVer® 3 |
|----------------------|-------------|-------------|
| Cloretos | ✓ | - |
| Íons de Antimônio | - | ✓ |
| Íons Áuricos | - | ✓ |
| Íons de Bismuto | - | ✓ |
| Íons de Chumbo | - | ✓ |
| Íons Cloroplatinados | - | ✓ |
| Íons de Cobre | - | ✓ |
| Íons Férricos | ✓ | ✓ |
| Íons Ferrosos | - | ✓ |
| Íons de Mercúrio (I) | - | ✓ |
| Íons Metavanadato | - | ✓ |
| Nitrato | - | ✓ |
| Nitrito | ✓ | - |
| Íons de Prata | - | ✓ |

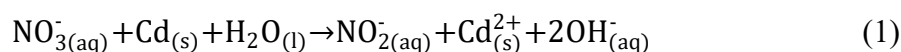
| Interferente | NitraVer® 5 | NitriVer® 3 |
|---|-------------|-------------|
| Substâncias fortemente oxidantes ou redutoras | ✓ | ✓ |
| Amostras tamponadas ou pHs extremos | ✓ | - |
| Interferência por luz direta do sol | - | ✓ |

Fonte: Hach (2014)

2.3.2 Coluna Redutora de Cd (Método B)

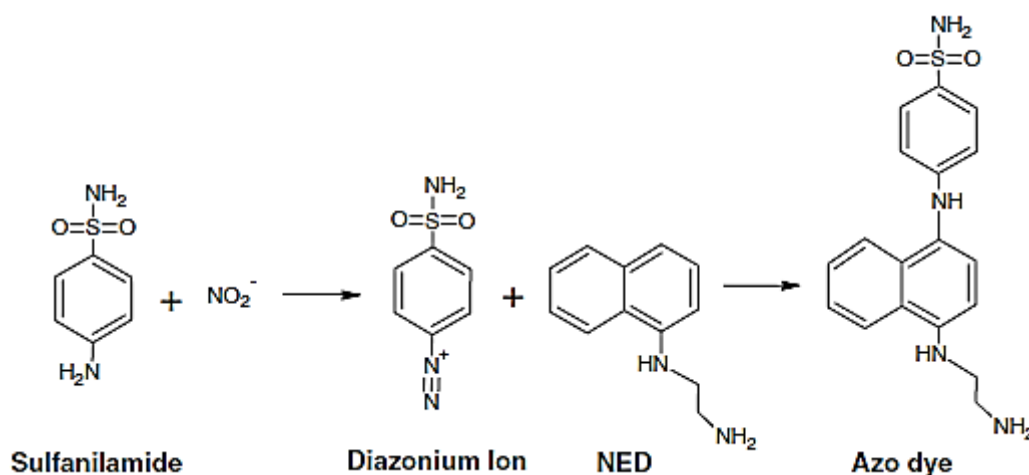
O sistema é composto pelo Cd (cuperizado), usado como agente redutor, empacotado em cerca de 18,5 cm em uma bureta.

A reação de redução de NO_3^- a NO_2^- na presença de Cd é mostrada na Equação 1:



Como o método é indireto, o NO_2^- produzido “é determinado pela diazotação da sulfanilamida [Figura 4] com N-naftil-etilenodiamina [NED] para formar um azo composto altamente colorido [púrpura] que é mensurado colorimetricamente.” (APHA, 2012, p. 125, tradução nossa). Este, é lido no espectrofotômetro no comprimento de onda de 543 nm. A correção do valor de N- NO_3^- é feita com a obtenção do NO_2^- presente na amostra sem a redução pela coluna de Cd.

Figura 4 – Diazotação da sulfanilamida com NED



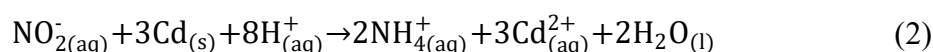
Fonte: Colman (2010)

É necessário manter as soluções que passam pela coluna tamponadas em pH 8,5

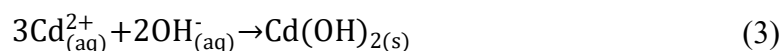
com uma solução de cloreto de amônio com ácido etilenodiaminotetracético (NH₄Cl-EDTA) por algumas razões:

Grasshoff (1964) sugeriu NH₄Cl porque ele tampona dentro da faixa ideal de pH e mantém os íons Cd²⁺ em solução. Strickland e Parsons (1965) sugeriram o uso de EDTA tanto como tampão e como agente complexante, pois é um ligante mais forte que NH₄⁺, e vários outros pesquisadores seguiram o exemplo (Brewer e Riley 1965; Wood et al. 1967). (COLMAN, 2010, p. 634, tradução nossa).

O efeito do pH na redução tem implicações sobre o NO₂⁻ produzido. Em baixo pH ocorre sua redução a íon amônio (Equação 2):



Enquanto que pH > 8,5 retira o Cd²⁺ de solução na forma de precipitado (Equação 3), prejudicando a capacidade de redução da coluna:



Deve-se atentar para os interferentes do método nas amostras. Possível matéria orgânica em suspensão pode afetar a vazão da coluna, assim, amostras turvas precisam passar por uma etapa de filtração (APHA, 2012, p. 125).

A presença de metais, como Fe, pode interferir pela super ou sub-redução do NO₃⁻, na formação de cor ou na destruição do produto colorido final (COLMAN, 2010, p. 634). Segundo Colman (2010, p. 634, tradução nossa), “a interferência por ferro é importante apenas se as concentrações são altas (>10 mg L⁻¹); entretanto, concentrações de ferro em água e extratos de solo podem alcançar este nível.”. Ainda, o cloro residual pode oxidar o Cd e afetar a eficiência.

O tratamento dos grãos de Cd com solução de sulfato de cobre (CuSO₄), a coperização, aumenta o potencial de redução da coluna e deve ser feita regularmente com o objetivo de não diminuir a eficácia de redução do método.

2.4 Parâmetros de desempenho de método

A produção de resultados confiáveis é o objetivo de toda análise quantitativa, pois são eles definidores de tomadas, ou anulações, de decisões básicas a complexas. É importante a contínua verificação da adequabilidade dos métodos e procedimentos empregados em laboratório de forma a compreender possíveis flutuações nesses

resultados. A interpretação de alterações de desempenho é uma das propostas de uma Validação Analítica. Segundo a ANVISA (2004, p. 42):

A validação de um método estabelece, através de estudos sistemáticos de laboratório, que o método é adequado à finalidade, isto é, suas características de desempenho são capazes de produzir resultados correspondentes às necessidades do problema analítico.

A Validação deve abranger os parâmetros de:

- a) Seletividade e especificidade;
- b) Faixa de medição;
- c) Calibração e rastreabilidade;
- d) Tendência;
- e) Limite de detecção/ Limite de quantificação;
- f) Robustez, e
- g) Precisão.

Há, ainda, a Validação Parcial, que “deve avaliar, pelo menos, os parâmetros de precisão, exatidão e seletividade.” (ANVISA, 2017, p. 5).

2.5 O resíduo de Cd

A procedência do Cd metálico são os minérios de Zinco (Zn), onde é encontrado em traços e extraído como um subproduto (LEE, 1999, p. 426). Locais próximos a fundições são, comumente, contaminados com altos níveis do metal (Cd).

Os principais usos do Cd incluem a proteção contra a corrosão do aço, as baterias Ni/Cd (nicad) e como um importante pigmento na indústria de tintas (LEE, 1999, p. 427).

Segundo Baird e Cann (2011, p. 714), a incineração de resíduos de materiais que contenham Cd, como baterias nicad e plásticos que contenham Cd como pigmento ou estabilizador, corresponde a significativas adições do metal no ambiente.

As principais formas de propagação de Cd são o ar e a água. Como afirmam Baird e Cann (2011, p. 686): “Embora pensemos em metais pesados como poluentes da água, eles são, na maioria das vezes, transportados de um lugar para outro via atmosfera, ou como gases ou como espécies adsorvidas ou absorvidas sobre material particulado em suspensão.”. Essa última alegação aplica-se às plantas, ao solo e alimentos, que recebem o Cd e este, invariavelmente, chega ao ser humano e animais, bioacumulando-se.

Um exemplo da distribuição desse poluente em um sistema aquático pode ser ilustrado pela sua especiação dependente da salinidade. Assume-se uma relação linear entre salinidade e concentração de Cl^- . Segundo vanLoon e Duffy (2011, p. 233, tradução nossa), “o Cd presente em um estuário mostra um aumento na tendência de ser complexado com o cloreto quanto mais se direciona para maiores salinidades.”. Ou seja, quanto menor a salinidade local, maiores as chances do Cd^{2+} estar disponível no ecossistema.

No Brasil, a Resolução CONAMA 430/2011 estabelece o padrão de lançamento de Cd total em $0,2 \text{ mg L}^{-1}$. O VMP para lançamento de efluentes líquidos que contenham Cd é de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ e seu limite para saturação do solo é de $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$ do peso seco, segundo a Resolução COEMA 02/2017. Os empreendimentos que podem liberar Cd em seus respectivos efluentes são mostrados na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2 - Cd como parâmetro de análise específico por empreendimento

| Indústria/ Setor/ Produto |
|---|
| Indústria têxtil |
| Confecção c/tingimento e/ou lavagem industrial de jeans |
| Indústria de beneficiamento de couros e peles |
| Indústria metalúrgica, indústria mecânica com tratamento de superfície, fabricação de automóveis, caminhonete e utilitários |
| Fabricação de embalagens metálicas |
| Fabricação de componentes eletrônicos |
| Fabricação de semi-jóias |
| Agrotóxicos e inseticidas |
| Refinaria e indústria de beneficiamento de petróleo |
| Indústrias de tintas e corantes |

Fonte: Resolução COEMA 02/2017

O resíduo dos Testes NitraVer® 5 é composto pela solução contendo o Cd^{2+} que foi oxidado pelo NO_3^- da amostra, além de uma parte do metal que não reagiu e precipita na solução. Esse depósito de Cd pode ser percebido na base das cubetas com o reagente na Figura 2.

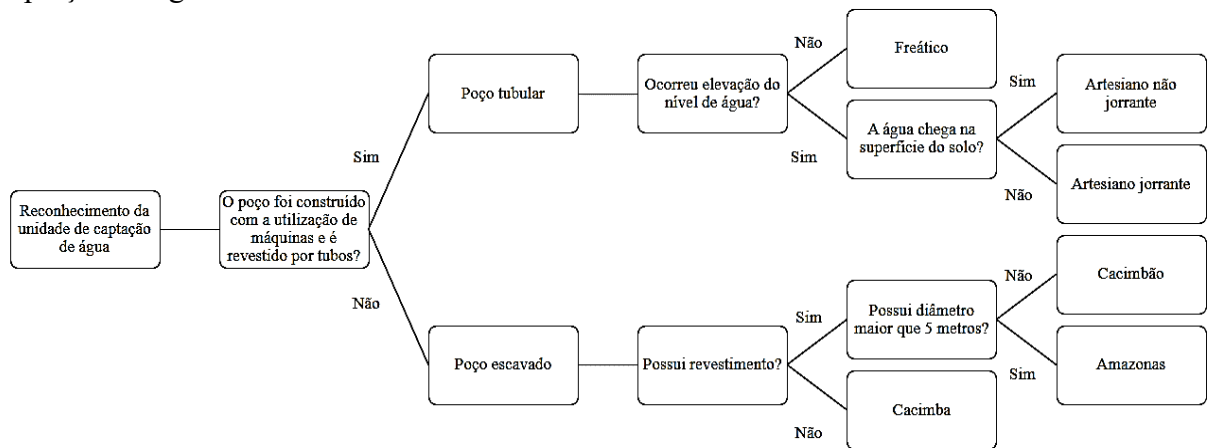
A Hach (2014, p. 7) recomenda o descarte das soluções que envolvem seus testes de acordo com as normas locais, estaduais e federais de regulamentação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras de águas subterrâneas (poços)

Foram utilizadas amostras de dois poços distintos localizados na Região Metropolitana de Fortaleza. O poço 1 está localizado na cidade de Caucaia sendo classificado como um “cacimba”, assim como o poço 2 em Messejana. As classificações foram feitas segundo a Figura 5. Ambos estão inseridos em áreas particulares. O poço 2 já possui histórico prévio de altos teores de NO_3^- .

Figura 5 – Fluxograma orientador para reconhecimento e classificação da unidade de captação de água subterrânea



Fonte: Vasconcelos (2017)

As amostras foram coletadas em 2 frascos de vidro borossilicato de 250 mL (Figura 6) para cada poço e armazenadas em isopor para transporte até o laboratório. Os frascos foram previamente descontaminados com HCl 10%. Segundo Pires, Souza e Ligo (2006, p. 106), para evitar alterações na concentração de NO_3^- recomenda-se fazer a análise em até 2 dias após a amostragem. As análises foram realizadas no dia posterior à coleta.

Figura 6 - Frascos usados na amostragem dos poços



Fonte: Elaborado pela autora

3.2 Quantificação de N-NO_3^- e N-NO_2^- nas amostras aplicando o Método A

As amostras dos poços P1 e P2 foram quantificadas quanto ao teor de N-NO_3^- e N-NO_2^- pelos Testes NitraVer® 5 e NitriVer® 3, respectivamente.

As amostras foram diretamente transferidas para cubetas de 25,0 mL. Utilizou-se pipeta volumétrica de 25,0 mL para transferir todos os volumes. Foram feitas 6 replicatas e 1 branco (usando água ultrapura) para cada poço.

Para a análise de N-NO_3^- , selecionou-se, no espectrofotômetro (DR 5000, Figura 7 – (a)), o programa 353 (N NITRATO MR PP, Figura 7 – (b)). Adicionou-se 1 sachê do Teste NitraVer® 5 para cada replicata. Obedeceu-se o “tempo de agitação” necessário de 1 minuto e em seguida o “tempo de reação” de 5 minutos (o programa possui um cronômetro para cada tempo determinado). Após isso, foi feita a leitura de concentração de N-NO_3^- .

Como a amostra P2 excedeu a “faixa de medição” do instrumento, foi feita a diluição usando 1,0 mL da amostra e aferindo-se com água ultrapura em balão

Figura 7 – (a) DR 5000, (b) Tela do programa 353



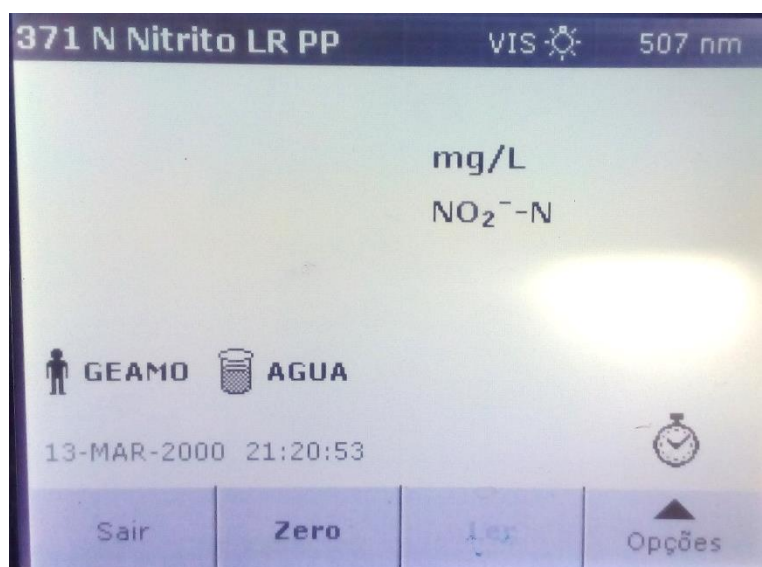
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 8 – (a) Amostra P1 em “tempo de reação”,
(b) Amostra P2 em “tempo de agitação”

Fonte: Elaborado pela autora

Para a análise de N-NO_2^- , selecionou-se, no espectrofotômetro, o programa 371 (N NITRITO LR PP, Figura 9). Adicionou-se 1 sachê do Teste NitriVer® 3 para cada replicata. Fez-se a agitação e obedeceu-se o “tempo de reação” de 20 minutos (Figura 10). Após isso, foi feita a leitura de concentração de N-NO_2^- .

Figura 9 – Tela do programa 371 para NO_2^-



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 10 – Amostra P2 em “tempo de reação”



Fonte: Elaborado pela autora

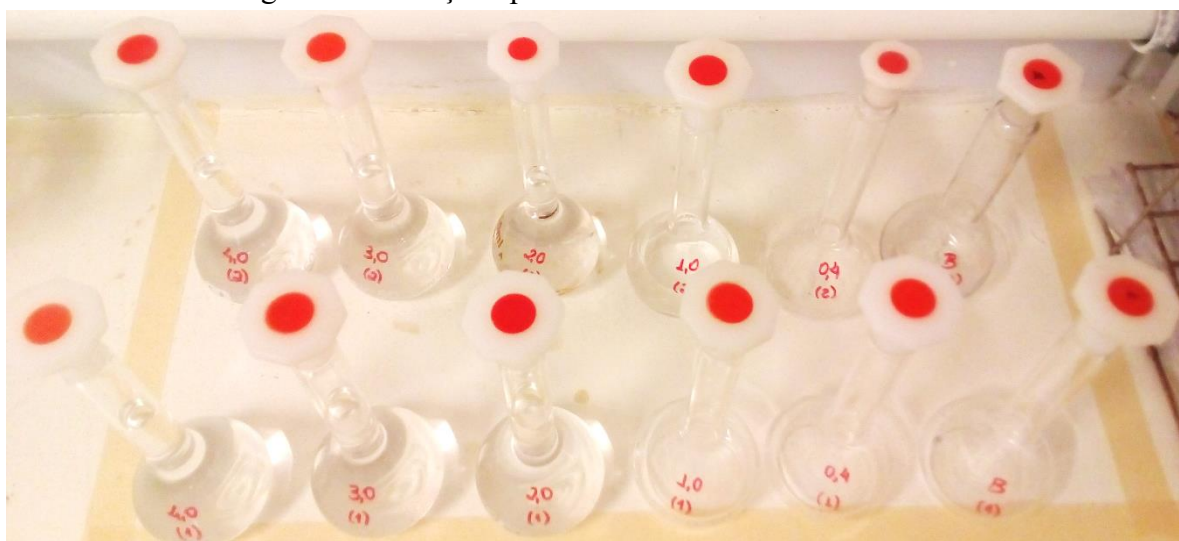
3.3 Curva de Calibração de NO_3^- usando o Método B

As análises envolvendo a Coluna foram produzidas no Laboratório de Métodos

de Análises (LABMA) e no Laboratório de Química Ambiental (LAQA) da UFC, uma vez que o Laboratório Físico-Químico da SEMACE não dispõe do sistema da Coluna Redutora de Cd.

Preparou-se 100,0 mL de uma solução 5 mg L⁻¹ de N-NO₃⁻ a partir da diluição de uma solução-estoque de 499,99 mg L⁻¹ de N-NO₃⁻ previamente pronta no LABMA. Foram preparadas as soluções-padrão 0,04; 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 mg L⁻¹ de N-NO₃⁻, em triplicata, através da diluição dos volumes de 0,4; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mL da solução 5,0 mg L⁻¹ de N-NO₃⁻ em balões volumétricos de 50,0 mL (Figura 11). O volume foi aferido para 50,0 mL com uma solução de NH₄Cl-EDTA concentrada. Os brancos de cada curva foram feitos com 10,0 mL de água Milli-Q®, aferidos para 50,0 mL com a solução NH₄Cl-EDTA concentrada. Todos os volumes foram transferidos por uma bureta de 10,0 mL.

Figura 11 - Soluções-padrão de N-NO₃⁻ das curvas 1 e 2



Fonte: Elaborado pela autora

Antes de levar as soluções-padrão para redução na coluna (Figura 12), esta precisa ser ativada. A ativação foi realizada pela passagem de aproximadamente 50,0 mL de uma solução 5,0 mg L⁻¹ de N-NO₃⁻, preparada através da diluição de 1,0 mL de uma solução-padrão 500,0 mg L⁻¹ de N-NO₃⁻ em balão volumétrico de 100,0 mL e aferida com a solução de NH₄Cl-EDTA concentrada. Em todos os experimentos procurou-se estabelecer uma vazão de cerca de 10,0 mL por minuto. A eficiência de redução da coluna foi maior que 90,0 %. Após a ativação, foi feita a lavagem com aproximadamente 100,0 mL da

solução de NH_4Cl -EDTA diluída.

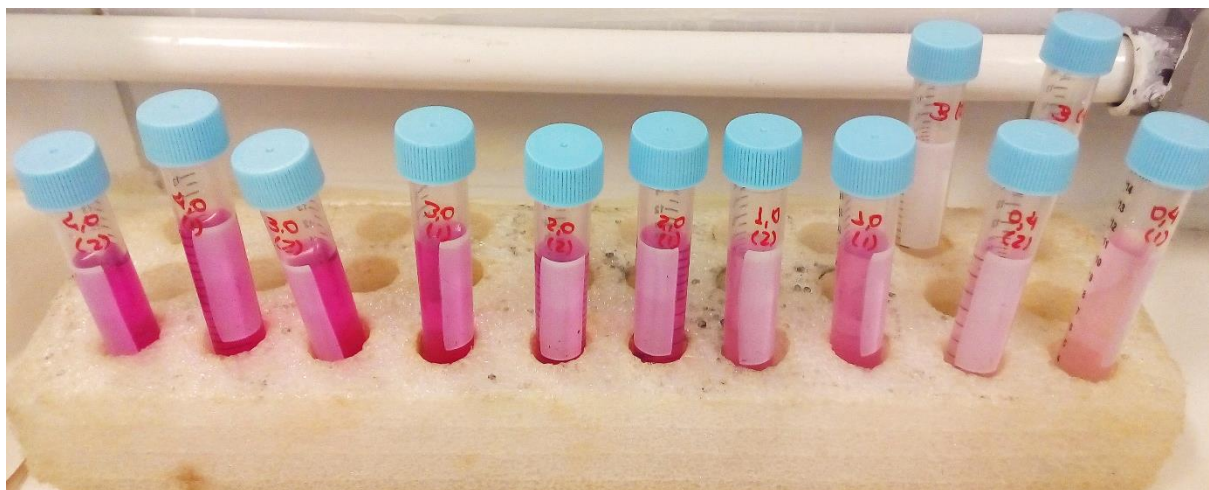
Figura 12 – Coluna Redutora de Cd do LAQA



Fonte: Elaborado pela autora

Os padrões foram passados pela coluna após a lavagem, seguindo a ordem da menor para a maior concentração. Recolheu-se os últimos 10,0 mL da solução reduzida e em seguida adicionou-se 0,4 mL do reagente de cor:

Figura 13 – Desenvolvimento de cor



Fonte: Elaborado pela autora

Após um tempo maior que 10 minutos e menor que 2 horas após a redução, as

absorbâncias foram medidas em 543,0 nm, em cubeta de 1,0 cm, contra o branco (água Milli-Q®). Utilizou-se o espectrofotômetro Cary 60 UV-Vis da Agilent Technologies (Figura 14):

Figura 14 – Espectrofotômetro Cary 60 UV-Vis



Fonte: Elaborado pela autora

3.4 Quantificação de N-NO_3^- e N-NO_2^- nas amostras aplicando o Método B

As amostras dos poços P1 e P2 foram quantificadas quanto ao teor de $\text{N-NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ e N-NO_2^- pelo Método da Coluna Redutora de Cd.

As amostras não apresentavam turbidez aparente, então não foi necessário sua filtragem. Transferiu-se 10,0 mL de cada amostra para balão volumétrico de 50,0 mL (usando bureta de 10,0 mL) e aferiu-se para 50,0 mL com a solução de $\text{NH}_4\text{Cl-EDTA}$ concentrada. Os brancos de cada amostra foram feitos com 10,0 mL de água Milli-Q®, aferidos para 50,0 mL com solução $\text{NH}_4\text{Cl-EDTA}$ concentrada. Foram preparadas 5 replicatas para cada poço. Antes da passagem das amostras foi feita a ativação e lavagem da coluna. Após a redução das amostras, adicionou-se o reagente de cor e mediram-se as absorbâncias em 543,0 nm, em cubeta de 1,0 cm, contra o branco.

Uma vez que as absorbâncias das amostras excederam o último ponto da curva de calibração (0,8), foi necessário diluí-las e refazer as análises. Foram feitas mais 5 replicatas para cada poço. Para P1 usou-se 1,0 da amostra, que foi diluída em 10,0 mL de água Milli-Q®, e então aferiu-se em 50,0 mL com solução de $\text{NH}_4\text{Cl-EDTA}$ concentrada. Para P2 foi usado apenas 0,2 mL da amostra e foi repetido o procedimento. Foram preparados novos brancos.

3.5 Quantificação do Cd produzido por cada método

O Cd presente em um sachê do Teste NitraVer® 5 e os resíduos da Coluna Redutora de Cd foram enviados para análise no Laboratório de Estudos em Química Aplicada (LEQA). Para a determinação utilizou-se da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), usando o equipamento 4300 DV (Perkin Elmer). Os parâmetros utilizados para execução da análise estão listados na Tabela 3:

Tabela 3 – Condições Operacionais do ICP-OES (configuração axial)

| Condições operacionais ICP-OES | Amostra Cd |
|---|---------------|
| Câmara de Nebulização | Duplo-passo |
| Nebulizador | Fluxo cruzado |
| Injetor de Alumina (mm I.D) | 2.4 |
| Gerador de Rádio Frequência (MHz) | 40 |
| Potência de Rádio Frequência (W) | 1100 |
| Fluxo plasma de Argônio (L min ⁻¹) | 15 |
| Fluxo nebulização Argônio (L min ⁻¹) | 0.8 |
| Fluxo gás auxiliar Argônio (L min ⁻¹) | 0.5 |
| Taxa de aspiração da amostra (L min ⁻¹) | 1.4 |
| Comprimento de onda | 228,802 |

Fonte: LEQA

A amostra sólida (sachê) foi diluída em 5,0 mL. Os resíduos da Coluna foram os eliminados durante a passagem dos pontos da curva de calibração. Recolheu-se 50,0 mL de cada etapa: lavagem, branco e concentração 0,04 mg L⁻¹ de NO₃⁻.

Precipitou-se o Cd (Equação 3) presente em um sachê diluído com NaOH 2,0 mol L⁻¹ até pH 10, em seguida fez-se sua filtração e o sobrenadante foi enviado para análise do teor remanescente de Cd através da técnica de Absorção Atômica com Chama usando o equipamento Varian AA240FS do Laboratório de Análises de Água (LANAGUA), com lâmpadas de catodo oco e detecção no comprimento de onda 288,8 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Aplicação do Método A nas amostras de poços

Os resultados das concentrações de N-NO_3^- , N-NO_2^- e $\text{N-NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ obtidas pelo Método A são mostrados na Tabela 3 a seguir:

Tabela 4 – Concentrações médias obtidas pelo Método A

| Amostra | N-NO_3^- (mg L ⁻¹) | N-NO_2^- (mg L ⁻¹) | $\text{N-NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ (mg L ⁻¹) |
|---------|---|---|---|
| P1 | 10,5667±0,5574 | 0,0043±0,0005 | 10,5710±0,5575 |
| P2 | 55,5000±4,1079 | 0,0102±0,0059 | 55,5090±4,1050 |

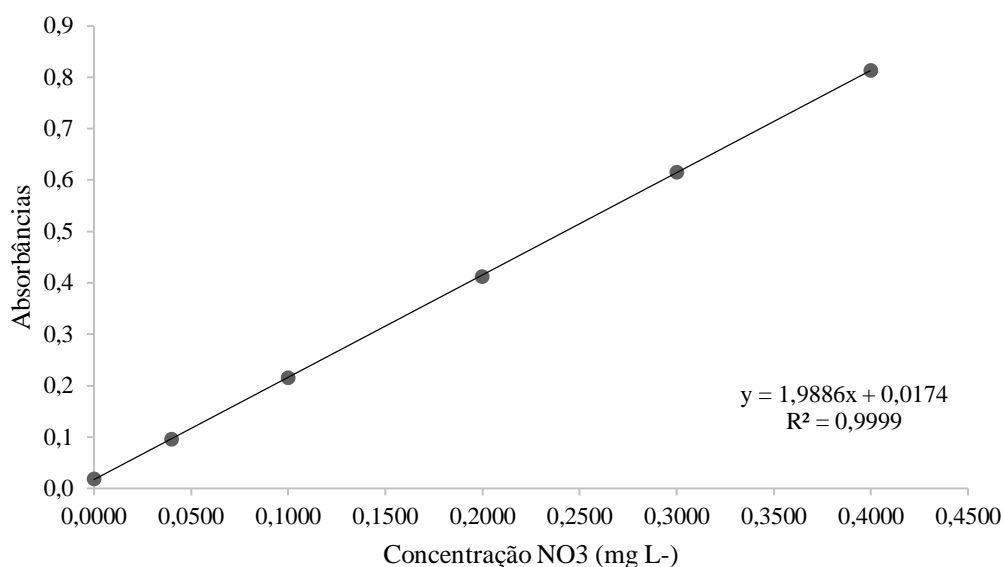
Fonte: Elaborado pela autora

A amostra P1 (Caucaia) mostrou uma concentração de NO_3^- 5 vezes menor que a amostra P2 (Messejana) no período estudado. Ambos os poços estavam acima do VMP (10,0 mg L⁻¹) para N-NO_3^- segundo a Resolução 396/08 para águas subterrâneas. Os resultados de N-NO_2^- , no entanto, encontravam-se dentro do VMP (1,0 mg L⁻¹).

A amostra P2 foi submetida a um fator de diluição de 25 para ajustar-se à faixa de trabalho da curva de calibração do Método (0.1 a 10.0 mg L⁻¹ de N-NO_3^- em espectrofotômetros)

4.2 Aplicação do Método B nas amostras de poços

Os resultados das absorvâncias medidas para as amostras foram inseridos na curva de analítica de N-NO_3^- final, obtida através da média de 3 curvas:

Gráfico 1 – Curva de Calibração de N-NO₃⁻

Fonte: Elaborado pela autora

A curva fornece respostas diretamente proporcionais à concentração do analito, indicando forte correlação entre as variáveis em estudo ($r = 0,9999$). Os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) foram calculados, segundo a ANVISA, a partir do desvio padrão do intercepto com o eixo Y (Concentração de NO₃⁻) das 3 curvas de calibração construídas. Os limites de detecção e quantificação obtidos são mostrados na Tabela 5:

Tabela 5 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidos

| Curva analítica | LD (mg L ⁻¹) | LQ (mg L ⁻¹) |
|--|--------------------------|--------------------------|
| C = 5 (0,5028 NO ₃ ⁻ - 0,0088) | 0,0133 | 0,0403 |

Fonte: Elaborado pela autora

Os resultados das concentrações de N-NO₃⁻+NO₂⁻ obtidas pelo Método B são mostrados na Tabela 6 a seguir:

Tabela 6 – Concentrações médias obtidas pelo Método B

| Amostra | N-NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹) |
|---------|--|
| P1 | 16,1534±0,3468 |
| P2 | 48,6205±2,5239 |

Fonte: Elaborado pela autora

Ao serem analisadas segundo o Método B, para ajustarem-se à faixa de absorvâncias da curva preparada, a amostra P1 foi submetida a um fator de diluição de 50, enquanto P2 a um fator de 250. A comparação entre os resultados de ambos os métodos é mostrada na Tabela 7 a seguir:

Tabela 7 – Concentrações médias (mg L⁻¹) obtidas pelos Métodos A e B

| | N-NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻ Método A | N-NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻ Método B | Desvio padrão |
|----------------|---|---|---------------|
| Poço P1 | 10,5710 | 16,1534 | 3,9474 |
| Poço P2 | 55,5090 | 48,6205 | 4,8709 |

Fonte: Elaborado pela autora

4.3 Volume de resíduos gerados por método

A soma dos volumes médios de resíduos gerados para ambas análises de NO₃⁻ e NO₂⁻ são mostradas na Tabela 8, a seguir:

Tabela 8 – Volume de resíduos gerados por amostra (mL)

| Método A | Método B |
|----------|----------|
| 75,0 | 400,0 |

Fonte: Elaborado pela autora

No caso do Método A, é necessário um volume de 25,0 mL de amostra para cada Teste. Os volumes são medidos no menisco da própria cubeta. Para NO₃⁻, o teste é adicionado tanto na amostra como no branco (água ultra-pura). Essa última medida é usada para “zerar” o equipamento. Assim, são gerados 50,0 mL de resíduo do Teste NitraVer® 5 para uma amostra. Para NO₂⁻, o teste é adicionado na amostra, sendo que o branco é a própria amostra sem reagente. Assim, é gerado apenas 25,0 mL de resíduo do

Teste NitriVer® 3.

No caso da Método B, a Coluna de Cd gera resíduos em diferentes etapas da análise, como pode ser visto na Tabela 9:

Tabela 9 – Volume de resíduos gerados por etapa pela Coluna de Cd

| Etapa | Volume de resíduo (mL) |
|-----------------------------|-------------------------------|
| Ativação da coluna | 50,0 |
| 1ª Lavagem da coluna | 100,0 |
| Passagem da amostra | 50,0 |
| 2ª Lavagem da coluna | 20,0 |
| Total | 220,0 |

Fonte: Elaborado pela autora

A ativação requer a passagem de 50,0 mL da solução 5,0 mg L⁻¹ de N-NO₃⁻ sempre que a coluna for utilizada, antes da passagem da amostra. Em seguida deve ser feita uma lavagem eficaz da mesma com cerca de 100,0 mL da solução de NH₄Cl-EDTA diluída, de forma a não haver NO₃⁻ residual que ocasione valores maiores que os reais para a amostra subsequente. Uma segunda lavagem (final) com mais 20,0 mL de solução de NH₄Cl-EDTA diluída é requerida para remover a amostra, os interferentes e possíveis sujidades vindas com a mesma. Além de disso, a coluna é mantida com solução de NH₄Cl-EDTA ao final da análise para evitar a secagem da mesma, pelo contato dos grãos de Cd com o ar. Desse modo, a Coluna gera aproximadamente 220,0 mL de resíduos. No caso da análise de um número maior de amostras, os volumes das etapas de Ativação, 1ª Lavagem e 2ª Lavagem são constantes e apenas o número de amostras contribui para o aumento da geração de resíduos.

O Método B gera um volume 3 vezes maior de resíduos que o Método A dentro das circunstâncias estudadas. Além disso, há grande dispêndio de água (destilada ou de alta pureza) necessária ao preparo de todas as soluções envolvidas nesse Método

4.4 Tempo aproximado de análise para cada método

Os tempos médios necessários nas etapas de análise do Método A são mostrados na Tabela 10 a seguir:

Tabela 10 – Tempo de análise por etapa para o Método A

| Etapa | Tempo (min.) |
|--------------------------------------|---------------------|
| Tempo de agitação NitraVer® 5 | 1,0 |
| Tempo de reação NitraVer® 5 | 5,0 |
| Tempo de reação NitriVer® 3 | 20,0 |
| Total | 26,0 |

Fonte: Elaborado pela autora

O tempo de 1,0 minuto de agitação solicitado pela Hach para o Teste NitraVer® 5 é usado para homogeneizar o reagente com a amostra com o auxílio de uma espécie de rolha. O tempo e a técnica de agitação têm influência sobre a reação, e, conseqüentemente, sobre os resultados. Assim, diferentes operadores podem obter diferentes valores de resposta. Há também o fato da dissolução incompleta do reagente, que, segundo Hach (2014, p. 2), não afeta os resultados. Este depósito constitui-se do metal Cd não oxidado. O “tempo de reação” propriamente dito admitido pelo Método, é de 5,0 minutos imediatamente após o “tempo de agitação”. Nesse tempo, ocorre o desenvolvimento da cor (âmbar), proporcional à concentração de N-NO_3^- presente na amostra.

Para o Teste NitriVer® 3, a Hach não sugere o “tempo de agitação”, apenas o movimento de “balançar” a cubeta após a adição do reagente. Este, visivelmente apresenta maior solubilidade que o teste para NO_3^- . O “tempo de reação” necessário é de 20,0 minutos, em que, assim como para NitraVer® 5, a amostra desenvolve cor, porém, neste caso, em local não exposto à luz direta.

Os tempos aproximados necessários nas etapas de análise do Método B são mostrados na Tabela 6 admitindo-se uma vazão média de 10 mL/min e um tempo de reação posterior de 10 min para a leitura do resultado de NO_2^- (pode ocorrer entre 10 min

e 2h após a redução).

Tabela 11 – Tempo de análise por etapa para o Método B

| Etapa | Tempo médio (min.) |
|---|---------------------------|
| Ativação da coluna | 5,0 |
| 1ª Lavagem da coluna | 10,0 |
| Passagem da amostra | 5,0 |
| 2ª Lavagem da coluna | 2,0 |
| Tempo de reação NO₂⁻ | 10,0 |
| Total | 32,0 |

Fonte: Elaborado pela autora

Quando da análise de um maior número de amostras, as etapas de Ativação, 1ª Lavagem e 2ª Lavagem são constantes (assim como para a geração de resíduos), e apenas o número de amostras contribui com o aumento do tempo total de análise. Sendo assim, para o Método B é compensador a passagem de um grande número de amostras, uma vez que o tempo total não vai variar tanto após a realização das etapas básicas.

Quanto ao fator tempo, o Método A adequa-se para um número reduzido de amostras, visto que está sujeito a tempos pré-estabelecidos. O que ocorre é o fracionamento da análise quando há grande demanda pelos Testes. O Método B exige um tempo maior em virtude das etapas com a coluna, entretanto, é favorável quando existe um grande número de análises de NO₃⁻ e NO₂⁻.

4.5 Custos do Cd em cada método

Os custos dos reagentes que envolvem o agente redutor foram verificados. Para o Método A, o reagente NitraVer® 5, da Hach, é adquirido em embalagens com 100 unidades de sachês ao valor consultado de R\$ 644,20. Como é necessário um sachê por amostra, são feitas 100 análises de N-NO₃⁻ com o conteúdo de uma embalagem. O reagente NitraVer® 3, do mesmo fabricante, é obtido da mesma forma ao valor de R\$ 589,55. Também são realizadas 100 análises de N-NO₂⁻ com uma embalagem. Assim,

para resultados de $N-NO_3^- + NO_2^-$, uma amostra possui um custo de R\$ 12,34 apenas em reagentes. Considerando a entrada de uma amostra para cada legislação que requisite ambas as análises (5) por dia, há um custo de cerca de R\$ 61,69/dia.

No Método B, uma embalagem comercial de 100 g de Cd em grânulos (partículas de 100 mesh) pode ser obtida a R\$ 593,00. Após empacotado o material em 18,5 cm da coluna, este possui longa duração sob os cuidados anteriormente mencionados e feita sua regeneração através da cuperização.

4.6 Teor de Cd dos resíduos

Os resultados da quantificação do Cd liberado para NitraVer® 5 (sachê) e dos pontos lavagem, branco e concentração 0,04 mg L⁻¹ de NO₃⁻ (0,04) passados na Coluna, são mostrados na Tabela 12 a seguir:

Tabela 12 – Resultados da análise por ICP dos resíduos

| Amostra | Linha de Emissão | Concentração Cd (mg L ⁻¹) |
|---------|------------------|---------------------------------------|
| Sachê | | 267,90 |
| Lavagem | 228,802 | 42,25 |
| Branco | | 43,74 |
| 0,04 | | 43,60 |

Fonte: Elaborado pela autora

A concentração de Cd no resíduo do Teste NitraVer® 5 (267,90 mg L⁻¹) corresponde a 1,34 mg/sachê. Enquanto a coluna libera uma concentração média de 43,20 mg L⁻¹ por etapa. Ambos os métodos geram o resíduo em teores muito acima do padrão estabelecido pela Resolução CONAMA 430/2011 para lançamento de efluentes (0,2 mg L⁻¹ de Cd total). A precipitação de Cd(OH)₂ (Equação 3) em um sachê diluído em 100 mL de água, seguida da análise do sobrenadante por Absorção Atômica com Chama reduziu o teor de Cd a 1,98 mg L⁻¹, cerca de 130 vezes menor que a concentração inicial.

5 CONCLUSÃO

A associação entre os métodos apontou que a quantificação de $\text{N-NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ nas amostras de poços difere com um desvio padrão médio de 4,41% nas condições realizadas. A amostra do poço P2 (Messejana) apontou um teor 5 vezes maior de N-NO_3^- que o poço P1 (Caucaia), segundo o Método A, ainda que ambos os resultados estivessem acima do VMP pela Resolução CONAMA 396/08. Acredita-se que vazamentos dos sistemas sépticos tenham influência sobre esses resultados, principalmente no caso de P2. O Método da Coluna Redutora obteve um LD de $0,0133 \text{ mg L}^{-1}$ e um LQ de $0,0403 \text{ mg L}^{-1}$.

Em relação ao volume de resíduos gerados pelos métodos, o Método B gera em média 220 mL, enquanto o Método A cerca de 75 mL por amostra. O conteúdo de Cd nesses resíduos apresentou valores acima do permitido pela Resolução CONAMA 430/2011: $267,90 \text{ mg L}^{-1}$ para cada Teste do Método A e $43,20 \text{ mg L}^{-1}$ para cada etapa de trabalho no Método B. Quanto ao fator tempo, o Método A adequa-se a um número reduzido de amostras visto que está sujeito a tempos pré-estabelecidos, sendo que o tempo e a técnica de agitação afetam seus resultados. O Método B exige um tempo maior em virtude das etapas com a Coluna, entretanto, é favorável quando existe um grande número de análises de NO_3^- e NO_2^- . Quanto aos custos com o reagente Cd, o Método A gasta em média R\$ 12,34 em reagentes por amostra para análise de $\text{N-NO}_3^- + \text{NO}_2^-$, enquanto no Método B este reagente (Cd) é permanente, sendo necessário sua restauração periódica por cuperização.

REFERÊNCIAS

- ANVISA. RDC N° 166, de 24 de julho de 2017. **Ministério da Saúde (MS) - Agência Nacional de Vigilância Sanitária.**, p. 22, 2017.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater, 22nd ed.** [s.l: s.n.].
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental.** 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- COLMAN, B. P. Understanding and eliminating iron interference in colorimetric nitrate and nitrite analysis. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 165, n. 1–4, p. 633–641, 2010.
- DEUTSCHE WELLE. **Contaminação por nitrato deve encarecer água na Alemanha.** Disponível em: <<http://www.dw.com/pt-br/contaminação-por-nitrato-deve-encarecer-água-na-alemanha/a-39999044>>. Acesso em: 16 maio. 2018.
- HACH. **Nitrate, MR.** [s.l: s.n.].
- HACH. **Nitrite.** [s.l: s.n.].
- HEXIS. **Produto.** Disponível em: <<http://www.hexis.com.br/produto/nitrato-reagente-nitraver-5-pp-25ml-1000un>>. Acesso em: 11 maio. 2018.
- LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. **Editora Edgard Blucher**, v. 5. ed., n. São Paulo, p. 202–266, 1999.
- PIRES, A. M. M.; SOUZA, M. D. DE; LIGO, M. A. V. Amostragem de água para análise de nitrato e metais pesados. In: **Manual de Procedimentos de Coleta de Amostras em Áreas Agrícolas para Análise da Qualidade Ambiental: Solo, Água e Sedimentos.** 1. ed. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2006. p. 103–108.
- POHLING, R. **Reações químicas na análise de água.** Fortaleza: Arte Visual Gráfica e Editora Ltda - ME, 2009.
- PYE, V. I.; KELLEY, J. The Extent of Groundwater Contamination in the United States. In: **Groundwater Contamination.** Washington, D.C: National Academy Press, 1984. p. 23–36.
- SANITÁRIA, A. N. DE V. **Guia para Qualidade em Química Analítica: Uma Assistência à Habilitação.** 1. ed. Brasília: ANVISA, 2004.
- SEMACE. **Histórico.** Disponível em: <<http://www.semace.ce.gov.br/institucional/a-semace-2/historico/>>. Acesso em: 10 maio. 2018a.
- SEMACE. **Identidade.** Disponível em: <

semace-2/identidade/>. Acesso em: 10 maio. 2018b.

SEMACE. **O que é a Gerência de Análise e Monitoramento – Geamo**. Disponível em: <<http://www.semace.ce.gov.br/licenciamento-ambiental/monitoramento/o-que-e-o-nuam/>>. Acesso em: 11 maio. 2018c.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. **Environmental Chemistry: a Global Perspective**. Third ed. New York: Oxford University Press, 2011.

VASCONCELOS, M. B. O que são poços? um panorama das terminologias utilizadas para captações de águas subterrâneas. **Águas Subterrâneas**, v. 31, n. 2, p. 44, 2017.

WAKIDA, F. T.; LERNER, D. N. **Non-agricultural sources of groundwater nitrate: A review and case study** *Water Research*, 2005.

ANEXO A – LAUDO DA ANÁLISE DE CÁDMIO POR ICP-OES



Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Departamento de Química Analítica e Físico-Química

LEQA - Laboratório de Estudos em Química Aplicada

Bloco 939, Campus do Pici - CEP 60455 970

Fone 85 3366 9959

E-MAIL – wladianamatos@ufc.br; gslopes@ufc.br



Fortaleza, 16 de Maio de 2018

Prezados Senhores,

Segue tabela contendo resultados das análises de amostras de solicitadas por V.S^{as}.

Tabela 1. Resultados apresentados em mg L⁻¹ para a amostra Cd-Sachê; Tainá 04; Tainá L; Tainá B

| Amostra | Elemento | Linha de Emissão | Concentração |
|----------|----------|------------------|--------------|
| Cd-Sachê | Cd | 228,802 | 267,9* |
| Tainá 04 | | | 43,60 |
| Tainá L | | | 42,25 |
| Tainá B | | | 43,74 |

Desde já agradecemos e nos colocamos à disposição para eventuais esclarecimentos.

- Um sachê inteiro diluído em 5 mL

Atenciosamente,
Wladiana Oliveira Matos

Gisele Simone Lopes