



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

EDVÂNIA CASTRO VIEIRA

**ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NA
DETERMINAÇÃO DE NITRATO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**

**FORTALEZA
2017**

EDVÂNIA CASTRO VIEIRA

**ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NA
DETERMINAÇÃO DE NITRATO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**

Monografia apresentada ao Curso de Química do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química.

Orientadora: Profª. Dra. Helena Becker

FORTALEZA

2017

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)

V714e Vieira, Edvânia Castro.
Estudo comparativo de métodos analíticos : utilizados na determinação de nitrato em águas subterrâneas / Edvânia Castro Vieira. – 2017.
32 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Helena Becker.
Coorientação: Prof. Rony Wanderson Coelho.

1. Determinação de nitrato. 2. águas subterrâneas. 3. Métodos analíticos. I. Título.

CDD 540

EDVÂNIA CASTRO VIEIRA

**ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NA
DETERMINAÇÃO DE NITRATO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**

Monografia apresentada ao Curso de Química do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof.^a. Dra. Helena Becker

Aprovada em: 07/07/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Helena Becker (UFC)

Prof.^a Me. Maria do Socorro Pinheiro da Silva (IFCE)

Bel. Rony Wanderson Coelho (Orientador Profissional)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria Castro Vieira e José Edvando Rodrigues Vieira, pela minha criação, educação dada e todo o esforço para que eu pudesse concluir minha graduação.

Ao meu companheiro e amigo, João Victor Lima Fernandes pela a compreensão, paciência e apoio para eu alcançar meus objetivos.

Aos meus amigos e companheiros de curso, pela a amizade e o apoio tornando essa jornada menos difícil.

À Prof.^a Dr.^a Helena Becker por me orientar no presente trabalho, por toda sua paciência e colaboração. Por sempre se disponibilizar a ajudar seus alunos, promovendo o conhecimento tecnológico e acadêmico nos projetos em que coordena.

RESUMO

Com a forte escassez dos recursos hídricos superficiais, a exploração dos recursos hídricos subterrâneos é crescente. Com isso, a ocorrência de contaminação destes mananciais é cada vez mais notável e preocupante, pois acarreta em sérios riscos à saúde de quem depende deste tipo de manancial para o consumo. Considerado como contaminante inorgânico mais frequente em águas subterrâneas, o íon nitrato devido a sua alta estabilidade, solubilidade e mobilidade em água é altamente recorrente em recursos hídricos subterrâneos e se encontra dentre os parâmetros de potabilidade de água dispostos pela a portaria do Ministério da Saúde MS N° 2914/2011 e da resolução CONAMA N° 396/2008. A determinação de nitrato em águas subterrâneas é dada com a utilização de inúmeras técnicas analíticas, sendo a espectrofotometria a mais utilizada. Tal técnica agrupa infados métodos analíticos como o método da coluna redutora de cádmio-cobre e o que utiliza o sal salicilato de sódio. Objetivou-se comparar tais métodos a fim de verificar a sensibilidade de cada método. Com a análise de uma pequena amostragem de água de poço, obtiveram-se resultados altamente discrepantes utilizando os métodos já citados. A discrepância observada é supostamente justificada pela a limitação de leitura do equipamento analítico utilizado, conferindo em dados errôneos na quantificação do analito na amostra. A partir do método de redução de coluna de cádmio, examinar amostras com teor de nitrato acima do valor máximo permitido disposto pela a portaria do Ministério da Saúde MS N° 2914/2011 e resolução CONAMA N° 396/2008, inviabilizando o consumo desta água, pois do contrário, apresenta riscos do desenvolvimento de doenças como o câncer e a metahemoglobinemia. A partir dos dados apresentados ainda pode-se concluir a maior sensibilidade do método preconizado pela a legislação brasileira para a determinação da qualidade de água, quando comparado ao método do salicilato de sódio.

Palavras-chave: Contaminação de nitrato, águas subterrâneas, métodos espectrofotométricos.

ABSTRACT

With the strong surface water resources shortage, the exploitation of underground water resources is increasing. With this, the occurrence of contamination of these Springs is increasingly noticeable and disturbing, because it brings in serious health risks who depends on this type of source for consumption. Considered as inorganic contaminant more common in groundwater, the nitrate ion due to your high stability, solubility and mobility in water is highly recurrent in groundwater resources and is one of the parameters of water potability prepared by the Ordinance of the Ministry of health MS N° 2914/2011 and CONAMA resolution N° 396/2008. Determination of nitrate in groundwater is given with the use of various analytical techniques, being the most used spectrophotometry. This technique adds number analytical methods as the method of reducing cadmium-copper column and what uses the salt sodium salicylate. Aimed to compare such methods to verify the sensitivity of each method. With the analysis of a small sample of well water, highly discrepant results were obtained using the methods already mentioned. The discrepancy observed is supposedly justified by the limitation of the analytical equipment, checking on erroneous data in the quantification of the analyte in the sample. From the method of reducing cadmium column, examine samples with nitrate content above the maximum value allowed by the order of the provisions of Ministry of health MS No. 2914/2011 and CONAMA resolution N° 396/2008, precludes the use of this water, because otherwise, risks of the development of diseases such as cancer and metahemoglobinemia. From the data presented may still conclude the greater sensitivity of the method advocated by the brazilian legislation for the determination of water quality, when compared to the sodium salicylate method.

Keywords: Nitrate contamination, groundwater, spectrophotometric methods.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
1.1	Abastecimento da água subterrânea.....	10
1.2	Regulamentação e monitoramento da qualidade de água.....	12
1.3	A contaminação de águas subterrâneas.....	13
1.4	A importância ambiental do nitrogênio.....	14
1.5	Riscos à saúde causados pelo o consumo de água contaminada por nitrato.....	16
1.6	METODOS ANALÍTICOS.....	18
2	OBJETIVOS.....	23
3	METODOLOGIA.....	24
3.1	Coleta das amostras.....	24
3.2	SMEWW 4500-NO3-E (Método de redução por cádmio-cobre).....	25
3.2.1	<i>Filtração</i>	25
3.2.2	<i>Condicionamento</i>	25
3.2.3	<i>Ativação e verificação de eficiência redutora da coluna</i>	25
3.2.4	<i>Leitura das amostras</i>	25
3.3	MÉTODO SALICILATO DE SÓDIO.....	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
5	CONCLUSÃO.....	30
6	REFERÊNCIAS.....	31

1. INTRODUÇÃO

Recurso natural limitado e indispensável para todas as formas de vida, a água é fundamental à manutenção dos ciclos biogeoquímicos, mantendo os ecossistemas em equilíbrio e a existência de vida no planeta Terra (CAPOBIANCO, 2007). Extremamente importante na indústria, agricultura, atividades domésticas e lazer, a água possui inúmeras formas de consumo.

O planeta Terra constitui ¾ de água, mas apesar da abundância deste bem de enorme valia para a sobrevivência, 97% da água do mundo é salgada e encontra-se nos oceanos. Logo, imprópria para consumo. Dos 3% de água doce, 2,2% constitui geleiras e são indisponíveis para o uso. Ainda dos 0,8% de água doce que se tem acesso facilmente, 97% encontra-se em aquíferos. Logo, o teor de água doce é mínimo quando comparado a sua totalidade. Evidenciando assim, a importância de seu uso consciente (BAIRD; CANN, 2011).

O uso não consciente de mananciais tem como exemplos mais comuns o desperdício de água potável, e o despejo de efluentes domésticos e industriais em corpos d'água, o que compromete severamente a garantia de qualidade, inviabilizando o seu consumo. Um recurso hídrico contaminado, com água de baixa qualidade, representa inúmeros danos a todos que dependem do mesmo, no ecossistema por inteiro. O monitoramento da qualidade da água utilizada no abastecimento é de extrema necessidade. Para a determinação de potabilidade de água é necessária à avaliação de inúmeros parâmetros estabelecidos pelo o Ministério da Saúde através da portaria MS Nº 2914/2011 e da resolução CONAMA Nº 396/2008.

Com o aumento de demanda de água para seus inúmeros fins, a escassez de mananciais superficiais é frequente. Assim, como ação de segurança hídrica de uma localidade, a extração de água subterrânea é cada vez mais comum. O uso de mananciais subterrâneos é vantajoso, pois costuma exigir menores custos para o tratamento e adequação à potabilidade.

O comprometimento da qualidade das águas subterrâneas se intensifica nas cidades densamente povoadas que fazem uso do sistema de saneamento in situ e são abastecidas, totais ou parcialmente, por águas subterrâneas captadas de aquíferos rasos, livres ou semi-confinados (CABRAL, 2006). No Brasil, a construção de poços como meio de captação e armazenagem de água potável é bastante comum a fim de suprir a

crescente demanda, o uso da água subterrânea é vantajoso, pois esta possui menor custo em comparação a águas superficiais.

Tradicionalmente considerada como fonte de água pura, a água subterrânea é filtrada através do solo, o que indica redução no teor de matéria orgânica natural e micro-organismos patogênicos em relação a águas superficiais. Porém, a contaminação do lençol freático se dá de inúmeras formas, tanto resultante de ação antrópica como de forma natural, como a lixiviação do solo.

O contaminante inorgânico de maior preocupação em águas subterrâneas é o íon nitrato (NO_3^-), devido à sua alta solubilidade em água e alta mobilidade no solo (ENSIE e SAMAD 2014; BARBOSA, 2005). A contaminação antrópica do solo pelo o íon nitrato se deve ao uso de fertilizantes nitrogenados, efluentes domésticos e industriais através de fossas sépticas clandestinas ou despejo direto de efluentes em lençóis freáticos.

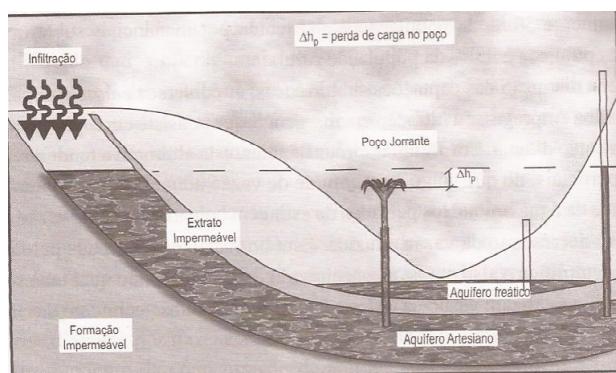
A ingestão de água ou vegetais com altas concentrações de nitrato induz o desenvolvimento da metahemoglobinemia, mais recorrente em recém-nascidos e em adultos com deficiência enzimática e, desenvolvimento de câncer estomacal devido à formação de nitrosaminas e nitrosamidas cancerígenas. Já o excesso de nitrato em corpos d'água leva a eutrofização, por ser um nutriente essencial para o crescimento de plantas, acarretando na diminuição de penetração de oxigênio ao ambiente subaquático e com isso, a mortandade de peixes e outros organismos. Ocorrendo assim uma alta deposição de matéria orgânica no fundo do corpo hídrico, provocando o assoreamento do mesmo (LOGANATHAN, 2013).

1.1. ABASTECIMENTO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Água subterrânea é toda a água que pode ser obtida abaixo da superfície do solo, responsável na manutenção da umidade do solo, do fluxo dos rios, lagos e córregos. As águas subterrâneas complementam uma fase do ciclo hidrológico, uma vez que constituem uma parcela da água precipitada. A água subterrânea é oriunda da infiltração da água pluvial no solo que, dependendo de sua litologia, é capaz de reter água formando corpos d'água classificados como lençóis freáticos e aquíferos. Durante a infiltração, uma parcela da água sob a ação da força de adesão ou de capilaridade fica retida nas regiões mais próximas da superfície do solo, constituindo a zona não saturada (ABAS, 2005).

Em uma maior profundidade localiza-se a zona saturada, onde as fissuras do solo estão completamente preenchidas e então a água se agrega e forma o aquífero (LIBÂNIO, 2010). A permanência desse reservatório se deve ao tipo litológico de onde está situado. Quando o solo é constituído por rochas porosas como o arenito, a água se acumula, entrando em contato com uma camada de argila ou rochas impermeáveis, tem-se o aquífero artesiano que se situa entre duas camadas impermeáveis, em uma profundidade maior que a do lençol d'água (BAIRD; CANN, 2011). O aquífero freático consiste no lençol d'água localizado acima do aquífero artesiano (LIBÂNIO, 2011). Portanto, de menor profundidade e consequentemente, de menor custo de escavação.

FIGURA 1. Desenho esquemático representando os tipos de aquíferos existentes.



FONTE: LIBÂNIO, 2011.

Devido às condições climáticas e longo período de seca, o Governo do Estado do Ceará vem investindo na construção de poços e cisternas afim de captação e armazenagem de água para o abastecimento, principalmente nas regiões interioranas que são mais passíveis a longos períodos de estiagem. Porém, apesar da escassez de água, a utilização de poços no abastecimento público é mínima quando comparado ao estado de São Paulo, por exemplo. Isso se deve a uma hidrogeologia desfavorável para uma maior exploração de poços profundos. Cerca de 80% da área do estado cearense é inviabilizada para a construção de poços devido à litologia cristalina. O embasamento cristalino apresenta, em princípio, baixo potencial de exploração, pois a condutividade hidráulica é pequena. Com isso, a utilização de cisternas é mais comum (BARROMEU, 2015).

Contudo, na região do Cariri, Fortaleza e Metropolitana é viável a alternativa. Porém, é muito comum observar altos índices de salubridade e ferro na água

extraída do lençol freático, exigindo um maior investimento para tratamento (BARROMEU, 2015).

No Ceará iniciou-se recentemente a construção de poços horizontais. Técnica normalmente empregada na extração de petróleo, vem sendo adaptada ao solo arenoso do estado, afim de extração de água subterrânea. Como uma das medidas aplicadas à segurança hídrica, a medida visa reduzir a transferência hídrica da Bacia do Jaguaribe para a cidade de Fortaleza e Região Metropolitana e garantir o abastecimento do município de São Gonçalo do Amarante e das indústrias do Complexo Industrial e Portuário do Pecém (CEARÁ, 2017). No município de Fortaleza são encontrados dois sistemas aquíferos: o Sedimentar (Dunas/Paleodunas, Barreiras e Aluviões), e o Meio Cristalino (RABELO; CAVALCANTE, 2007).

Não só aplicado à sobrevivência humana e agricultura, a exploração de águas subterrâneas é amplamente observada no âmbito industrial. Empresas em busca de redução de gastos, vêm usando poços particulares como abastecimento.

1.2. REGULAMENTAÇÃO E MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA.

Com a crescente demanda de extração de água subterrânea, vê-se a importância do monitoramento da qualidade da água obtida, a fim de caracterizar sua potabilidade. Todavia, o País não possui uma rede de monitoramento nacional de qualidade das águas. As águas subterrâneas, de acordo com a Constituição Federal de 1988, são de domínio estadual. Sendo assim, fica a cargo do Estado monitorar a qualidade de água (ANA, 2007).

Como normas regulamentadoras existentes: NBR-12.212 (Projeto de poço para captação de água subterrânea) e NBR-12.244 (Construção de poço para captação de água subterrânea) ambas da ABNT responsáveis pela a determinação de condições mínimas necessárias para a obtenção de um poço profundo.

Como regulamentadores dos parâmetros de qualidade de água, classificação da água, estão a Resolução normativa do CONAMA, portaria Nº 396/2008 que dispõe a classificação e diretrizes ambientais aplicadas propriamente a águas subterrâneas. Esta, dentre outras especificações, determina o VMP (Valor Máximo Permitido) de cada

parâmetro a ser analisado para a conclusão de potabilidade de água e a periodicidade em que o monitoramento deverá ser realizado.

A Portaria MS N.º 2914/2011 dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Também ressalta a responsabilidade dos órgãos de controle ambiental no que se refere ao monitoramento e ao controle das águas brutas de acordo com os mais diversos usos, incluindo o de fonte de abastecimento de água destinada ao consumo humano (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011).

Apesar da ampliação do uso de águas subterrâneas no abastecimento público e privado, ainda é precária a literatura obtida por estudos específicos sobre a contaminação de aquíferos brasileiros (COSTA; K.; S., 2016).

1.3. A CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Durante muito tempo acreditava-se que a água subterrânea estaria isenta de qualquer tipo de contaminação. Até os anos 80, a contaminação de lençóis freáticos não era visto como problema ambiental. Porém, há inúmeras fontes de contaminação e suas consequências, ainda mais severas que em corpos d'água superficiais, requerem maior investimento financeiro em sua solução.

BAIRD cita como fontes de contaminação de águas subterrâneas a disposição descontrolada de lixos orgânicos, alto índice de fossas sépticas em torno de poços, acarretando níveis acima do permitido para contaminantes como nitrato, fosfato e bactérias entre outros.

A ausência de rede de saneamento básico agrava a contaminação de aquíferos. Segundo o IBGE, em 2008, 34,8 milhões de pessoas não tinham o serviço de rede coletora de esgoto, o que significa que cerca de 18% da população brasileira. Na região Nordeste, cerca de 15,3 milhões de habitantes não tinham acesso ao uso de saneamento básico em suas residências. Evidenciando um maior risco de contaminação de lençóis freáticos, já que o despejo de esfluente era de forma inadequada e, muitas vezes lançados diretamente em aquíferos através de fossas negras.

O chorume produzido a partir da decomposição de lixo em aterros sanitários também representa fonte de contaminação de águas subterrâneas.

A profundidade e a hidrogeologia em que o poço é perfurado são fatores que contribuem para a contaminação do lençol freático. Poços artesianos tendem a serem menos susceptíveis às ações antrópicas devido a maior profundidade e águas de poços do cristalino possuem maior conteúdo salino que as de litologia sedimentar.

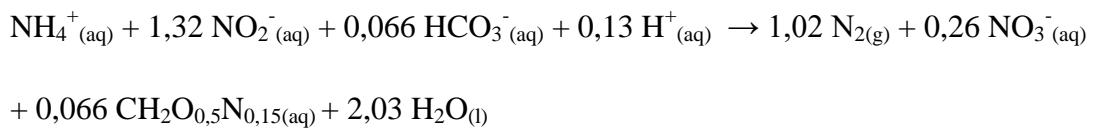
Como poluente de ocorrência mais frequente em águas subterrâneas tem-se o íon nitrato, devido a sua alta solubilidade em água e em ecossistemas aeróbios, é a forma mais estável de N inorgânico (ESTEVES, 2011).

Resende (2002) explica que, das diversas formas de nitrogênio presentes na natureza, a amônia e, em especial, o nitrato, podem ser causas da perda de qualidade da água, porém, a amônia tende a ser rapidamente convertida em íon amônio, que, por sua vez, é convertido em nitrato. Assim, o nitrato é a principal forma de nitrogênio associada à contaminação de água pelas atividades agropecuárias e industriais.

1.4. A IMPORTÂNCIA AMBIENTAL DO NITROGÊNIO.

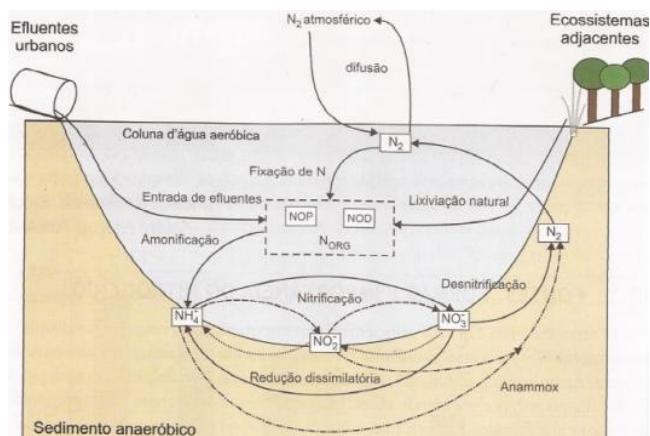
O Nitrogênio (N_2) é um dos elementos essenciais na natureza e o gás mais abundante da atmosfera (78%). Indispensável para os organismos por constituir o material genético e biomoléculas como proteínas e aminoácidos, o Nitrogênio assim como a água é fundamental para a vida terrestre. A molécula de N_2 é altamente estável e não reativa. Logo, o nitrogênio inicia o seu ciclo a partir da fixação biológica, que transformam N_2 a NH_3 , cujo processo ocorre devido o funcionamento da nitrogenase, enzima biológica presente em cianobactérias que reduz o N_2 em amônia. O nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) se subdivide em várias formas como em nitrato (NO_3^-), nitrogênio amoniacal (NH_3/ NH_4^+), nitrito (NO_2^-), óxido nitroso (N_2O) e N molecular. (ESTEVES, 2011). A conversão de N nestas formas se deve a processos biológicos denominados como, nitrificação (processo oxidativo), e os processos redutores são: amonificação, redução do nitrato e desnitrificação. Em ambientes anaeróbios, ocorre o processo denominado Anammox, abreviatura inglesa que significa Anaerobic Ammonium oxidation. A oxidação da amônia gera N_2 e nitrato, conforme a reação 1 (CORREA, M.M; SPERLING, M.V., SILVA, E.C., 2010). Tais etapas constituem o ciclo biogeoquímico do nitrogênio, representado na figura 2.

REAÇÃO I. REAÇÃO OXIDATIVA POR BACTÉRIAS ANAMMOX DE ÍONS AMÔNIO A NITROGÊNIO MOLECULAR E NITRATO.



FONTE: CORREA, M.M; SPERLING, M.V., SILVA, E.C., 2010.

FIGURA 2. Esquema representativo do ciclo do N.

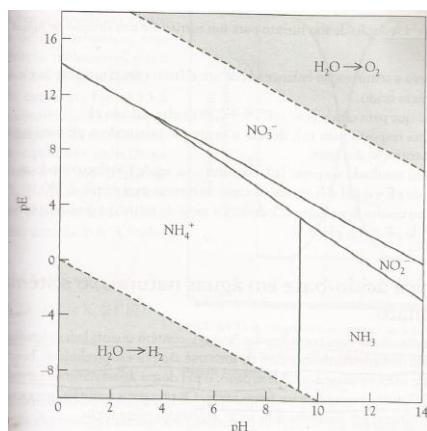


FONTE: ESTEVES, 2011.

A oxidação das espécies nitrogenadas é a forma de obtenção de energia de bactérias quimioautotróficas.

Assim como o pH, existe uma escala de elétrons-livre na água, denominada pE. Uma região que apresenta baixo valor de pE indica que os elétrons das substâncias dissolvidas estão prontamente disponíveis na água. Logo, o meio é naturalmente redutor e desfavorece a oxidação de amônia e nitrito. Contudo, ao analisar o diagrama pE/pH das espécies de N existentes em função de seus estados de oxidação verifica-se que a espécie nitrato é altamente favorecida no processo de nitrificação da amônia, justificando a sua estabilidade. A figura mostra o diagrama pE/pH.

FIGURA 3. Diagrama pE/pH de espécies nitrogenadas presentes em solos e águas superficiais.



FONTE: BAIRD; CANN, 2011.

Além das fontes de obtenção natural de NO_3^- já apresentadas, o nitrato pode ser obtido de forma antrópica. Como fontes antrópicas de contaminação de nitrato em águas subterrâneas tem-se a utilização de fertilizantes agrícolas, criação rudimentar de animais e despejo de águas residuais de indústrias, sem tratamento prévio.

Devido o aumento da umidade e aeração do solo provocado pelo o cultivo intensivo de terras, mesmo sem a utilização de fertilizantes e esterco (resíduo animal, nitrato, íon amônio, amônia), a oxidação de nitrogênio a nitrato é facilitada pela matéria orgânica. Sendo um íon de alta mobilidade, o íon nitrato migrará para as águas subterrâneas (BAIRD; CANN, 2011).

A especiação do Nitrogênio é utilizada como indicativo temporal da contaminação. Águas que contém maiores concentrações da espécie amônia foram recentemente poluídas, já o alto teor de nitrato indica poluição antiga, pois o Nitrogênio presente foi mineralizado da amônia (NH_3) e, em ambientes aeróbios, oxidado a nitrato (LENZI, 2009).

1.5. RISCOS À SAÚDE CAUSADOS PELO O CONSUMO DE ÁGUA CONTAMINADA POR NITRATO

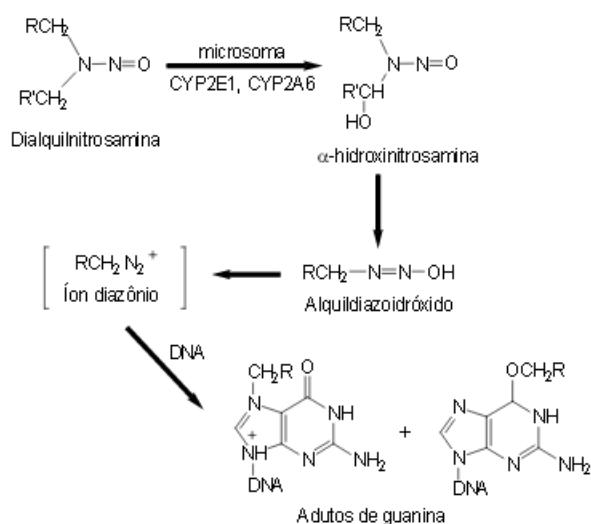
O consumo excessivo de nitrato está associado a dois efeitos adversos à saúde: a indução à metahemoglobinemia, especialmente em crianças, e a formação potencial de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas (BOUCHARD et al., 1992). Ambas são associadas à conversão de nitrato a nitrito no organismo humano.

Nos anos 80, altos índices de diagnósticos de bebês com a doença do bebê azul ou metahemoglobinemia foram registrados na Hungria e România. A ingestão de água e vegetais com teor de N-NO_3^- acima de 10 mg L^{-1} por bebês e gestantes, indivíduos portadores de gastroenterites ou anemia, induz o desenvolvimento da doença que tem como causa a redução dos íons nitrato a nitrito. Tal doença é mais frequente em bebês devido ao menor teor de suco gástrico do que em adultos. Os íons nitrito se combinam com os íons Fe^{2+} presentes na hemoglobina, produzindo a metahemoglobina. Com isso, não há transferência de oxigênio para as células, provocando asfixia e morte às vítimas (BAIRD; CANN, 2011).

A formação metabólica de nitrosaminas se deve aos íons NO_2^- (oriundos da redução bacteriana de íons NO_3^- ingeridos em alta concentração, presentes na água, carnes e em vegetais).

A formação de nitrosaminas cancerígenas ocorre em pH ideal de 2,5 – 3,5, pH próximo ao do sistema gástrico após a digestão. Após a formação de nitrosaminas, estas são absorvidas pelo trato gastrointestinal. As nitrosaminas, após sofrerem reações de ativação metabólica (apresentado na figura 4) formando íons diazônio, estes por sua vez alquilam sítios nucleofílicos das moléculas de DNA e RNA conferindo assim sua ação mutagênica.

FIGURA 4. Ativação metabólica de nitrosaminas formadas a partir da ingestão de íons nitrato e nitrito.



FONTE: DUTRA; RATH; REYES, 2007.

1.6 MÉTODOS ANALÍTICOS

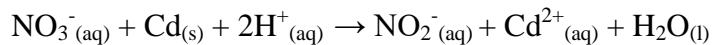
O íon nitrato pode ser determinado com o uso de aplicação de inúmeras técnicas. Cromatografia de íons, potenciometria com eletrodo de íon seletivo, voltametria de pulso diferencial e espectrofotometria. Dentre as técnicas citadas, a de espectrofotometria é a mais utilizada devido a sua praticidade, baixo custo e ótima sensibilidade. Dentre os métodos espectrofotométricos utilizados para análise de nitrato estão: o método da coluna redutora de cádmio apresentado, no STANDARD METHODS e o método de salicilato de sódio. O presente estudo compara estes dois métodos utilizados para determinação de nitrato nas amostras de água subterrânea.

SMEWW 4500-NO3-E (Método de redução por cádmio-cobre)

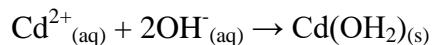
O método utiliza a redução do nitrato presente na amostra a nitrito por passagem em uma coluna de cádmio com cobre adsorvido. O cádmio granulado é tratado com uma solução 2% de sulfato de cobre (CuSO_4). Tal tratamento é necessário para aumentar o potencial de redução da coluna. Após o tratamento, os grãos de Cd são devidamente depositados em uma bureta de 25 mL.

O método requer o uso de uma solução de significante capacidade tamponante, devido à ação de interferência direta da concentração de íons H^+ no meio. Amostras com valor de pH acima de 8,5 tornam o método inviável, pois os íons Cd^{2+} gerados a partir da reação redox apresentada abaixo (Reação II) reagem com íons hidroxila (OH^-). Com isso, há a precipitação de hidróxido de cádmio $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (Reação III) na superfície dos grãos de Cd da coluna, afetando negativamente seu potencial de redução. Por consequência, a faixa de pH ideal para a análise é curta (7,0 a 9,0).

REAÇÃO II. Redução de nitrato ao íon nitrito.

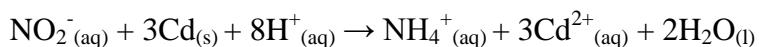


REAÇÃO III. Formação de hidróxido de cádmio em pH superior a 8,5.



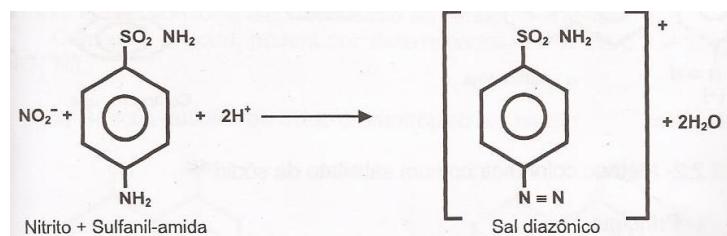
Já em meio ácido, há o favorecimento da redução de nitrito a íon amônio, como se verifica na reação IV:

REAÇÃO IV. Redução de NO_2^- a NH_4^+ .



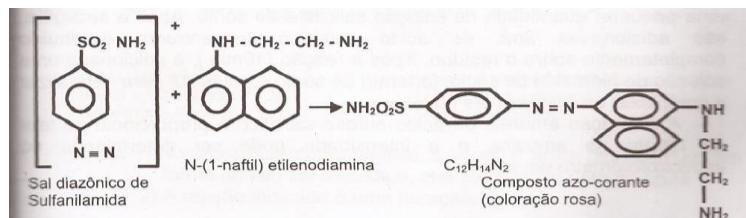
Com a redução de nitrato a nitrito, a quantificação de nitrito é dada com a adição do reagente de cor, solução ácida (pH 2,5) de sulfanilamida e N(1-Naftil) etilenodiamina. Primeiramente, a sulfanilamida em meio ácido reage com o nitrito obtido, formando o sal diazônico (Reação V). Este sal diazônico formado reage com o N-(naftil) etilenodiamina, por meio de uma reação de copulação (Reação VI), gerando um azo-composto de coloração rosa. Com o azo-composto formado, a amostra é lida no espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda de 543nm (POHLING, 2009). As reações V e VI são representadas nas figuras 5 e 6.

FIGURA 5. Reação V. Formação do sal diazônico.



Fonte: (POHLING, 2009)

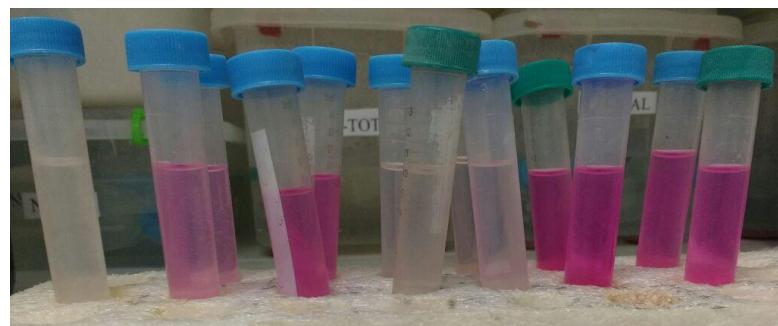
FIGURA 6. Reação VI. Reação de copulação com N- (1-Naftil) etilenodiamina.



Fonte: (POHLING, 2009).

O nitrito gerado a partir da redução de nitrato é estável apenas por 10 minutos. Portanto, é necessária a adição imediata do reagente de cor à amostra recém-coletada da coluna. O azo-composto de coloração rosa, é estável por 2 horas, tempo vantajoso de leitura da amostra tendo em mente que cada amostra demora, no mínimo, 5 minutos para ser coletada da coluna.

FIGURA 7. Diazocomposto formado a partir das reações de sulfanilamida e N- (1-Naftil) etilenodiamina em meio ácido.



FONTE: Da Autora.

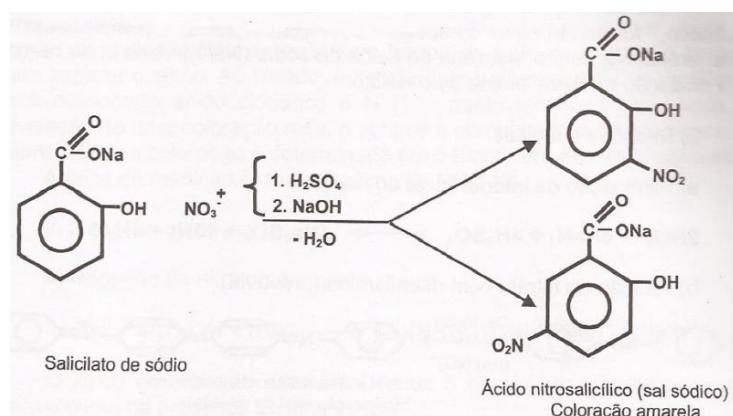
A faixa de concentração aplicável a este método é de 0,01 a 1,0 mg L⁻¹ N-NO₃⁻, com a possibilidade de ampliação com diluições. O método é recomendado para concentrações abaixo de 0,1 mg N L⁻¹. A pequena faixa de concentração confere ao método, alta sensibilidade em relação a outros métodos de análise de nitrato, e é apropriado para amostras que apresentam baixos níveis do analito (POHLING, 2009).

Para a leitura de absorbância das amostras, se fez uso do Espectrofotômetro UV-VIS da Marca Perkin Elmer, Modelo Lambda 25 no comprimento de onda de 543 nm.

Método Colorimétrico (Salicilato de Sódio – Deutsche Einheitserfahren zur Wasserrunters (1971).

O método alemão é altamente reproduzível em uma faixa de concentração de 0,2 a 20,0 mg L⁻¹ de N-NO₃⁻, podendo ser ampliada com diluições. Por conta desta ampla faixa de concentração, o método é aplicável à análise de efluentes industriais. O método tem como princípio a reação orgânica de nitração do salicilato de sódio (NaC₇H₅O₃) tendo como produto o ácido nitroso-salicílico, composto de cor amarelo alaranjada (intensidade de cor proporcional à concentração de analito na amostra) que absorve na região do visível em 420 nm (POHLING, 2009). A reação é apresentada na figura Reação VII.

FIGURA 8. REAÇÃO VII. Reação de nitração do salicilato de sódio.

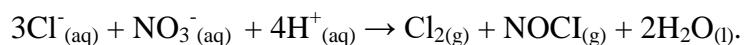


Fonte: (POHLING, 2009)

Posteriormente é adicionada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) juntamente com tartarato de sódio e potássio para eliminar metais interferentes por meio de complexação. A leitura da absorbância é realizada 10 minutos após a adição dos reagentes, tempo suficiente para a formação completa da cor amarela (POHLING, 2009).

Cloreto em altas concentrações são interferentes da análise, pois reagem com íons nitrato presentes na amostra, diminuindo a intensidade da cor amarela gerada, dada a reação (SCHEINER, 1974):

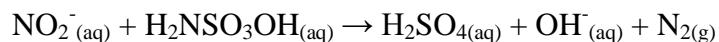
REAÇÃO VIII. Reação do íon cloreto reagindo com o analito.



Os íons cloreto são retirados da amostra por precipitação, utilizando sulfato de prata (AgSO_4).

O íon nitrito (NO_2^-) em concentrações acima de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ aumenta a intensidade de cor amarela e pode ser eliminado com a adição de ácido sulfâmico. A reação de eliminação de íons nitrito da amostra é apresentada abaixo:

REAÇÃO IX. Reação com ácido sulfâmico para a retirada de íons nitrito interferentes à análise. (SCHEINER, 1974)



Para a leitura da absorbância utilizou o espectrofotômetro da marca Hach, Modelo DR2010, no comprimento de onda de 420 nm representado na figura 9.

FIGURA 9. Espectrofotômetro utilizado na análise de nitrato com aplicação do método do salicilato de Sódio.



2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

- **Comparar metodologias de análise de nitrato, em águas de poços.**

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar o método de redução por cádmio e do ácido salicílico em amostras, para a determinação de nitrato em águas subterrâneas;
- Comparar os resultados obtidos de uma mesma amostra, em mesmas condições, utilizando os dois métodos espectrofotométricos.
- Consolidar os conhecimentos práticos e teóricos obtidos na graduação no estágio e elaboração da monografia.

3. METODOLOGIA

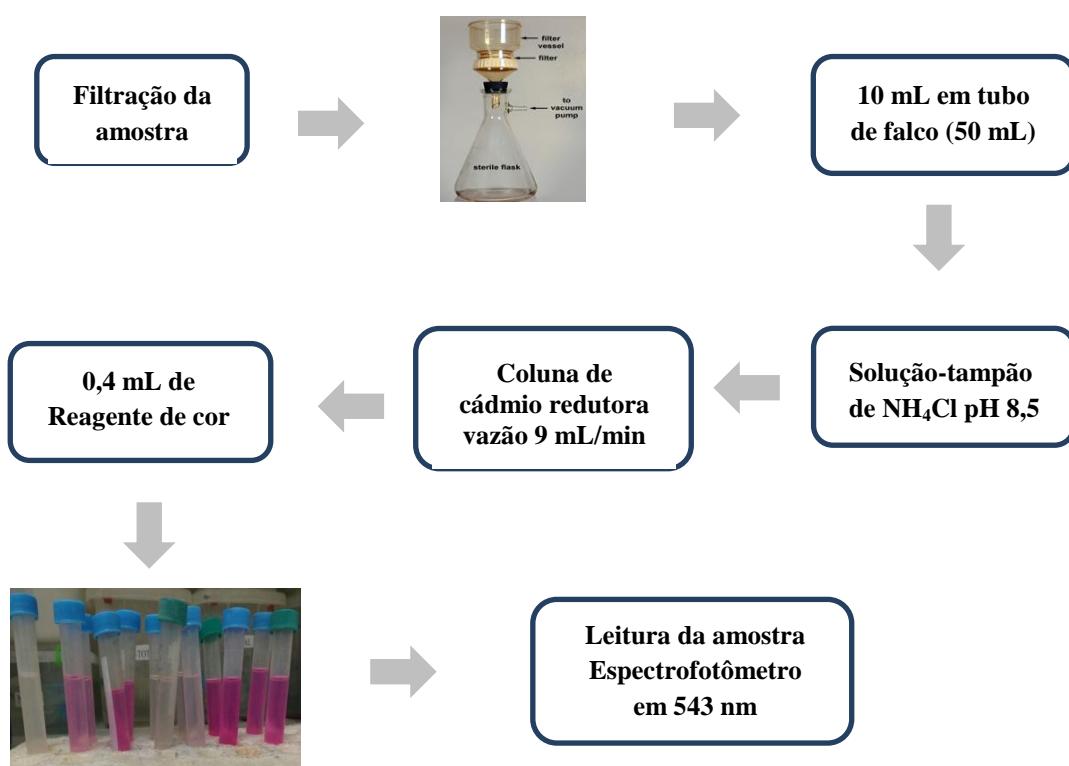
3.1. Coleta das amostras

Foram analisadas dez (10) amostras de águas de poços particulares da cidade de Fortaleza-CE no período de maio e junho de 2017. As amostras foram coletadas em frascos de plástico, analisadas no mesmo dia, evitando assim, um possível erro no resultado provocado pela a oxidação bacteriana de amônia e de nitrito a nitrato, como também a absorção de nitrato nas paredes do frasco.

3.2. SMEWW 4500-NO3-E (Método de redução por cádmio-cobre)

Os processos analíticos adotados na utilização do método de redução por cádmio-cobre são ilustrados na figura 10.

FIGURA 10. Esquema ilustrativo que expõe os procedimentos analíticos utilizando o método da coluna de cádmio-cobre.



FONTE: Da autora.

3.2.1 Filtração

A amostra é filtrada por meio do sistema de filtração Millipore acoplado a uma bomba de vácuo para a facilitação do processo. Utilizou-se filtro de membrana de

microfibra de vidro de 0,45 µm no processo, sempre ambientando a vidraria utilizada com a amostra a ser analisada.

3.2.2 Condicionamento

São extraídas alíquotas de 2, 5 e 10 mL das amostras filtradas e então condicionadas em tubos de falco de 50 mL. Logo depois, afere-se com a solução-tampão de NH₄Cl/EDTA de pH 8,5 até a marca de 50 mL do tubo.

3.2.3 Ativação e verificação de eficiência redutora da coluna

Utiliza-se uma solução padrão de N-NO₃⁻ 5 mg L⁻¹ para a ativação da coluna, conferindo uma maior eficiência aos grãos de cádmio recém tratados com soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico e, posteriormente com solução de sulfato de cobre. Ao término do procedimento, lava-se a coluna com solução de NH₄Cl /EDTA diluído a fim de se retirar íons nitrato do interior da coluna para que não interfira na leitura da eficiência da coluna redutora. Para tal verificação, utiliza-se solução padrão 0,1 mg L⁻¹ de N-NO₃⁻ a fim de se determinar a porcentagem de íons nitrato que efetivamente foram reduzidos a nitrito. Adiciona 0,4 mL da solução de sulfanilamida e N-1-naftil-etilenodiamina em ácido fosfórico, denominado de reagente de cor na figura 10, obtendo o diazocomposto de coloração rosa que absorve a 543 nm. Com o dado da absorbância lida desta amostra, tem-se o valor de concentração de nitrito convertido e assim, determina-se a eficiência de redução da coluna. Para resultados satisfatórios, se trabalha apenas com coluna de cádmio-cobre que apresenta pelo menos 85% de eficiência de redução.

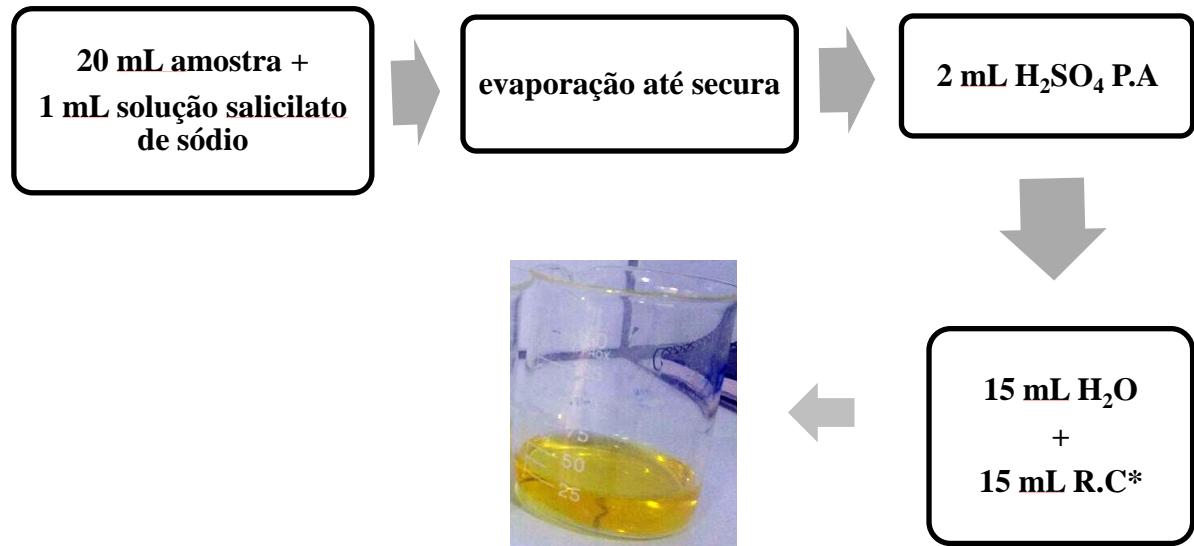
3.2.4 Leitura das amostras

A coluna apresentando eficiência redutora acima de 85% é então utilizada. As amostras são adicionadas a coluna, rejeitando-se os primeiros 40 mL adicionados de cada replicata. Assim, se colhe os últimos 10 mL da amostra que ainda restam na coluna em tubo de falco de 14 mL. Posteriormente, adiciona-se 0,4 mL do reagente de cor. Aguarda 10 minutos para o total desenvolvimento da cor rosa e então, a replicata é lida no espectrofotômetro UV-VIS.

3.3 MÉTODO SALICILATO DE SÓDIO

Os processos necessários para a análise de nitrato utilizando o método de salicilato de sódio são descritos no esquema da figura 11.

FIGURA 11. Esquema ilustrativo do procedimento de análise utilizando o método de salicilato de sódio.



*R.C: Reagente de cor composto solução alcalina de tartarato duplo de sódio e potássio.

FONTE: A AUTORA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente estudo, nas análises realizadas adotando o método I se trabalhou com duplicatas (com exceção da amostra 7). Os resultados que apresentaram valor de coeficiente de variância maior que 10 foram descartados. Já utilizando o método II, se analisou apenas uma alíquota por amostra.

Os resultados obtidos das análises utilizando os métodos de redução do nitrato a nitrito através da coluna de cádmio (MÉTODO I) e o método de nitração do salicilato de Sódio (MÉTODO II) descritos acima, encontram-se na tabela 1, apresentada abaixo:

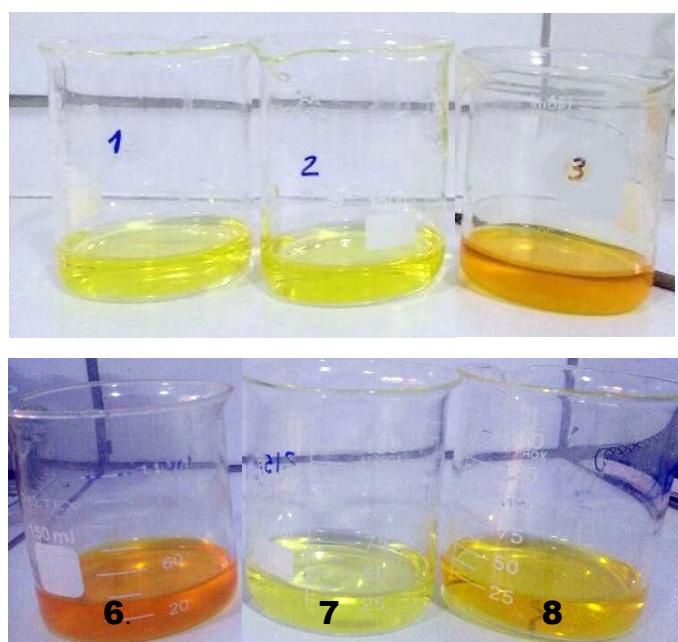
TABELA 1. Valores de concentração de N-NO₃ em mg L⁻¹ obtidos da aplicação dos métodos I e II.

AMOSTRA	Concentração de N-NO ₃ (mg L ⁻¹)		
	MÉTODO I	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO	MÉTODO II
1	1,02	3,71	0,78
2	1,09	5,09	0,96
3	19,13	3,54	2,85
4	6,10	0,34	2,74
5	15,23	9,90	2,82
6	26,32	3,39	2,86
7	0,95	-	0,75
8	5,94	7,80	2,68
9	1,09	9,86	0,70
10	11,30	5,73	2,82

FONTE: Da autora.

Os resultados obtidos mostram uma grande discrepância entre os valores de uma mesma amostra, para os dois métodos. Se percebe que as amostras 3, 5, 6 e 10 apresentam valores de concentração no MÉTODO II totalmente diferentes no MÉTODO I. Observando-se as Figuras 11 e 12, verifica-se que realmente existe uma diferença nas colorações das amostras, que deveria ter sido refletido nas concentrações obtidas pelo MÉTODO II. Entretanto isso não ocorreu, provavelmente porque houve uma saturação no equipamento e a concentração lida não ultrapassa o valor de 3 mg L⁻¹ de N-NO₃.

FIGURAS 12 e 13. Variações da cor amarela/alaranjada obtidas a partir do método II na determinação de nitrato.



FONTE: Da Autora

A curva analítica utilizada no espectrofotômetro Hach, utilizada no método II, não foi fornecida e a leitura do equipamento é feita diretamente em concentração e não em absorbância da amostra, mostrando assim que o equipamento não consegue quantificar a alta concentração de analito na amostra com precisão, somente determinando a concentração proporcional ao valor de absorbância máxima lida (Limite máximo de quantificação). Espectrofotômetros mais modernos indicam quando esse limite é alcançado. Um exemplo é o modelo DR-2800, também da marca Hach, apresentado na figura 12, que corresponde ao manual de utilização do espectrofotômetro da marca Hach 2800. Nestes casos, a providência a ser tomada pelo o analista é diluir a amostra e realizar a leitura.

FIGURA 14. Fragmento contido na seção 7.1.2 pg. 119 do Manual do Usuário.

Problema/Tela	Causa Provável	Ação
Instale a barreira luminosa!	As medições realizadas com cadinhos de código de barra geralmente exigem uma barreira luminosa.	Coloque a barreira luminosa. Pressione OK.
Absorbância > 3.5!	A absorbância medida ultrapassa 3.5	Dilua a amostra e repita a medição
Concentração Muito Alta!	A concentração calculada é superior a 999999	Dilua a amostra e repita a medição
Erro Núm. Controle Código Barras? Atualize Dados de Programa!	Discrepância entre os dados do teste de código de barras e a informação armazenada.	Atualização de dados
Erro Programa Indisponível. Atualize Dados de Programa!	Falta de código de barras	Atualização de dados
Erro Lixeira a Cubeta	A cubeta está suja ou existem partículas não dissolvidas na cubeta	Lixeira a cubeta; deixe as partículas assentar

Fonte: <https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=17989943914>

Diferentemente do que ocorre no equipamento da marca Hach modelo DR 2800, o espectrofotômetro utilizado nas análises (Figura 9) não indica o limite máximo de absorbância, indicando um valor de concentração incoerente da espécie nitrato.

O MÉTODO I é preconizado pela legislação brasileira conforme consta no artigo nº 22 resolvido pela portaria MS nº 2914/2011, a qual determina que apenas metodologias analíticas que atendem às normas nacionais e internacionais sejam aplicadas à determinação dos parâmetros previstos pela a portaria (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011).

Os resultados das amostras 3, 5, 6 e 10 apontam inadequação perante a portaria N° 396/2008 do CONAMA que estabelece como Valor Máximo Permitido (VMP) de nitrato igual a 10 mg L⁻¹ (expresso e N) em águas subterrâneas destinadas ao consumo humano, reprovando assim a qualidade desta água, pois seu consumo trará altos riscos à saúde.

Em 2002, GOLDER e PIVOT realizaram um levantamento de poços construídos no município de Fortaleza, financiado pela Secretaria de Recursos Hídricos e a Companhia de Gestão de Recursos Hídricos (SRH/COGERH), constatando uma totalidade de 7.281 poços cadastrados, sendo 6.519 particulares. O que indica predominância de poços particulares (65%) em relação aos poços de uso público (35%), ou seja, mais de 50% dos poços em Fortaleza são de domínio privado, utilizados nas indústrias, hotelarias hospitalares e escolas (RABELO; CAVALCANTE, 2007). Estima-se que atualmente o número de poços particulares é bem maior, com um número impreciso, pois o monitoramento do cadastramento e qualidade da água pelos órgãos competentes ainda não é completo. Os estudos regionais são poucos e, os que existem, encontram-se defasados (COSTA, D.D. K.A.P.; S E. 2016).

O que facilita a exploração inadequada e descontrolada dos mananciais subterrâneos, acarretando em inúmeros impactos ambientais para a localidade onde se inserem.

Com uma fiscalização ineficiente, a garantia da qualidade de água dos recursos hídricos subterrâneos está ameaçada, trazendo prejuízos ambientais duradouros, visto que estes tipos de mananciais sofrem renovação hídrica muito lentamente.

5. CONCLUSÃO

Apesar da pequena amostragem adotada neste estudo, foi possível verificar grandes diferenças entre as concentrações das amostras analisadas pelos dois métodos.

É fundamental que o analista seja ciente da curva analítica na qual o equipamento foi calibrado, para que erros como estes que foram apresentados no presente estudo, sejam notados e corrigidos. Tais erros comprometem, e muito, a confiabilidade da análise. Com isso, se vê a vantagem de se trabalhar com valores de absorbância e não de concentração.

Três amostras, das dez analisadas, apresentaram concentrações acima do valor máximo permitido, pelo MÉTODO I, o que não foi detectado no MÉTODO II. Isso pode trazer prejuízos à saúde, se essa água for utilizada para consumo humano ou recreação, segundo a resolução CONAMA 396/2008.

6. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS – ABAS. **Orientações para a utilização de águas subterrâneas no Estado de São Paulo.** Disponível em <<http://www.abas.org/arquivos/aguasf.pdf>> (Acesso em 01/06/2017)

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION – WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 20^a Ed. Washington DC. 1998.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental.** 4^a Ed. Bookman, 2011

BARBOSA, C. F.. **Hidrogeoquímica e a contaminação por nitrato em água subterrânea no bairro Piranema Seropédica-RJ [DISSERTAÇÃO].** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Campinas; 2005.

BARROMEU, Carlos. **Ceará procura por poços profundos.** Disponível em <<http://diariodonordeste.verdesmares.com.br/cadernos/cidade/cresce-procura-por-pocos-profundos-1.1420444>> (Acesso em 30/05/2017).

BIBLIOTECA VIRTUAL EM SAÚDE DO MINISTÉRIO DA SAÚDE. **PORTARIA MS Nº 2914/2011.** Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html> Acesso em 27/06/2017.

CABRAL, T. Natália M. **Teores de nitrato (NO₃⁻) e amônio (NH₄⁺) nas águas do aquífero Barreiras nos bairros do Reduto, Nazaré e Umarizal.** Revista Quim. Nova, Vol. 30, Belém/PA, 2007.

CAPOBIANCO, J. P. R.. **Importância da água: Ética no uso da água.** São Paulo, Banas Ambiental, 2007.

CORREA, M.M; SPERLING, M.V., SILVA, E.C.; ARAÚJO, J.C; CAMPOS, A.P.; CHERNICHARO, C.A.L. **Enriquecimento de bactérias anaeróbias oxidadoras de amônia – Anammox.** Revista Eng. Sanit. Ambient. | v.15 n.2 | abr/jun 2010 | 205-212

COSTA, D.D.; K.A.P.; S E. **A contaminação de mananciais de abastecimento pelo nitrato: o panorama do problema no Brasil, suas consequências e as soluções potenciais.** REDE – Revista Eletrônica do PRODEMA Fortaleza, Brasil, v. 10, n. 2, p. 49-61, jul/2016.

DUTRA, C. B.; RATH, S.; REYES, G. **Nitrosaminas voláteis em alimentos.** Alim. Nutr. Araraquara, v.18, n.1, p.111-120, jan./mar. 2007.

ENSIE, B; SAMAD, S. **Removal of nitrate from drinking water using nano sio2–feoooh–fe core–shell.** DESALINATION V. 347, P.1–9, 2014.

ESTEVES, ASSIS, F.; **Fundamentos de Limnologia.** 3^a Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2011.

GOVERNO DO ESTADO DO CEARÁ. Ceará tem primeira perfuração de poço horizontal para captação de água do país. Disponível em :
<<http://www.ceara.gov.br/sala-de-imprensa/noticias/20356-ceara-tem-primeira-perfuracao-de-poco-horizontal-para-captacao-de-agua-do-pais>> (Acesso em 06/06/2017)

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Pesquisa Nacional de saneamento básico 2008. Disponível em:
<<http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv45351.pdf>> (Acesso em 01/06/2017)

LENZI, E.; FAVERO, L.O.; LUCHESE, E.B. Introdução à química da água. RIO DE JANEIRO, LTC, 2009.

HACH. Manual do usuário. Disponível em:
<<https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=17989943914>> Acesso em (16/06/2017)

LOGANATHAN, P; VIGNESWARAN, S; KANDASAMY, J. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents a review. *Journal of Environmental Management*, v.131, p. 363-74, 2013.

POHLING, Rolf. Reações químicas na análise de água. FORTALEZA, Arte Visual, 2009.

PORTAL BRASIL. Amazônia legal concentra cerca de 45% da água subterrânea potável do país, diz IBGE. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2011/06/amazonia-legal-concentra-cerca-de-45-da-agua-subterranea-potavel-do-pais-diz-ibge>> (Acesso em 01/06/2017)

RABELO, M.C.G; CAVALCANTE, I.N; QUESADO, N.J; MATTA, M.A.S. *Situação das obras de captação de águas subterrâneas no município de Fortaleza/Ceará.* XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 2007.

RESENDE, A. V. de. Agricultura e qualidade da água: Contaminação da água por nitrato. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2002. 29 pp.

REVISTA DAE. Nova portaria de potabilidade de água. Disponível em:
<<http://revistadae.com.br/downloads/edicoes/Revista-DAE-189.pdf>> Acesso em 27/06/2017.

SCHEINER D. A modified version of the sodium salicylate method for analysis of wastewater nitrates. *Water Research* Vol. 8 pg. 835 a 840. 1974