

NITRATO: DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTE EMERGENTE EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO DE DIFERENTES BAIRROS DA CIDADE DE PELOTAS – RS POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-Vis E ELETRODO ÍON SELETIVO.

EDUARDO GRILL DA SILVA CARVALHO¹; GRAZIELA FRANCO ASSUMPÇÃO²; RHAISSA CRISLEYNE DE FREITAS³, WILIAM BOSCHETTI⁴, CLARISSA MARQUES MOREIRA DOS SANTOS⁵

¹ UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS – ecbaine@gmail.com

² UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS – graziassump@gmail.com

³ UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS – rhaissacrisleyne@gmail.com

⁴ UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS – wiliamcaxias@gmail.com

⁵ UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS – clafarm_mm@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

O íon nitrato é um contaminante emergente, que ganha destaque nos últimos anos proveniente de efluentes domésticos, industriais e agrícolas. Nas áreas urbanas, as principais fontes responsáveis pelo aumento de nitrato estão associadas a inadequada disposição de aterros sanitários e lixões, e ao saneamento, onde infiltrações da rede de esgoto e fossas contaminam o solo e consequentemente os corpos hídricos da região. Assim, o nitrato, considerado um contaminante emergente representa um sério risco para a saúde humana, causando diversas doenças carcinogênicas, a doença da meta-hemoglobinemia e possivelmente a neoplasia gástrica. No Brasil, este contaminante é regulamentado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através das resoluções números 357 e 396, sendo a concentração máxima permitida de nitrato para água potável de 45 mg/L ou água doce de 10 mg N-NO₃/L (Brasil, 2005; Brasil 2008, Costa et al., 2017; Vanier et al., 2019).

Diante do supracitado, o estudo referente a este contaminante se faz relevante, uma vez que, possui um impacto direto a saúde da população. Assim, em meio as técnicas analíticas mais utilizadas para a determinação de nitrato, a espectrofotometria UV-Vis é uma opção adequada, visto que é uma técnica de custo acessível, fácil operação e proporciona resultados em tempo favorável. No entanto é suscetível a interferentes como íons cloreto e matéria orgânica. Uma alternativa viável para a espectrofotometria na região do ultravioleta e visível é o eletrodo íon seletivo (ISE) para nitrato, que é uma técnica eletroquímica que possui um custo inicial relativamente baixo quando comparado ao espectrofotômetro, além de medida direta e possibilidade de análises *in situ* (Singh et al., 2022; Skoog, 2005).

Neste contexto, o presente estudo, buscou demonstrar, de forma comparativa, a aplicabilidade do uso de espectrofotometria na região ultravioleta e do eletrodo íon seletivo, para determinação de nitrato em água de abastecimento na cidade de Pelotas-RS.

2. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do trabalho, os parâmetros analíticos de validação, tais como: linearidade, faixa de trabalho, seletividade, limites de detecção e quantificação, exatidão e precisão foram avaliados e as condições adequadas foram aplicadas para a determinação de nitratos em amostras de água de abastecimento. Assim, foram coletadas amostras de água de abastecimento de 5

bairros da cidade de Pelotas – RS. Para obtenção das amostras de águas, estas, foram coletadas diretamente de torneiras utilizadas para dispensação de águas para consumo e armazenadas em frascos de polipropileno. O período de coleta das amostras foi nos meses de agosto a outubro. Após, coleta e armazenamento, as amostras foram analisadas em até 48 horas para evitar qualquer tipo de contaminação ou erro de análise devido a degradação de amostra provocado pela oxidação de bactérias. Para análise por espectrofotometria na região UV-Vis, é recomendada a acidificação das amostras com HCl 1,0 mol/L para evitar possíveis interferentes como carbonatos e hidróxidos. Para a análise por Eletrodo Íon Seletivo (ISE) é recomendado somente o armazenamento das amostras em refrigeração sob temperatura de 1 a 7 °C.

Para determinação por espectrofotômetro UV-Vis foi adaptado o método 4500 – NO₃⁻ B para determinação de nitratos relatado no *Standart methods for the examination of water and wastewater*. Assim, foram transferidos 25 mL da amostra para balão volumétrico de 25 mL, sendo adicionado 0,5 mL de HCl 1,0 mol/L, com posterior homogeneização. O mesmo procedimento foi realizado para as soluções padrão e o branco da análise. As medidas de absorbância foram realizadas em 220/275 nm para avaliação de possíveis interferentes, em espectrofotômetro UV/Vis modelo BEL – M51. Para a metodologia do Eletrodo Íon Seletivo (ISE) foi avaliado o método 4500 – NO₃⁻ D no *Standart methods for the examination of water and wastewater*, onde foi pipetado 10 mL de padrão de calibração ou amostra em frascos de 50 mL e foi adicionado 10 mL de solução tampão (Al₂(SO₄)₃, Ag₂SO₄, H₃BO₃, e ácido sulfâmico) e foi ajustado o pH para 3,0 com NaOH 0,1 mol/L.

Para avaliar o interferente matéria orgânica, cuja relevância se deve à sua absorbância próxima da região de interesse no espectro ultravioleta, foi medida a concentração de oxigênio dissolvido (OD) utilizando um medidor portátil Lutron DO-5519. Paralelamente, o pH, que é crucial para evitar a interferência de carbonatos e hidróxidos, foi determinado por meio de um pHmetro TECPON mPA-210, com leituras diretas nos respectivos equipamentos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, para avaliação da faixa linear e sensibilidade das técnicas de determinação preparou-se soluções em concentrações crescentes de nitrato afim de construir uma curva de calibração. Foram avaliadas as faixas de concentração de 0,02 mg/L a 60,0 mg/L. Como resultado, as concentrações acima de 10,0 mg/L apresentaram linearidade inferior a R²=0,99. Enquanto a faixa de 0,02 mg/L a 5,0 mg/L apresentou R²≥0,99. Assim, definiu-se a faixa linear 0,02 mg/L a 5,0 mg/L como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de méritos obtido por espectrofotometria na região UV-Vis em água ultrapurificada.

Analito	Faixa Linear (mg/L)	a (L/mg)	R ²	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
NO ₃ ⁻	0,02 – 5,00	0,2317	0,9987	0,007	0,023

a: coeficiente angular; R²: coeficiente de determinação; LD: limite de detecção do método; LQ: limite de quantificação do método.

Para exatidão, avaliou-se através de ensaio de recuperação em três níveis de concentrações de adição padrão de nitrato (0,50 mg/L, 0,75 mg/L e 1,0 mg/L). Como resultados nos ensaios de recuperação, os valores obtidos foram na faixa de 103 a 110%. A precisão foi avaliada, através do cálculo do DPR, obtendo valores na faixa de 1,3 a 3,0%. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) apresentados na Tabela 1, são considerados adequados para análise de nitrato em água de abastecimento, onde é possível quantificar o contaminante em concentrações baixas (0,5 mg/L).

A matéria orgânica é um interferente importante em análises do espectrofotômetro, pois sua absorbância esta próxima da faixa de absorbância de interesse, trazendo a análise do oxigênio dissolvido (OD) como essencial, enquanto que o pH para o eletrodo íon seletivo é de extrema importância, pois seu funcionamento é adequado na faixa de 3 a 8. Conforme o supracitado, os resultados para as amostras analisadas se encontram na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados preliminares, em triplicata, para concentração de nitratos por espectrofotômetro UV-Vis BEL M51, OD por medidor portátil lutron DO-5519 e pH por pHmetro TECPON mPA-210 em amostras provenientes águas de abastecimento da cidade de Pelotas – RS (n=3).

Amostra	[] mg/L \pm DP	OD mg/L \pm DP	pH \pm DP
CE1	5,301 \pm 0,008	4,40 \pm 0,20	1,56 \pm 0,02
PT1	5,382 \pm 0,008	3,66 \pm 0,15	1,53 \pm 0,05
GB1	4,691 \pm 0,005	2,70 \pm 0,17	1,49 \pm 0,06
CE2	28,37 \pm 0,008	2,63 \pm 0,21	1,51 \pm 0,05
CE3	28,83 \pm 0,014	2,50 \pm 0,10	1,53 \pm 0,05
FT1	4,507 \pm 0,002	2,13 \pm 0,15	1,43 \pm 0,05
AL1	4,100 \pm 0,015	2,50 \pm 0,20	1,45 \pm 0,05

[]: concentração de nitratos; OD: oxigênio dissolvido; DP: desvio-padrão; CE1, CE2, CE3: Amostras do bairro 1; PT: Amostra do bairro 2; GB1: Amostra do bairro 3; FT1: Amostra do bairro 4; AL1: Amostra do bairro 5.

Com relação aos resultados obtidos na Tabela 2, é valido ressaltar que as amostras CE2 e CE3 são provenientes de poços artesianos, apresentando valores superiores quando relacionados a concentração de nitrato das demais amostras, possivelmente porque a água de poço artesiano não recebe o tratamento de adequado como filtração, desinfecção, entre outros que são obrigatórios para o abastecimento urbano, podendo haver contaminações. Em contraponto as amostras que passaram por tratamento, apresentam valores baixos, mostrando que o tratamento que está sendo realizado na cidade está sendo eficaz. Para o oxigênio dissolvido (OD), segundo o CONAMA Resolução 357 de 2005, é estabelecido que o valor mínimo de OD é de 5,0 mg/L existindo uma tolerância de até 3,0 mg/L, este que está relacionado com a potabilidade da água, uma vez que, valores baixos de OD podem gerar crescimento de bactérias no meio, alterando propriedades físicas como odores e sabores desagradáveis. As amostras apresentaram valores abaixo do permitido pela legislação para OD, exceto as amostras CE1 e PT que permanecem na faixa de tolerância. Para o pH, é valido

ressaltar que foi medido após acidificação, onde é necessário manter o pH abaixo de 2,0 devido a necessidade de prevenir a interferência de contaminantes como carbonatos e hidróxidos. Todas amostras apresentaram valores abaixo de 2,0.

4. CONCLUSÕES

Diante o supracitado, conclui-se que é possível determinar nitratos em amostras da região de Pelotas -RS. Os resultados obtidos da determinação de nitrato por Espectrofotometria UV-VIS e por Eletrodo Ion Seletivo (ISE) nas amostras dos 05 bairros da cidade, estão abaixo do limite (45 mg/L ou 10 mg N-NO₃⁻/L) preconizado pelo CONAMA, indicando que as águas de abastecimento estão apropriadas para consumo referente somente a presença de nitrato.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL, Resolução. 396 CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Publicado no **Diário Oficial de União**, n. 66, p. 66-68, 2008.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA. Resolução CONAMA n. 357. **Diário Oficial da União**, n. 53, p. 58-63, 2005.

Costa, D. D., Kempka, A. P., & Skoronski, 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*, 10(2), 2017.

Rice, E. W., Baird, R. B., Eaton, A. D., & Clesceri, L. S. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, DC: American public health association, 2012.

Singh, S., Anil, A. G., Kumar, V., Kapoor, D., Subramanian, S., Singh, J., & Ramamurthy, P. C.. **Nitrates in the environment: A critical review of their distribution, sensing techniques, ecological effects and remediation**. *Chemosphere*, v. 287, p. 131996, 2022.

SKOOG, Douglas A. et al. Fundamentos de química analítica. 8ª edição. **Thompson. Mexico DF**, 2005.

Varnier, C., Rocha, G. A., Campos, J. E., Albuquerque Filho, J. L., Simonato, M., & Hirata, R. (2019). **Nitrato nas águas subterrâneas: desafios frente ao panorama atual**. São Paulo: SIMA/IG, 99, 2019.