

## **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 CARVALHO<sup>1</sup>; GRAZIELA FRANCO ASSUMPÇÃO<sup>2</sup>;  
RHAISSA CRISLEYNE DE FREITAS<sup>3</sup>, WILIAM BOSCHETTI<sup>4</sup>, CLARISSA MARQUES MOREIRA DOS SANTOS<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS – [ecbaine@gmail.com](mailto:ecbaine@gmail.com)

<sup>2</sup> UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS – [graziassump@gmail.com](mailto:graziassump@gmail.com)

<sup>3</sup> UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS – [rhaissacrisleyne@gmail.com](mailto:rhaissacrisleyne@gmail.com)

<sup>4</sup> UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS – [wiliamcaxias@gmail.com](mailto:wiliamcaxias@gmail.com)

<sup>5</sup> UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS – [clafarm\\_mm@yahoo.com.br](mailto: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-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L (Brasil, 2005; Brasil 2008, Costa et al., 2017; Vanier et al., 2019).

Dante 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 espectrofômetro, 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 da 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-Vís foi adaptado o método 4500 – NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 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 – NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 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 (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 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 R<sup>2</sup>=0,99. Enquanto a faixa de 0,02 mg/L a 5,0 mg/L apresentou R<sup>2</sup>≥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 <sup>2</sup>	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,02 – 5,00	0,2317	0,9987	0,007	0,023

a: coeficiente angular; R<sup>2</sup>: 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 está 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 ± DP	OD mg/L ± DP	pH ± DP
<b>CE1</b>	5,301 ± 0,008	4,40 ± 0,20	1,56 ± 0,02
<b>PT1</b>	5,382 ± 0,008	3,66 ± 0,15	1,53 ± 0,05
<b>GB1</b>	4,691 ± 0,005	2,70 ± 0,17	1,49 ± 0,06
<b>CE2</b>	28,37 ± 0,008	2,63 ± 0,21	1,51 ± 0,05
<b>CE3</b>	28,83 ± 0,014	2,50 ± 0,10	1,53 ± 0,05
<b>FT1</b>	4,507 ± 0,002	2,13 ± 0,15	1,43 ± 0,05
<b>AL1</b>	4,100 ± 0,015	2,50 ± 0,20	1,45 ± 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**

Dante 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-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/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. 8<sup>a</sup> 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.