

QUANTIFICAÇÃO DO NITROGÊNIO TOTAL EM ÁGUA PELO MÉTODO KJELDAHL MODIFICADO COM ADIÇÃO DE ÁCIDO SALICÍLICO

Gheila Corrêa Ferres¹, Antonio Teixeira de Matos²

RESUMO: A quantificação do nitrogênio total (N total) de materiais heterogêneos, complexos, contendo distintas formas minerais e orgânicas de nitrogênio, é muito difícil. O método Kjeldhal é um dos métodos utilizados na quantificação da concentração de nitrogênio total que, neste caso, inclui as formas amoniacais e nitrogênio orgânico. Objetivou-se, com a realização deste experimento, analisar a eficácia de uma modificação no método Kjeldhal, efetuada pela adição do ácido salicílico à amostra, com o intuito de possibilitar a quantificação da concentração do nitrogênio presente, incluindo a forma nítrica, em amostras de água. O experimento foi realizado no Laboratório de Qualidade da Água, no Departamento de Engenharia Agrícola, na UFV/Viçosa-MG. Foram preparadas soluções com concentrações distintas de nitrato, destas foram retiradas alíquotas para análise do nitrogênio pelo método Kjeldahl modificado. A quantificação do nitrato nas soluções preparadas foi realizada pelo método colorimétrico, com o auxílio de um espectrofotômetro. Concluiu-se que a adição de ácido salicílico tornou o método Kjeldahl sensível à presença de diferentes concentrações de nitrato e proporcionou a quantificação do N total, incluindo as formas nítricas, nas amostras.

PALAVRAS-CHAVE: qualidade da água, nitrato, formas nítricas

QUANTIFICATION OF TOTAL NITROGEN IN WATER BY MODIFIED KJELDAHL METHOD WITH THE ADDITION OF SALICYLIC ACID

¹ Acadêmica do curso de Engenharia Agrícola e Ambiental, Departamento de Engenharia Agrícola (DEA), Centro de Ciências Agrárias (CCA), UFV, CEP 36570-977, Viçosa, MG, e-mail: gheila.ferres@ufv.br;

² Professor Associado, Departamento de Engenharia Agrícola (DEA), Centro de Ciências Agrárias (CCA), UFV, Viçosa, MG, Fone: (0xx31) 38991886, e-mail: atmatos@ufv.br.

SUMMARY: The quantification of total nitrogen (N total) of heterogeneous materials, complexes containing different mineral and organic forms of N is very difficult. The method Kjeldhal is one of the methods used to quantify the concentration of total nitrogen which in this case includes the ammoniacal forms and the organic nitrogen, but it does not include nitric forms. The objective of this experiment was to analyze the effectiveness of a change in method Kjeldhal, performed by the addition of salicylic acid to the sample in order to enable the quantification of the nitrogen concentration present, including the nitrate form, in water samples. The experiment was conducted in the Laboratory of Water Quality in the Department of Agricultural Engineering in the UFV/Viçosa-MG. Different nitrate concentrations were prepared and aliquots were removed for analysis of nitrogen by modified Kjeldahl method. Quantification of nitrate in the solutions was performed by colorimetric method, using a spectrophotometer. It was concluded that the addition of salicylic acid became the Kjeldahl method sensitive to the presence of different concentrations of nitrate and provides the quantification of N total, including nitric forms.

KEYWORDS: water quality, nitrate, nitric forms

INTRODUÇÃO: Na biosfera, o nitrogênio (N) pode alternar formas e estados de oxidação, resultado de diversos processos bioquímicos interconvertíveis (MATOS, 2004). Esse elemento pode estar presente, no meio aquático, nas formas de nitrogênio molecular (N_2); íon amônio (NH_4^+); nitrito (NO_2^-); e íon nitrato (NO_3^-). O nitrogênio orgânico e o amônio podem ser quantificados, conjuntamente, em laboratório, pelo método Kjeldahl, denominado “Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)”. A quantificação das formas nítricas em solo e água é importante, tendo em vista que são muito solúveis e móveis, podendo vir a colocar em risco a qualidade de águas superficiais e subterrâneas, além de estarem associadas à doença conhecida como metahemoglobinemia, mais frequente em crianças (APHA et al., 2005) e problemas de câncer no aparelho digestivo. Embora existam vários métodos químicos e físicos para a quantificação de nitrogênio em amostras de água e solo, o procedimento de Kjeldahl é, ainda, muito utilizado porque se trata de uma técnica bastante confiável, com rotinas bem estabelecidas. A concepção básica do método é a digestão do material orgânico, utilizando ácido sulfúrico, na presença de um catalisador. Assim, há a conversão do

nitrogênio orgânico em sulfato de amônio e, como o meio é básico, forma-se amônia que pode ser destilada com vapor de água, sendo o destilado básico resultante, titulado com ácido padrão (MENDHAM et al., 2002). Quando, na utilização do referido método, são incluídas substâncias capazes de promover a redução do nitrato em amônio, pode-se efetuar, também, a quantificação do nitrato presente na amostra, obtendo-se o nitrogênio total (N-total), tal como se faz em análises de solo (MATOS, 2007). COPE (1916), citado por HESSE (1971), introduziu o ácido salicílico no método Kjeldhal utilizado em análise de solos, para incluir nitrato e nitrito nas determinações de N-total. Nesta modificação, propôs a adição do ácido salicílico e tiosulfato de sódio ao ácido sulfúrico usado na digestão das amostras. HESSE (1971) citou, também, BREMNER & SHAW (1958) que obtiveram 75% de recuperação de nitrato e nitrito em 5 g de amostra de solo contendo 10 cm³ de água, utilizando o método Kjeldhal com ácido salicílico. CONTIN et al. (1973) recomendaram o método Kjeldhal modificado para incluir os nitratos, em análises de solos, utilizando ácido salicílico. Objetivou-se, com a realização deste experimento, avaliar a eficácia de uma modificação no método Kjeldhal, efetuada pela adição do ácido salicílico à amostra, com o intuito de possibilitar a quantificação da concentração do nitrogênio presente, incluindo a forma nítrica, em amostras de água.

MATERIAIS E MÉTODOS: O experimento foi realizado no Laboratório de Qualidade da Água, na Universidade Federal de Viçosa - MG. Para avaliar a eficácia das alterações no método de Kjeldahl, foram preparadas 4 concentrações distintas de nitrato (2 mg L⁻¹, 4 mg L⁻¹, 8 mg L⁻¹ e 16 mg L⁻¹ em N-NO₃⁻), utilizando-se, para isso, o sal nitrato de potássio (KNO₃) e água destilada. Retirou-se alíquotas de 20 mL de cada solução, para análise de nitrogênio pelo método Kjeldahl modificado com a adição de ácido salicílico à amostra. Foram feitas quatro repetições para cada solução. O método Kjeldahl consiste em três etapas: digestão da amostra, convertendo N em NH₄⁺ e, posteriormente, em NH₃; destilação do NH₃; titulação do equivalente de NH₃, recolhido na destilação. Para a digestão da amostra, as alíquotas das soluções (20 mL) foram colocadas em tubos de ensaio 25 x 250 mm, sendo adicionado aproximadamente 0,7 g de mistura digestora contendo sulfato de potássio (K₂SO₄), sulfato de cobre hidratado (CuSO₄.5H₂O) e selênio em pó; em torno de 0,3 g de ácido salicílico; e 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. Posteriormente, essa mistura foi aquecida gradualmente até 400°C. O aquecimento foi interrompido após o extrato ter ficado claro. A solução

digerida, depois de esfriar, foi posta em uma unidade de destilação semi-micro Kjeldahl. O amônio é liberado com a adição de NaOH, convertido em amônia, em meio básico. A amônia foi destilada por arraste de vapor d'água, sendo recolhida em erlenmeyer contendo ácido bórico (H_3BO_3) e indicador. A titulação equivalente de amônia foi realizada utilizando-se ácido sulfúrico $0,001 \text{ mol}_c \text{ L}^{-1}$. A análise do nitrato, usada para conferência da concentração existente nas soluções preparadas, foi realizada pelo método colorimétrico, com o auxílio de um espectrofotômetro. A concentração de nitrogênio total foi calculada utilizando-se a equação:

$$N_{\text{Total}} (\text{mg.L}^{-1}) = (V_{\text{ga}} - V_{\text{gb}}) \times N \times f \times 14 \times 1000/V_a \quad (1)$$

em que,

V_{ga} – volume de ácido gasto na titulação da amostra (mL);

V_{gb} – volume de ácido gasto na titulação do branco;

V_a – volume de amostra (mL);

N – normalidade da solução ácida ($\text{mol}_c.\text{L}^{-1}$);

f – fator de valoração da solução titulante (adimensional).

Os valores de concentração real, obtido com a quantificação do nitrato pelo método colorimétrico, foram relacionados aos obtidos pela quantificação realizada utilizando o método Kjeldahl modificado, ajustando-se, por regressão, uma equação matemática que apresentasse o maior coeficiente de determinação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Os resultados das concentrações de nitrogênio total obtidos utilizando-se o método de Kjeldahl modificado estão apresentados no Quadro 1. Verifica-se que ao se utilizar o método de Kjeldahl modificado houve subestimativa na quantificação da concentração de nitrogênio total na amostra que, no caso em foco, era constituída por apenas formas nítricas. Entretanto, a discrepância foi sempre proporcional à concentração, tendo os valores reais (quantificados utilizando-se o método colorimétrico), se distanciado, em média, 20,2% dos valores reais. Em razão disso, pode-se ajustar um modelo linear para explicar o comportamento dos dados (Figura 1), tendo sido obtido um coeficiente de determinação (R^2) de 0,999, valor indicativo de que o modelo ajustado representa muito

bem o comportamento dos dados. A equação de ajuste obtida entre a concentração média encontrada pelo método Kjeldhal e os valores reais é:

$$y = 1,2604 x - 0,0674 \quad (2)$$

em que,

y – concentração de nitrogênio real (mg L^{-1} de N-NO_3^-);

x – concentração de nitrogênio kjeldhal (mg L^{-1} de N-NO_3^-).

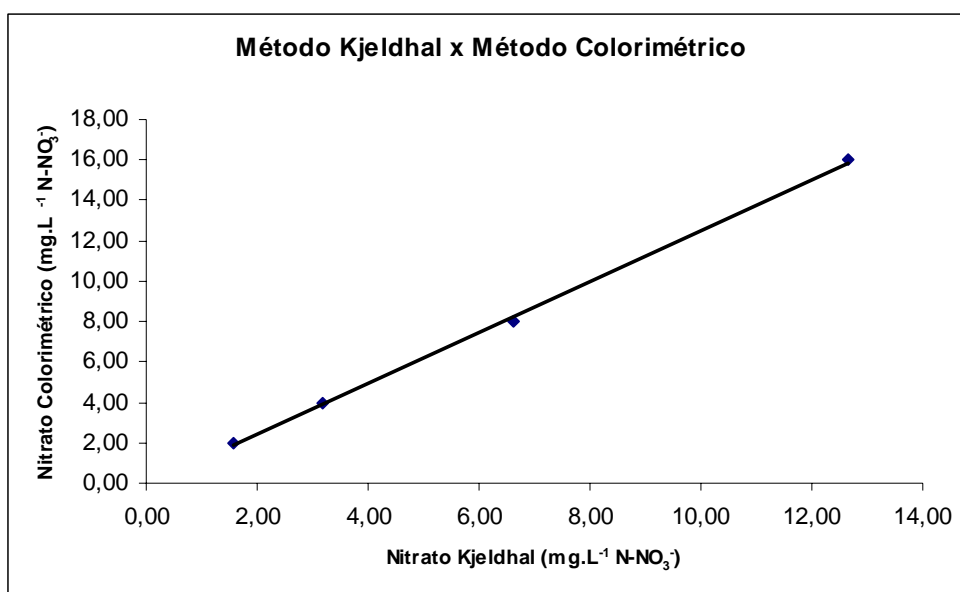


Figura 1. Curva de concentração de nitrato, quantificado pelo método colorimétrico, como função do método de Kjeldhal modificado.

Quadro 1. Concentração de nitrogênio, em mg.L^{-1} , obtida pelo método Kjeldhal modificado, nas soluções com concentrações conhecidas de nitrato

Repetições	Concentração das soluções (mg L^{-1} de N-NO_3)			
	2,0	4,0	8,0	16,0
1	1,84	3,17	6,55	12,67
2	1,10	3,24	6,68	13,40
3	1,69	3,61	6,55	12,37
4	1,62	2,65	6,77	12,15
Média	1,56	3,17	6,64	12,65

Se houver a presença de nitrogênio orgânico ou amônia na amostra, durante o processo de digestão da mesma, haverá a liberação de amônia que, por sua vez, pode ser parcialmente oxidada se as concentrações de nitrato estiverem acima de 10 mg L^{-1} , produzindo N_2O (APHA et. al, 2005) e essa oxidação pode proporcionar subestimativa nos resultados de quantificação do nitrato. No caso do experimento, tal interferência não ocorreu, visto que as amostras foram preparadas a partir de um sal de nitrato dissolvido em água destilada, ou seja, não haviam formas orgânicas em solução. Porém, em análise de água residuária, este tipo de influência poderá ocorrer. Considerando que, em águas superficiais, a menos que haja poluição excessiva, e em águas residuárias brutas raramente a concentração de nitrato excede $5\text{-}10 \text{ mg L}^{-1}$ MATOS (2004), espera-se que os erros de estimativa de nitrogênio total, quando se utiliza o método Kjeldahl modificado, devam ser pequenos.

CONCLUSÕES: A adição de Ácido Salicílico tornou o método Kjeldahl sensível à presença de diferentes concentrações de nitrato e proporcionou a quantificação do nitrogênio total, incluindo as formas nítricas, nas amostras de água. Contudo, o método proposto deve ser utilizado com cautela na quantificação de nitrogênio total em amostras com altas concentrações de nitrato, como é o caso de águas residuárias tratadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS: CONTIN, A.; VANSELOW, A. P.; BRADFORD, G. R.; WHITTING, L. D.; CHAPMAN, H. D.; PRATT, P. F. Métodos de análises para suelos, plantas y aguas. 1ª Edição. México: Editorial Trillas, 1973. 195p.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA), WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). Standard methods for examination of water and wastewater. 21ª Edição. Washington, 2005. p. 4-103/4-130.

HESSE, P. R., A textbook of soil Chemical Analysis. London: John Murray, 1971. 520p.

MATOS, A. T., Manejo e tratamento de resíduos agroindustriais. Caderno didático n° 32, Viçosa – MG: Associação de Engenheiros Agrícolas de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Agrícola da UFV, 2004.

MATOS, A. T., Qualidade do meio físico ambiental. Caderno didático n° 33, Viçosa – MG: Associação de Engenheiros Agrícolas de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Agrícola da UFV, 2007.

MENDHAM, J., DENNEY R. C., BARNES J. D., THOMAS M. J. K. Vogel, análise química quantitativa. 6ª Edição. Editora LTC, 2002.