

Q AN. 26

**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**

**FACULDADE DE CIÊNCIAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**TRABALHO DE LICENCIATURA**

**Título: *Ensaio de Um Redutor de Cádmio Aplicado à Determinação do Teor De Nitrito e Nitrato da Baía de Maputo***

**Autor: Rogério Jossias Macie**

U. E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E. 50-T.1
DATA 17.10.06
AQUISIÇÃO QUÍMICA
COTA

Maputo, Abril de 2002

À minha esposa, Alice Alexandre Bila e  
à minha filha Eliana Cristina Jossias Macie,  
pela paciência e apoio moral.

Aos meus pais, Bartolomeu Macie e Cristina Tembe,  
pelos incentivos, sacrifícios passados, assim como a sua presença ao longo  
destes anos.

Ao Sr. Prof. Doutor Carvalho Madivate,  
pelo apoio moral prestado mesmo nos momentos mais difíceis.

**UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE**

**FACULDADE DE CIÊNCIAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**TRABALHO DE LICENCIATURA**

**Título: *Ensaio de Um Redutor de Cádmio Aplicado à Determinação do Teor De Nitrito e Nitrato da Baía de Maputo***

**Autor: Rogério Jossias Macie**

**Supervisor: Doutor Rui C. da Maia  
Co-supervisora: Dra. Aida Massango**

**Maputo, Abril de 2002**

## Agradecimentos

Tenho a exprimir o meu profundo reconhecimento ao Sr. Doutor Rui C. da Maia e à Sra. Dra. Aida Massango, respectivamente supervisor e co-supervisora deste trabalho, pelos ensinamentos, paciência, acompanhamento e aconselhamento sem os quais teria sido muito difícil a sua conclusão.

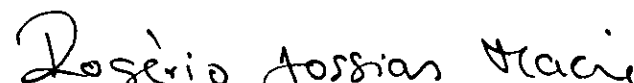
A todos os docentes do Departamento de Química da UEM, o meu muito obrigado.

Endereço os meus sinceros agradecimentos aos senhores drs. Venílido E. Mussane e Moisés E. Mabui, pela preciosíssima colaboração em todos os momentos.

Finalmente, gostaria de exprimir a minha gratidão aos funcionários do Departamento, os senhores Ernesto Panguene, Luís Nhumbate e Sra. Madalena, pelo apoio prestado durante o trabalho experimental.

Maputo, Abril de 2002

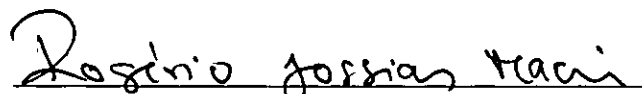
O autor

  
Rogério Jossias Macie

### Declaração sob palavra de honra

O presente trabalho de Licenciatura foi realizado pelo autor com base nos recursos a que se faz referência ao longo do texto.

O autor

  
Rogério Jossias Macie

Maputo, Abril de 2002

## Índice Geral

Dedicatórias	i
Agradecimentos	ii
Declaração sob palavra de honra	iii
Índice geral	iv
Índice de tabelas	vii
Índice de figuras	viii
Resumo	ix
1 - Introdução	1
2 - Importância económica e ecológica da Baía de Maputo	1
3 - Significado ambiental do nitrato e nitrito nas águas	4
4 - Objectivo do trabalho	7
5 - Metodologia	7
5.1 – Amostragem	7
5.2 – Análises químicas	8
5.3 – Discussão e tratamento dos resultados	8
6 - Abordagem teórica	10
6.1 – Natureza da energia radiante	10
6.2 – Interação entre a matéria e a energia radiante	11
6.3 – Medições colorimétricas	12

6.4 – Leis da espectrofotometria	13
6.5 – Lei de Bouguer – Lambert	14
6.6 – Lei de Beer	16
6.7 – Desvios da Lei de Lambert – Beer	18
6.8 – Instrumentação – Espectrofotómetros de Ultravioleta-Visível	20
6.9 – Componentes de espectrofotómetros	21
6.10 – Curvas espectrais em espectrofotometria	22
6.11 – Processo de selecção do comprimento de onda	23
6.12 – Interferências	24
6.13 – Métodos de obtenção de resultados analíticos	25
6.13.1 – O método de curva de calibração	25
6.13.2 – O método de adição padrão	27
6.14 – Sobre a determinação de nitrito e nitrato em amostras de águas naturais	29
7 - Parte Experimental	32
7.1 – Equipamento e reagentes	32
7.2 - Reagentes e soluções tampão	34
7.3 - Calibração	35
7.4 – Preparação das soluções	36
7.5 _ Cálculo dos factores de conversão	37
7.6 – Determinação do nitrito e nitrato nas amostras de água	38

7.7 – Interferências	38
7.8 – Estudo da eficiência do reductor	39
7.9 – Verificação da linearidade da curva de calibração	41
8 – Apresentação dos resultados	44
8.1 – Teores de nitrito e nitrato na Baía de Maputo	44
9 – Conclusões	46
10 – Bibliografia	48



## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Componentes de espectrofotómetros	21
Tabela 2 – Dados para o cálculo do factor de calibração	40
Tabela 3 – Dados para a curva de calibração do $\text{NO}_2^-$	41
Tabela 4 – Teores de nitrato obtidos para amostras de água da Antárctida	43
Tabela 5 – Teores de nitrito e nitrato na Baía de Maputo	45

## Índice de Figuras

Figura 1 – Área de estudo com indicação dos rios	2
Figura 2 – Mudanças que ocorrem nas formas de nitrogénio	5
Figura 3 – Locais de amostragem	9
Figura 4 – Atenuação de uma radiação por uma solução absorvente	14
Figura 5 – Exemplo de um espectro de absorção de um complexo	22
Figura 6 – Exemplo da aplicação do método da curva de calibração	27
Figura 7 – Exemplo da aplicação do método de adição padrão	28
Figura 8 – Esquema da coluna redutora	32
Figura 9 – Curva de calibração para nitrito	42

## Resumo

O presente trabalho com o título “ Ensaio de um redutor de cádmio aplicado à Determinação do teor de nitrito e nitrato nas águas da baía de Maputo” enquadra-se no programa de investigação ambiental no Departamento de Química da UEM.

Trata-se da montagem e ensaio de um redutor tubular com vista à verificação da sua aplicabilidade em águas da baía.

Com base no trabalho com esse instrumento, são apresentados os resultados sobre os teores de *nitrato* e *nitrito* em amostras colhidas na Baía de Maputo em Maio de 1997.

As determinações de *nitrito* foram realizadas com base no método de *diazotação* em presença de ácido sulfanílico e N-(1-naftil)-etilenodiamina, com formação de complexos cuja absorvância foi a seguir medida num espectrofotómetro na região do visível.

Para a determinação do *nitrato* usou-se o método da redução a *nitrito* com amálgama de cádmio. A parte espectrofotométrica da análise é semelhante ao caso da determinação do *nitrito*.

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que o teor de *nitrato* na zona da Baía de Maputo durante o período do estudo, correspondia a uma média de  $1.0\mu\text{mol/L}$  e o de *nitrito*,  $0.2\mu\text{mol/L}$ , que são valores normais em baías e estuários.

## 1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho com o título “ Ensaio de um redutor de cádmio aplicado à determinação do teor de nitrito e nitrato nas águas da baía de Maputo” enquadra-se no programa de investigação ambiental no Departamento de Química da UEM.

Trata-se da montagem de um redactor tubular com vista à verificação da sua aplicabilidade na determinação de nitrato em águas naturais. Com esse instrumento pretendia-se completar a recolha de dados de interesse químico, ambiental e oceanográfico, como um complemento aos dados anteriormente produzidos, nomeadamente a determinação de elementos maiores, metais pesados e alguns nutrientes nas águas da Baía de Maputo

## 2. IMPORTÂNCIA ECONÓMICA E ECOLÓGICA DA BAÍA DE MAPUTO

A baía de Maputo é uma zona de grande produtividade em termos de pescarias, sobretudo devido à existência de 5 rios desaguando nessa região[1]. A figura 1 indica os cinco (5) rios, nomeadamente: Umbeluzi, Tembe, Maputo, Incomati e Matola.

Se por um lado estes rios, alguns deles vindos dos países vizinhos, contribuem com nutrientes para a produtividade pesqueira, por outro, eles são um veículo de transporte de poluentes de origem industrial e agrícola produzidos localmente ou provenientes dos países vizinhos.

De facto, as práticas agrícolas nos países vizinhos são baseadas na utilização de pesticidas, o que por si só representa uma fonte de contaminação dos cursos de água, que desaguam na Baía de Maputo.

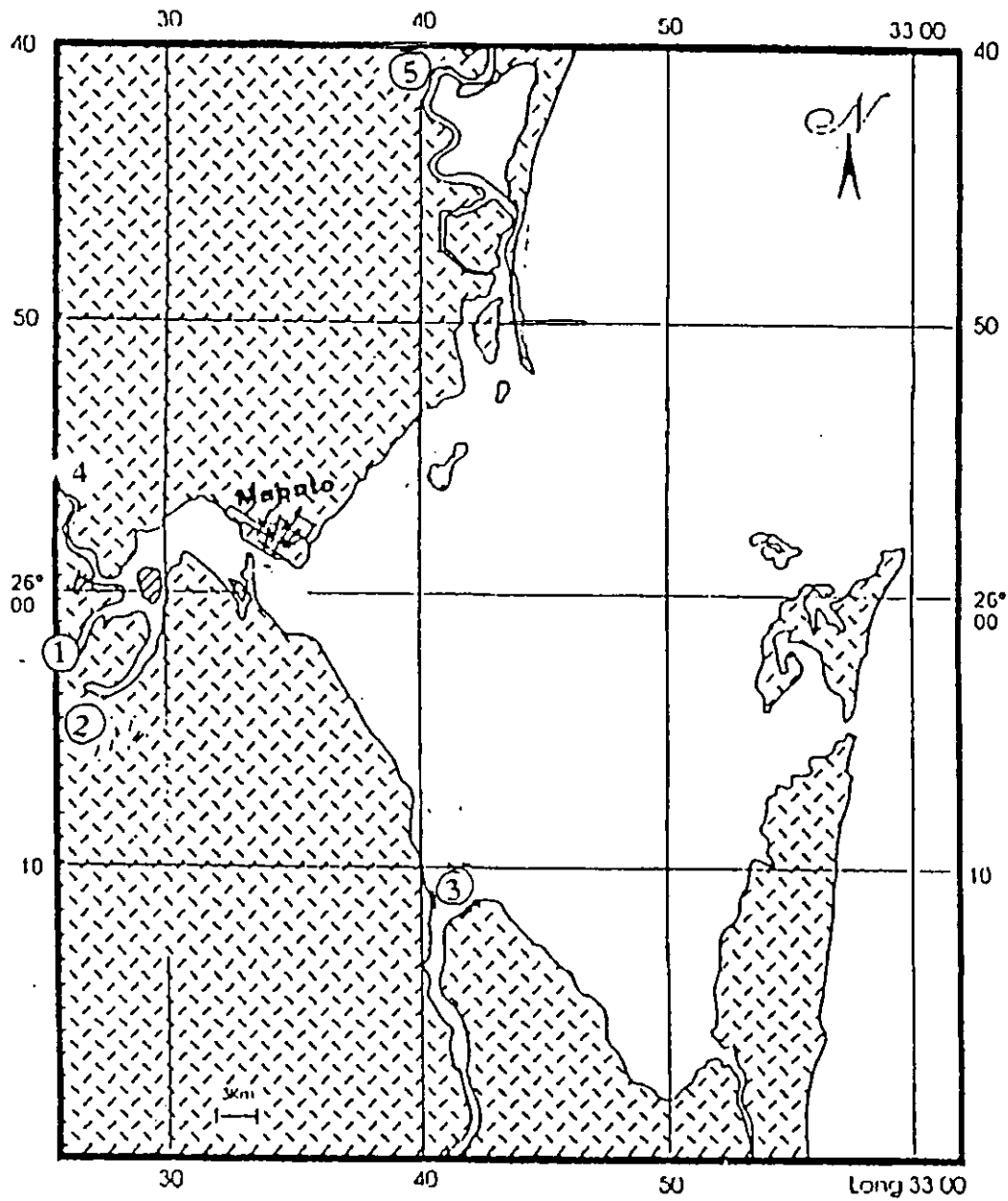


Figura 1 - Área de estudo com indicação dos rios

- 1 - Umbelúzi
- 2 - Tembe
- 3 - Maputo
- 4 - Matola
- 5 - Incomáti

A grande densidade populacional contribui também como principal fonte da contaminação da água da baía, na medida em que apesar da construção do sistema de drenagem do Infulene, grande parte das descargas das águas domésticas continua sendo enviada para a baía sem tratamento prévio[2,3,4].

É ecologicamente desejável que a qualidade da água na região da baía esteja dentro dos critérios internacionalmente aceitáveis, principalmente devido às seguintes razões [ 2,5]:

- 1) O valor estético e recreativo da água da baía contribui para o bem estar da população, para a atracção de turistas e representa uma fonte de rendimento para muitos sectores da economia nacional;
- 2) A contaminação bacteriológica e química tem um efeito detrimental para a capacidade de exportação de produtos marinhos locais, particularmente para a Comunidade Europeia. Foram já registados casos de restrição de exportações de produtos marinhos moçambicanos para a Europa por motivo de surtos de cólera na cidade e arredores de Maputo.
- 3) Mais de 8000 famílias de baixo rendimento dependem da colheita de amêijoa e produtos similares na orla costeira para a sua sobrevivência.
- 4) Os viveiros de corais na baía são os situados mais a sul do hemisfério, e por isso representam um ecossistema sem igual;
- 5) Existem indústrias de extracção de sal em vários pontos ao longo da costa. A qualidade química do sal vai depender da qualidade da água da baía. Tal indústria garante empregos a centenas de pessoas;

6) Projecta-se a construção de viveiros de camarão para efeitos de exportação na zona da Costa do Sol.

Pelas razões indicadas acima, torna-se necessário o controle químico contínuo das águas da baía de Maputo.

Neste âmbito, era de extrema importância a construção de um reactor que possibilitasse a determinação de nitrito na baía. Deve-se tomar em conta que presentemente, a determinação de nitrato é considerada uma das análises químicas mais difíceis de realizar na rotina analítica. O trabalho apresentado sumariza o conjunto de actividades de cerca de nove meses de trabalho, que foi o tempo necessário para se ter o domínio completo dos parâmetros de funcionamento do *reactor tubular* para a redução do nitrato

### 3 – SIGNIFICADO AMBIENTAL DO NITRATO E NITRITO NAS ÁGUAS

A determinação do *nitrato*, *nitrito*, *amônia* e outras formas de se expressar a concentração dos compostos de nitrogénio tem sido feita em águas por várias razões, principalmente como uma forma de se aferir a sua qualidade sanitária [6]. De facto, na ausência de testes bacteriológicos é possível medir a contaminação de uma água com base nesses teste químicos.

Em geral, as águas afectadas de poluição recente, apresentam o nitrogénio na forma de macromoléculas protéicas. Com o tempo, o nitrogénio protéico é convertido para forma de *amônia*, e, mais tarde, prevalecendo condições aeróbicas ocorre a oxidação da amónia produzindo-se então, o *nitrito* e o *nitrato*. Sendo assim, aquelas águas contendo predominantemente nitrogénio orgânico e *amônia*, são consideradas como recém contaminadas e como tal, extremamente perigosas e não adequadas para o consumo humano

As águas com predominância de *nitrito* são também de qualidade bastante questionável. Por outro lado aquelas águas indicando predominância de *nitrate* consideram-se como não representando séria ameaça à saúde pública, e de certa forma livres de contaminação.

Mesmo assim e tomando em conta a ligação entre os teores de *nitrate* em águas e a ocorrência de doenças crónicas em crianças, estes devem ser limitados a valores de referência regulados por lei na maior parte dos países [7]. A figura 2 indica as mudanças que ocorrem com as diferentes formas de nitrogénio presentes em águas poluídas sob condições aeróbias na unidade de tempo.

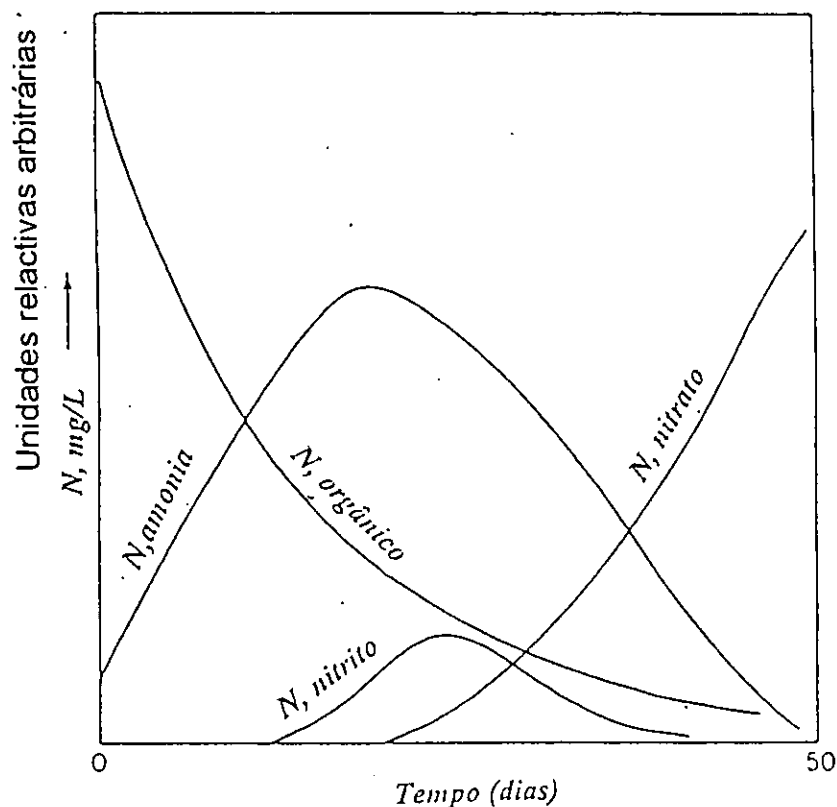


Fig. 2 – mudanças que ocorrem nas formas de nitrogénio presente em águas poluídas em condições aeróbicas



O *nitrito* ocorre na água do mar como intermediário na redução microbiana do *nitrito* ou na oxidação da *amónia*. Além disso, o *nitrito* pode também ser um produto de excreção do *fitoplâncton*, especialmente durante o período de “feeding” quando um excesso de nutrientes ( *nitrito* e *fosfato*) estimulam o crescimento exponencial do *plancton*. Os teores naturais de *nitrito* na água do mar são abaixo de 0.1  $\mu\text{mol/L}$  [8].

Longe dos centros urbanos torna-se pouco provável encontrar contaminação proteica, principalmente devido à permanente circulação da água e a existência de teores normais de oxigénio dissolvido. Desse modo, é também pouco provável que águas superficiais tenham teores consideráveis em *nitrito*, prevalecendo unicamente o *nitrito*.

Para o caso das zonas costeiras ou zonas portuárias, existe em todo o caso um grande potencial de se detectar *nitrito* devido às descargas de águas residuais, normalmente feitas à superfície e sem nenhuma forma de pré-tratamento.

#### 4 – OBJECTIVO DE TRABALHO

Este trabalho tem como objectivos:

- a) construir um *reactor tubular* para a determinação de nitrato em águas;
- b) aplicar tal instrumento na determinação de nitrato nas águas da Baía de Maputo;
- c) fazer uma avaliação qualitativa sobre os níveis de poluição por nitrato e nitrito na região.

#### 5 . METODOLOGIA

A actividade constitui na amostragem, análises químicas, discussão e tratamento dos resultados.

##### 5.1 – Amostragem

Foi levada a cabo em períodos de maré alta. As amostras foram colhidas em duplicado, à superfície, em Maio de 1997. a amostragem foi sempre feita em período sem chuva (as últimas 48 horas) e os locais encontram-se devidamente assinalados na figura 3. os pontos assinalados são:

- 1 – Xefina
- 2 – Escola Náutica
- 3 – Porto de Maputo
- 4 – Cais da SONEFE
- 5 – Terminal do amoníaco

## 5.2 - Análises Químicas

As determinações do *nitrito* foram realizadas com base no método da *diazotação* em presença de dois reagentes orgânicos; ácido sulfanílico e N-(1-naftil)-etilenodiamina, tendo a absorvância do complexo formado sido medida num espectrofotómetro. Para a determinação de nitrato usou-se o método da redução a *nitrito* com amálgama de cádmio, e posterior leitura da absorvância.

## 5.3 - Discussão e tratamento dos resultados

Foram aplicados métodos adequados para a avaliação dos resultados e tecidas conclusões, com base na verificação dos resultados obtidos por cada uma das técnicas aplicadas.

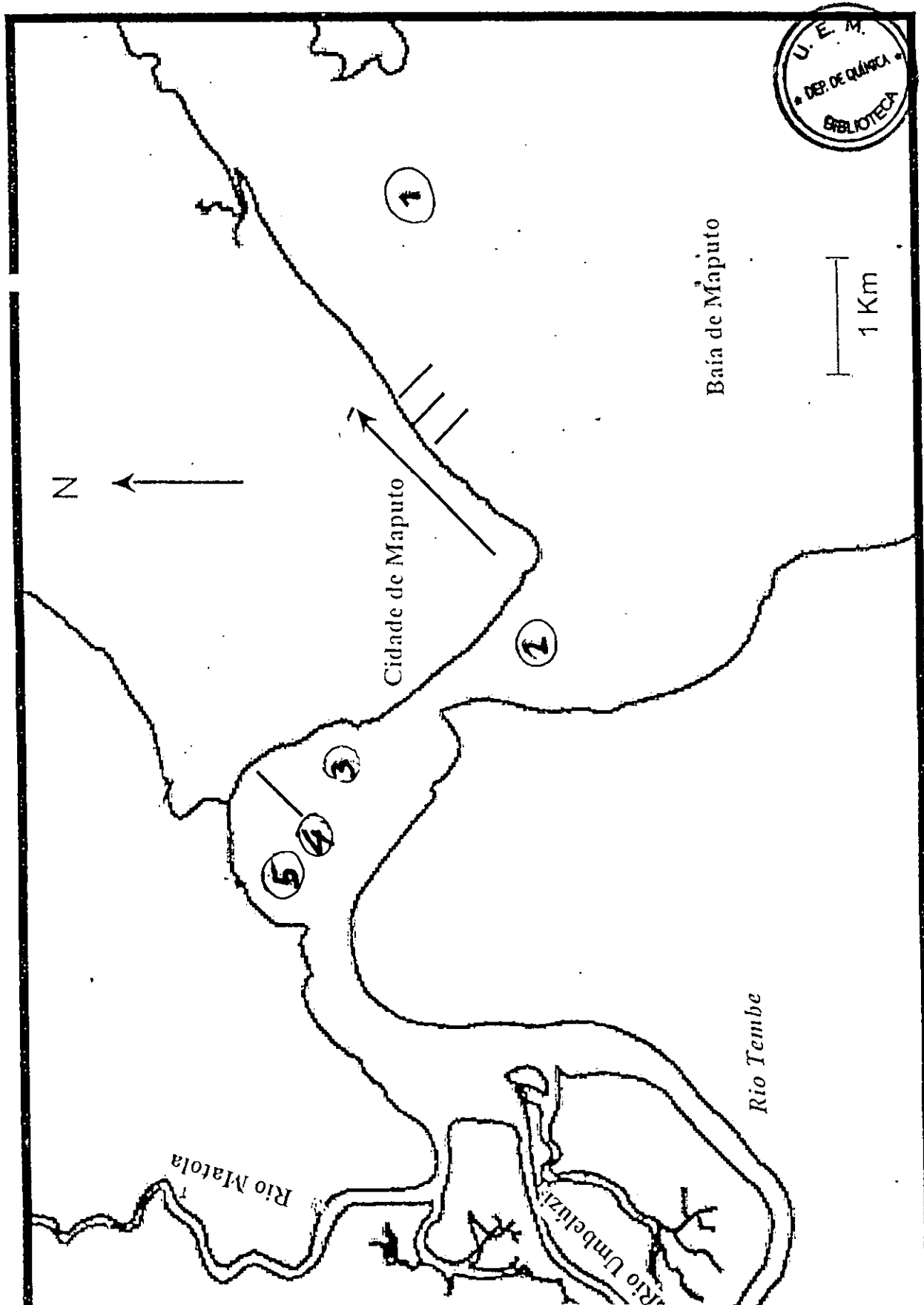


Fig. 3 – Locais de amostragem no âmbito deste estudo assinalados com um círculo à volta do número

## 6. ABORDAGEM TEÓRICA –Espectrofotometria UV-VIS

Quando um feixe de energia radiante monocromática passa através de uma capa homogénea de solução, uma parte da energia é absorvida e outra parte é transmitida [9].

Existe uma estreita relação entre a concentração da dita solução e a porção da luz absorvida ou transmitida. Os métodos colorimétricos de análise baseiam-se na absorção selectiva de radiação electromagnética de diversas energias do espectro por um sistema homogéneo, estabelecendo-se uma relação entre esta absorção e a concentração da substância investigada no tal sistema.

### 6.1 - Natureza da energia radiante

A energia radiante mostra normalmente um comportamento dual de onda ou partícula.

Nos fenómenos de difracção, interferência e polarização, a radiação apresenta propriedades ondulatórias, já que não necessita de um meio físico para a sua propagação, mas nos fenómenos de emissão e absorção, as radiações apresentam características corpusculares na forma de pacotes discretos de energia denominados *fotões* ou *quantas*, os quais têm energia proporcional à frequência de tais radiações podendo a sua energia ser descrita como:

$$E = h \cdot \nu \quad (1)$$

Onde:

E – energia de radiação (do fotão) [erg<sup>1</sup>]

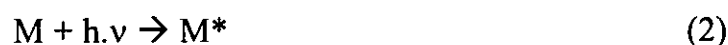
$\nu$  - frequência em ciclos por segundo [Hertz]

h – Constante de Plank = 6,626176 (36) x 10<sup>-34</sup> Js

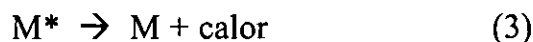
## 6.2 - Interação entre a matéria e a energia radiante

Os átomos e as moléculas podem absorver fotões se a frequência de tais fotões for a mesma que a frequência característica dos electrões ou dos átomos nas moléculas. Nesse caso diz-se então, que a matéria que absorveu tal energia, passou ao estado excitado.

A absorção de radiação ultravioleta ou visível por uma espécie M pode ser considerada como um processo em duas etapas. A primeira envolve excitação como é mostrado pela equação:



$M^*$  representa a partícula molecular no estado electricamente excitado como consequência da absorção do fotão  $h\nu$ . Sabe-se no entanto que o tempo de vida da molécula no estado excitado é muito curto ( $10^{-8} - 10^{-9}$  s) e então, a molécula passa por processos de relaxamento ( que é a segunda etapa ). O tipo de relaxamento mais comum envolve conversão da energia de excitação em calor; isto é:



Este processo ( relaxamento ) pode também ocorrer por decomposição de  $M^*$  para formar novas espécies (processo de reacção fotoquímica). Alternativamente, este fenómeno pode envolver reemissão de radiação fluorescente e/ou fosforescente. É importante notar que o

tempo de vida de  $M^+$  é usualmente muito curto pelo que a sua concentração em qualquer instante, é ordinariamente desprezível.

Portanto, a quantidade de energia térmica envolvida não é usualmente detectável. Assim, as medições absorciométricas têm a vantagem de criar perturbação mínima do sistema em estudo.

A absorção de radiação de ultravioleta ou visível geralmente resulta da excitação de electrões de valência; como consequência, os comprimentos de onda de picos de absorção podem ser correlacionados com os tipos de ligações que existem na espécie em estudo. A espectroscopia de absorção é, portanto, valiosa para a identificação de grupos funcionais numa molécula, assim como providencia também, um método selectivo de análise quantitativa para compostos contendo bandas que absorvem numa determinada região de espectro.

### 6.3 - Medições colorimétricas

O principio básico da maioria das medições colorimétricas consiste na comparação, em condições bem definidas, entre a cor provocada pela substância presente em quantidade desconhecida numa amostra com a mesma cor provocada por uma quantidade conhecida do material num padrão.

As determinações fotométricas empregam-se para substâncias que têm grupos funcionais que podem absorver luz em qualquer zona de espectro. Tais grupos são conhecidos como grupos cromofóricos. Se a substância não tem grupo cromofórico, é necessário que se realize

uma reacção química de modo que se obtenha produto colorido. Tais reacções de complexação que formam complexos estáveis, isto é, com constantes de dissociação muito baixo, têm concentração de iões livres muito baixa.

Métodos fotométricos sensíveis, são os que correspondem a um valor de absorptividade molar

$$\epsilon \geq 1. 10^4 \text{ (L/mol.cm).}$$

Em colorimetria a cor deve-se, geralmente a um composto formado mediante um agregado de um reagente apropriado do componente a determinar. A intensidade da cor compara-se com a obtida tratando uma quantidade conhecida de uma substância a determinar de igual forma que a amostra .

Na colorimetria visual usa-se, em geral, como fonte de luz, uma fonte natural ou artificial de luz branca. As determinações são feitas num instrumento simples, denominado colorímetro, ou espectrofotómetro.

#### 6.4 - Leis da espectrofotometria

Se um feixe de luz monocromática incide sobre uma capa homogénea parte da luz vai ser reflectida e outra transmitida e outra parte ainda absorvida:

$$P_o = P_r + P_a + P_t \quad (4)$$

Onde:

$P_o$  – poder da energia radiante

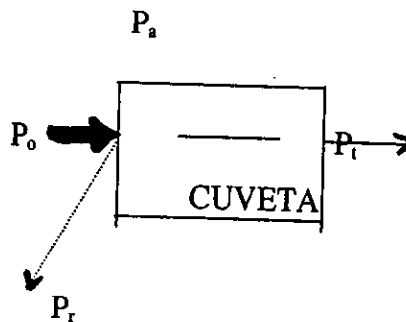
$P_r$  – quantidade de  $P_o$  reflectida

$P_a$  – poder da radiação absorvida

$P_t$  – poder da radiação transmitida



Tal atenuação pode ser esquematizado na figura indicada a seguir.



*Fig.4 - Atenuação de uma radiação por uma solução absorvente*

O valor de  $P_r$  é normalmente compensado desde que se usem cuvetas de um mesmo fabricante para proceder à leitura das amostras. Então;

$$P_0 = P_a + P_t \quad (5)$$

### 6.5 - Lei de Bouguer – Lambert

O enunciado está dividido em duas partes:

1ª - A quantidade de luz monocromática absorvida por um corpo homogéneo é proporcional ao poder de radiação da luz incidente; a relação entre o poder de radiação da luz incidente e a luz transmitida é dada por:

$$P_t = P_o b^{-1} \quad (6)$$

Onde o termo  $b$  indica a fracção de luz incidente que é transmitida por uma capa de 1 cm de espessura.

2ª - O poder da radiação da luz transmitida diminui em progressão geométrica quando a espessura da capa através da qual a luz passa aumenta em progressão aritmética.

$$P_t = P_o b^{-L} \quad (7)$$

Onde  $L$  é a largura do caminho óptico

Combinando ambas as partes da lei podemos dizer que:

Se a luz de poder de radiação  $P$  incide sobre uma capa infinitamente delgada ( $dL$ ) do meio absorvente, a diminuição do poder de radiação  $dP$  da luz incidente, é proporcional a  $P$  e a  $dL$ .

$$- dP = K P dL \quad (8)$$

Fazendo o rearranjo da equação 7 e integrando nos limites de  $P_o$  a  $P_t$  chegaremos a expressão

$$\ln P_t/P_o = -K L \quad (9)$$

ou 
$$P_t/P_o = e^{-kL} \quad (10)$$

Passando para logaritmos e base 10 termos a expressão;

$$P_t = P_0 10^{-aL} \quad (11)$$

onde "a" corresponde ao factor de conversão dos logaritmos naturais a decimais.

### 6.6 – Lei de Beer

A lei de Beer expressa a relação entre o poder de radiação da luz transmitida e a concentração, enquanto que a lei de Bouguer-Lambert expressa a relação entre o poder de radiação da luz transmitida e o caminho óptico.

Beer determina que o poder de radiação da luz transmitida diminui em progressão geométrica quando a concentração da solução analisada aumenta em progressão aritmética.

$$P_t = P_0 b^{-c} \quad (12)$$

Onde C indica a concentração da solução em estudo. Seguindo a mesmo processo de integração referido acima e mudando a base dos logaritmos teremos

$$P_t = P_0 10^{-ac} \quad (13)$$

Combinando as equações e 11 e 13 vai resultar a expressão

$$P_t = P_0 10^{-a.c.l} \quad (14)$$

Que pode a seguir ser transformada para a forma de

$$\log \frac{P_o}{P_t} = a.c.l \quad (15)$$

Se designarmos à razão logarítmica de A, para corresponder a uma grandeza conhecida como absorvância, teremos a lei de Beer na sua forma mais simples como indicado na equação (17)

$$\log \frac{P_o}{P_t} = A \quad (16)$$

$$A = a C L \quad (17)$$

Onde A indica a absorvância da solução, C a concentração em moles/L, a absorptividade molar (L/mol. cm) e L a largura do recipiente onde se coloca a solução em estudo

Em alguns casos é útil a utilização do conceito de Transmitância que pode ser definida como

$$T = \frac{P_t}{P_o} \quad (18)$$

que indica a relação existente entre o poder de radiação da luz transmitida e o poder de radiação da luz incidente, medidos ambos no mesmo comprimento de onda. O valor pode ser também indicado em termos de percentagem de transmitância:

$$\%T = \frac{P_t}{P_o} \quad (19)$$

A absorvância  $A$ , pode também ser definida em termos da transmitância, sendo o logaritmo de base 10 do inverso da transmitância

$$A = \lg \frac{P_o}{P_t} = -\lg \frac{P_t}{P_o} = -\lg T \quad (20)$$

A absorvância é directamente proporcional à concentração da substância em análise enquanto que a absorptividade é uma constante característica da substância em estudo, para um dado comprimento de onda.

$$A = K.C \quad (21)$$

Onde:  $K = a.L = \text{constante}$

### 6.7 - Desvios da Lei de Lambert – Beer

É possível a observação do comportamento de uma substância absorvente através do gráfico das absorvâncias contra as concentrações. Se este toma forma de uma linha recta que passa pela origem das coordenadas, isso poderá significar que a substância em análise obedece à lei de Lambert-Beer. A falta de observância desta lei pode atribuir-se ao facto de um determinado sistema químico não se manter invariável, ou a fenómenos de ordem física.

As limitações dos métodos colorimétricos derivam-se não tanto dos aparelhos como também das reacções químicas utilizadas.

Em muitos casos, o produto a ensaiar não possui propriedades cromogénicas convenientes. A lei de Lambert-Beer, cumpre-se dentro de amplos limites de concentração se a estrutura das moléculas ou iões coloridos da solução não se modificarem com a concentração.

Quantidades pequenas do electrólito que não reagem quimicamente com os compostos coloridos, não afectam a absorção da luz. Todavia, quantidades grandes de electrólito podem modificar o máximo de absorção e, conseqüentemente, o valor da absorptividade.

Há desvios da lei de Lambert-Beer quando o soluto colorido se ioniza, se dissocia ou se associa na solução, pois podem modificar a concentração dos iões ou moléculas dentro da solução.

Os métodos colorimétricos permitem empregar bandas de luz quase monocromáticas, cujos comprimentos de onda se podem estabelecer variando à vontade em forma contínua. A falta de monocromatismo das fontes de luz usados no espectrofotómetro pode também causar certos desvios à lei de Lambert-Beer.

Em resumo, a lei de Lambert – Beer apresenta alguns desvios que se devem às seguintes causas:

- 1 – Carência de monocromatismo do feixe incidente, principalmente quando se usam aparelhos baratos ou fotómetros de filtro onde se inclui na radiação incidente uma banda ampla de comprimento de onda.
- 2 – Mudanças químicas no sistema, como por exemplo, reacção de dissociação, de associação, interacção com o solvente, o efeito de pH e outros aspectos.

- 3 – Altas concentrações de partículas podem provocar alterações de carga, alterando a capacidade para absorver radiações de um determinado comprimento de onda.

### 6.8 - Instrumentação – Espectrofotómetros de Ultravioleta-Visível

Os espectrofotómetros podem classificar-se segundo a região em que eles operam em pelo menos três grupos:

1º grupo – Espectrofotómetros com partes ópticas de vidro, sensíveis a aproximadamente entre 350 – 800 nm; os limites exactos dependem da fonte de luz incidente e do detector como, por exemplo, o caso do Bausch & Lomb Spectronic 20.

2º grupo – Espectrofotómetros que têm partes ópticas de quartzo e que operam na região de Ultravioleta e do Visível aproximadamente entre 200 – 1000 nm.

3º grupo – São os que têm as partes ópticas compostas de sais inorgânicos e de alumínio; geralmente operam acima de 1000 nm.

## 6.9 - Componentes de espectrofotómetros

*Tabela 1 – componentes de espectrofotómetros*

<b>Componente</b>	<b>Região Ultravioleta (UV)</b>	<b>Região Visível (VIS)</b>	<b>Região Infravermelho (IV)</b>
Fonte de radiação	Lâmpada de descarga de H <sub>2</sub>	Lâmpada de Volfrâmio	“Globar” SiC.
Dispersor de radiação	Prisma de quartzo ou rede de difracção	Prisma de vidro, rede de difracção	Prisma de NaCl, KBr
Lentes, células, espelhos	Lentes de quartzo, espelho de alumínio	Lentes de vidro, espelhos de prata ou alumínio	Lentes de janelas de NaCl, KBr e Al
Detector	fotomultiplicador	Fotomultiplicador (célula fotoemissora)	Fotocondutor PbS



### 6.10 - Curvas espectrais em espectrofotometria

A cor de uma solução pode ser representada mediante um gráfico de absorvância em função de comprimento de onda como indicado na figura 5.

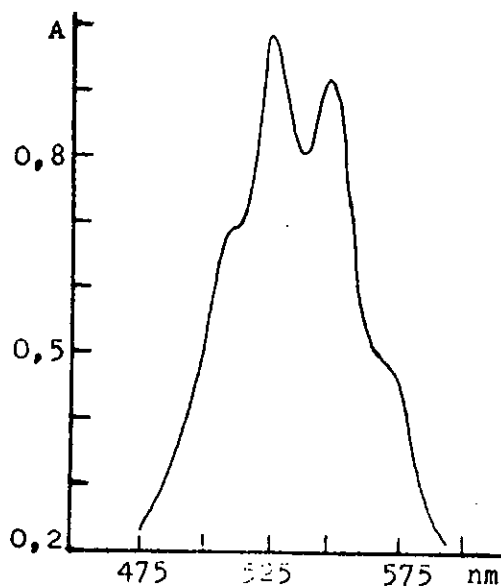


Fig. 5- Exemplo de um espectro de Absorção de um composto complexo na região do visível

Cada substância absorvente possui um espectro característico que os serve para identificar qualitativamente a substância em questão. As medições analíticas quantitativas são normalmente feitas no comprimento de onda onde se verifica o máximo da absorvância.

Quando se desenvolve um novo procedimento de análise pelos métodos espectrofotométricos deve-se obter sempre o espectro de absorção da espécie analisada para assim se poder seleccionar o comprimento de onda ( $\lambda$ ) apropriado. Esse  $\lambda$  deve coincidir sempre com um dos máximos do espectro de absorção da dita solução.

### 6.11 - Processo de selecção do comprimento de onda

Para se seleccionar o comprimento de onda da análise, estuda-se no espectrofotómetro a solução do constituinte que se investiga traçando-se o espectro de absorção depois de haver desenvolvido a cor mediante um reagente adequado. Caso não haja interferência de outros componentes da amostra em análise escolhe-se o comprimento de onda máximo de absorção.

Frequentemente, o reagente que se usa para desenvolver a cor, também absorve no mesmo comprimento de onda. Este tipo de interferência se diminui na prática através de um ensaio em branco que é uma solução que contém todos os componentes da solução a investigar excepto o constituinte de interesse.

Muitas vezes pode-se seleccionar um comprimento de onda no qual o reagente não absorve ou absorve pouco. O comprimento de onda seleccionado é normalmente aquele em que a diferença das absorvâncias do composto colorido e do reagente de desenvolvimento da cor seja máximo. Também é possível haver compensação do sinal do ensaio em branco desde que:

- Se use durante o trabalho, reagentes altamente puros.
- Na curva de calibração, se proceda à subtracção do sinal do ensaio em branco.

Em conformidade com a lei de Beer uma relação linear entre a concentração e a absorvância simplifica o procedimento da calibração assim como os cálculos da análise. Quando isto sucede diz-se que a substância cumpre com a lei de Beer ( a substância obedece à lei de Beer). Apesar de uma recta demonstrar que o sistema cumpre com esta lei, não é necessário

que a série de soluções padrão resultem sempre numa relação linear para construirmos uma curva de calibração válida. É mais fácil traçar uma linha contínua para uma série de padrões em linha recta do que quando elas formam uma curva, mas isso não significa que não se pode utilizar uma linha curva de calibração que relacione a absorvância com a concentração.

As amostras desconhecidas preparam-se com os mesmos reagentes e medem-se nas mesmas condições que os padrões usados.

### 6.12 - Interferências

1 . Os métodos colorimétricos são afectados por fluoreto e fosfato (principalmente polifosfatos) causando erros [8]

2 . A existência de iões estranhos em quantidade pode provocar um aumento ou diminuição de absorção máxima.

Mediante o uso de procedimentos abaixo, é possível conseguir que as reacções coloridas sejam específicas:

- eliminação de interferências, dissimulando os elementos interferentes para formar complexos que não reagem;
- ajuste do pH;
- eliminação de substâncias interferentes por extracção com solvente.

### 6.13 - Método de obtenção de resultados analíticos

Nos métodos utilizados em espectrofotometria UV-VIS para obtenção de resultados analíticos, a determinação da concentração das substâncias de interesse nas soluções é baseada na dependência entre a sua concentração e as diferentes propriedades físicas. Existem vários métodos para a determinação da concentração de uma solução de acordo com as suas propriedades físicas que são:

- a) O método de curva de calibração
- b) O método de adição padrão

#### 6.13.1 - O método de curva de calibração

A relação directa entre as propriedades físicas e a concentração da substância de interesse numa solução pode se determinar através da relação;

$$P = a + b \times C \quad (22)$$

Onde:

*P* – representa o sinal indicado pelo instrumento na medição de uma determinada propriedade física;

*C* – representa a concentração da substância de interesse na solução em estudo;

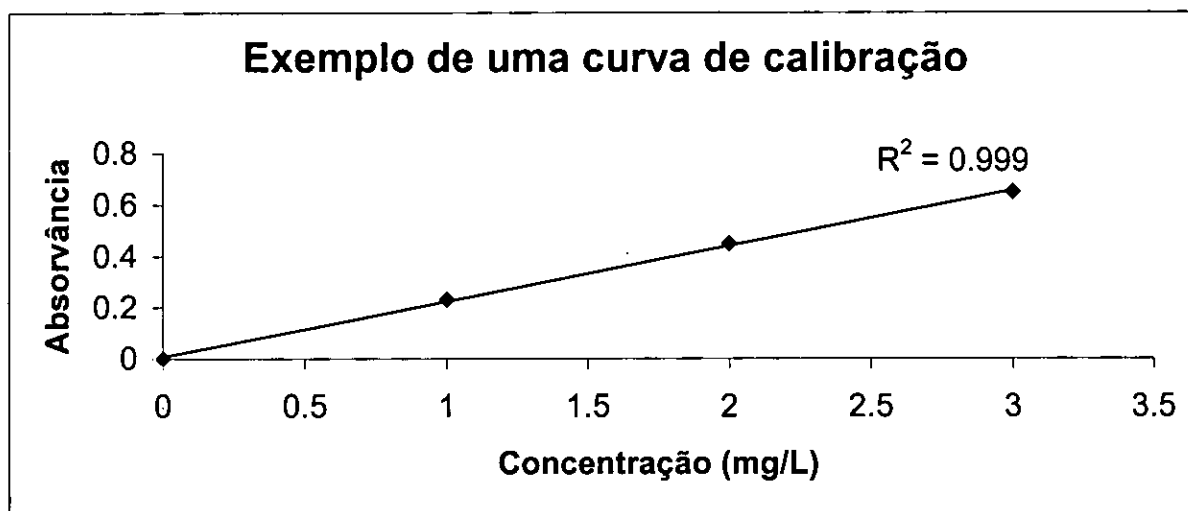
*a* e *b* – representam valores de constantes normalmente conhecidos ou graficamente determináveis.

Se através de um instrumento analítico conhecermos o valor do sinal da propriedade (*P*) pode-se por via da equação (11) graficamente, determinar o valor de (*C*) que corresponde à concentração de um elemento desejado numa amostra em estudo.

Para isso prepara-se uma série de **soluções padrão** de concentrações conhecidas do elemento de interesse;  $C_0, C_1, C_2, C_3, C_4$  tal que  $C_4 > C_3 > C_2 > C_1 > C_0$ . A seguir, procede-se então à medição das respectivas propriedades  $P_0, P_1, P_2, P_3, P_4$  que podem ser valores absorvância.

Com estes dados construi-se uma curva de calibração graficando-se  $P$  (nas ordenadas) e  $C$  (nas abcissas). Desta forma e ligando-se os pontos obtém-se uma linha recta que cumpre com a equação de Beer.

Se o elemento a determinar na amostra (que por sua vez foi preparada de modo completamente análogo às soluções padrão omitindo-se somente a adição do elemento a determinar) nos der um sinal de resposta  $P_x$ , então podemos projectar este valor paralelamente ao eixo das abcissas até ao cruzamento com a recta de união dos vários pontos e daí projectarmos verticalmente até tocarmos no eixo das concentrações. Esse ponto de cruzamento representa a concentração  $C_x$  desconhecida. A Figura 6 indica um exemplar de uma curva de calibração e a forma de determinar a concentração  $C_x$  a partir de um sinal  $P_x$ .



Fi

Fig. 6 Exemplo da aplicação do método da curva de calibração

### 6.13.2 - O método de adição padrão

Muitas vezes a propriedade que queremos medir não depende somente da concentração do componente que queremos analisar na solução mas também de outros factores como:

- Presença de agentes interferentes e impurezas;
- Ocorrência de reacções de hidrólise, oxidação e outras;
- Diferença de viscosidade entre as soluções padrão e as amostras.

A presença de tais factores pode provocar erros grosseiros na análise. Nesses casos recomenda-se a utilização do método de adição padrão .

No método de adição padrão preparam-se várias alíquotas da solução a analisar ( isto é, preparam-se vários recipientes com o mesmo volume de amostra). Na primeira introduz-se uma concentração  $C_0$  do componente a determinar. A seguir introduz-se  $C_1$

na segunda,  $C_2$  na terceira,  $C_3$  na quarta e sempre assim por diante sendo normalmente suficiente a preparação de três a quatro soluções.. A seguir leva-se essas soluções ao instrumento analítico e mede-se o sinal da propriedade resultando assim,  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ .

A figura 7 é referente ao método de adição padrão.

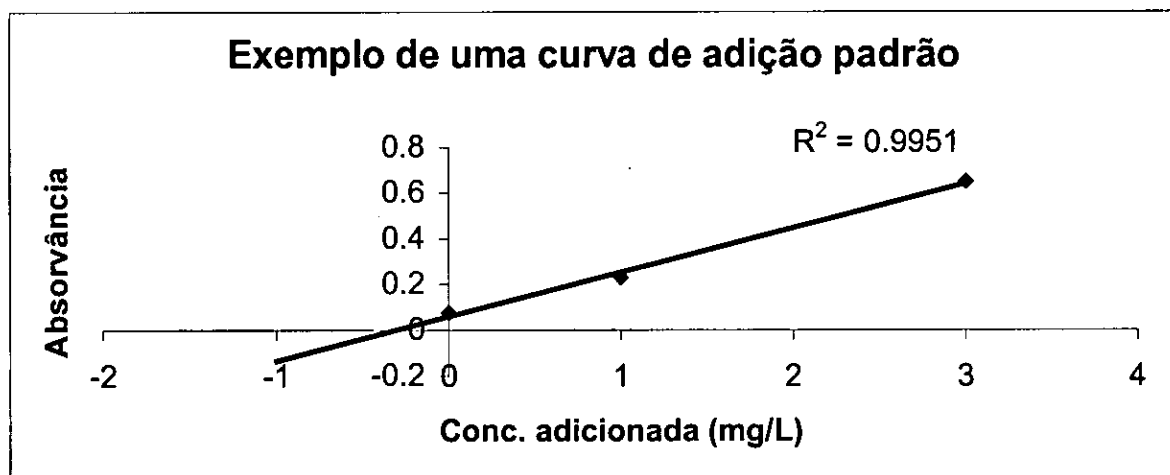


Fig. 7 Exemplo da aplicação do método de adição padrão

Deve-se tomar em conta que a determinação da concentração do componente de interesse (concentração da solução  $C_0$ ), faz-se prolongado a recta de união entre os pontos até se cruzar com o eixo das concentrações no seu lado negativo. A esta técnica se chama de extrapolação da recta de união entre os pontos.



#### 6.14 - Sobre a Determinação de nitrito e nitrato em amostras de águas naturais

A determinação de nitrato/nitrito é sem dúvida uma das análises mais difíceis de realizar na área de controle de qualidade de águas. Existem fundamentalmente duas técnicas a saber: método da brucina e do redutor de cádmio.

##### a) Método da brucina

A brucina é um composto orgânico de origem natural, que em meio ácido e à temperatura elevada reage com os nitratos produzindo uma cor amarelada cuja absorvância pode a seguir ser medida num espectrofotómetro. No entanto, com esta técnica, verificam-se alguns desvios na lei de Beer uma vez que a intensidade da cor depende muito do tempo e da temperatura [7]. Pode ser aplicado para analisar amostras com concentrações à volta de 0.1 - 1 mg/L.

##### b) Método do rasteio espectrofotométrico na região do ultravioleta

Esta técnica usa-se nos casos em que se sabe à priori que as amostras a determinar tem um baixo teor em matéria orgânica, nomeadamente águas sem contaminação ou águas potáveis. É possível uma determinação rápida de nitrato por medição da absorção a 220 nm. Uma vez que a matéria orgânica também absorve a 220 nm mas tal já não acontece a 275 nm, é recomendável fazer-se uma segunda medição da absorção também neste comprimento de onda para se corrigir o valor obtido. Esta correcção é empírica e pode variar de caso para caso dependendo da água em questão uma vez que varia com a natureza e a concentração da matéria orgânica.



Deve-se também acidificar as amostras com HCl 1M para se prevenir a interferência de hidróxidos ou carbonatos quando presentes em concentrações até 1000 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ . Este método não é geralmente aplicado para baías e estuários ou águas poluídas [9,10].

c) Método do redutor de cádmio

O método do redutor de cádmio possui grande sensibilidade para a determinação de nitrato mesmo para o caso de amostras ambientais. Uma amostra filtrada à qual se adicionou cloreto de amónio  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , é passada através de uma coluna especialmente preparada contendo um enchimento de cádmio amalgamado.

O nitrito presente na amostra passa da coluna sem ser reduzido enquanto que durante a passagem, o nitrato é totalmente reduzido pelo cádmio para nitrito. O nitrito é determinado quantitativamente pelo método da diazotação descrito mais abaixo, sendo a medição das absorvâncias levada a cabo a 540 nm.

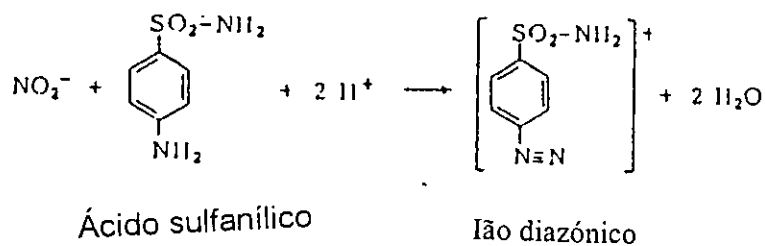
Uma vez que o nitrito presente inicialmente na amostra é simultaneamente determinado, esta técnica mede de facto a soma do nitrato e nitrito presentes na amostra. Desse modo deve-se antes fazer uma análise separada do nitrito (sem a utilização da redução) e esse valor vai então ser subtraído do resultado total após redução do nitrato com a amálgama de cádmio.

A redução quantitativa do nitrato a nitrito depende do metal amalgamado, do pH, e da actividade da superfície metálica. Os resultados da análise podem ser afectados por um valor excessivamente alto do pH causando uma redução insuficiente ou, pelo contrário, surgir uma redução excessiva ultrapassando o estágio do nitrito, devido a uma excessiva força de redução do metal ou devido a um valor relativamente baixo do pH [ 8,11 ].

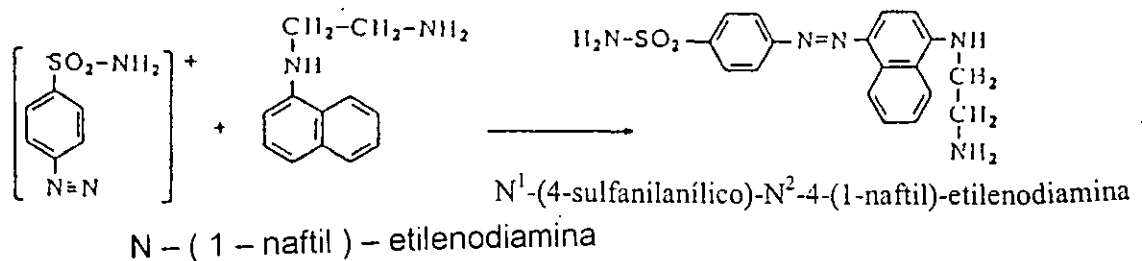
Alguns estudos mostraram que a utilização de cádmio metálico tem algumas desvantagens, mas que tanto o cádmio como o cobre podem ser utilizados sem erros quando amalgamados. Além disso, é necessário adicionar uma solução tampão à amostra de água do mar para controlar-se a estabilidade do valor do pH durante todo o processo de passagem da amostra pela coluna de redução.

Assim que a amostra tenha passado pelo redutor, o pH, a capacidade tampão da amostra e acidez dos reagentes devem ser balanceados de tal modo que o pH final, após a adição dos reagentes esteja abaixo de 2, uma vez que o intervalo óptimo para a reacção de diazotação e formação de composto colorido se encontra entre 0.5 e 2 unidades de pH. As reacções envolvidas podem ser ilustradas segundo as reacções seguintes:

a) Formação do ião diazónico



b) Reacção de produção do composto colorido



## 7 - PARTE EXPERIMENTAL

As amostras, colhidas em sacos de plástico são estáveis por algumas horas após a colheita desde que sejam guardadas num espaço frio e escuro. Quando as análises não podem ser feitas imediatamente após a colheita é necessário adicionar-se vestígios de cloreto de mercúrio  $HgCl_2$  para a sua preservação. Um outro método de as preservar é a colocação num congelador, tendo sido esta a técnica por nós utilizada.

### 7.1 Equipamento e reagentes

1- Coluna redutora de vidro: esta coluna continha na sua parte superior um recipiente contentor da amostra enquanto que na parte inferior se acoplava um tubo plástico flexível que por sua vez passava pelos cilindros móveis de uma bomba peristáltica Gilson para se provocar a sucção da amostra. A figura 8 indica o esquema da instalação utilizada para passar a amostra através da coluna redutora contendo amálgama de cádmio, cujos parâmetros são os seguintes:

- Comprimento total - 60 cm
- Diâmetro Interno - 3 mm
- Tamanho dos grânulos de cádmio - 40 a 60 mesh.

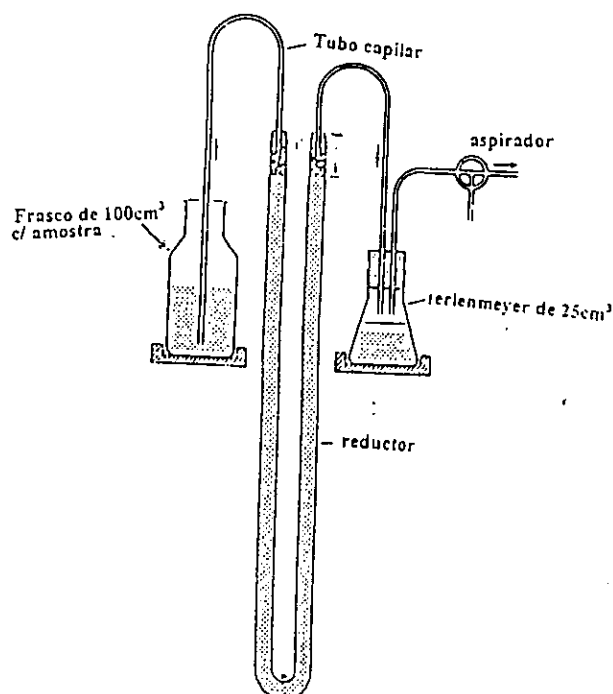


Fig. 8 - Esquema da coluna redutora contendo amálgama de cádmio

2 - Preparação do redutor: como redutor usaram-se lascas de cádmio granulado da Merck " Cadmium grob fur Reductoren". Tal granulado foi lavado com acetona para retirar o óleo e gorduras. Lavou-se seguidamente o material com HCl 2N e finalmente com água bidestilada até eliminação total dos cloretos.

3- Amalgamação: uma quantidade de cádmio, preparada como indicado anteriormente foi metida numa garrafa de Winkler e esta é então enchida até ao gargalo com uma solução  $\text{HgCl}_2$  a 1%. Tapa-se o recipiente evitando entrada de ar e agita-se a mistura por 1.5 h de tempo. Seguidamente a garrafa é aberta introduzindo-se um tubo de vidro e por aí introduz-se água destilada para remover completamente a solução túrbida de cloreto de mercúrio(II).

4- Empacotamento da coluna: a coluna e seu reservatório são enchidos com água destilada. O frasco de Winkler cheio até o gargalo é tapado com um dedo e o seu conteúdo é rapidamente introduzido no reservatório colocando-se o gargalo abaixo da superfície do reservatório para evitar contacto entre a amálgama e o ar. O granulado amalgamado passa assim para a coluna em U até a encher. Coloca-se logo abaixo do reservatório algum algodão de vidro.

5- Manuseamento do redutor: para se pôr o redutor em funcionamento, é preciso fazer passar uma solução padrão de nitrato através do granulado amalgamado. É suficiente passar 3L de uma solução de concentração 40 micromol/L  $\text{NO}_3^-$  para activar a coluna, sendo a eficiência da redução situada entre 92 e 100%. Nos casos de diminuição da eficiência é recomendável diminuir a velocidade de fluxo e até mesmo passar 100 ml HCl 0.1M.

O enchimento deve ser mantido sempre húmido e nenhuma exposição ao ar deve ser permitida, senão o cádmio será removido pelo ácido clorídrico durante o processo

descrito anteriormente. No caso de exposição ao ar o processo de amalgamação descrito anteriormente deverá ser repetido. O tempo de passagem de cerca de 50 mL de amostra através da coluna situa-se entre 25-45 minutos. Uma coluna que é usada regularmente com passagem de soluções relativamente concentradas de nitratos pode durar muitos meses sem que a sua eficiência se reduza abaixo de 90 % [11].

## 7.2 Reagentes e soluções tampão

Para além dos reagentes para o desenvolvimento da cor, descrevem-se aqui também 4 soluções tampão devendo-se escolher somente uma delas em dependência da disponibilidade.

1- Solução de sulfanilamida: 2.5 g de sulfanilamida,  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$  p.a. são dissolvidos numa mistura de 35 ml de HCl concentrado ( $d = 1.18$ ) e 150 mL de água bidestilada. Diluir a um volume final de 250 mL com água bidestilada. Esta solução é estável por mais de 5 meses. Como se disse anteriormente o pH final da amostra deve ser entre 0.5 e 2.0. A quantidade de ácido aqui recomendada é em princípio suficiente mas é sempre recomendável verificar e confirmar para cada tipo de solução tampão.

2- Solução de dihidrocloro de N-(1-naftil)-etilenodiamina aqui chamada como "solução de diamina": Dissolver 0.25 g de  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$  em 250 ml de água bidestilada. Guardar a solução numa garrafa escura, na geleira. Esta solução começa a escurecer passadas algumas semanas pelo que deverá ser mensalmente substituída.

3 - Solução tampão de amónia e cloreto de amónia. Prepara-se uma solução mãe dissolvendo-se 250 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  p.a em água bidestilada. Junta-se então 25 mL de hidróxido de amónia,  $\text{NH}_4\text{OH}$  p.a. e o volume é levado a 1000 mL com água bidestilada.

Prepara-se a seguir uma solução a 2.5 % ( solução de trabalho) diluindo-se 1 volume da solução mãe com nove volumes de água bidestilada. Toma-se então 1 mL da solução de trabalho e adiciona-se a 50 mL da amostra. Na pratica verificou-se ser mais prático impregnar a coluna de redução com 200 mL da solução mãe. Dependendo do pH da água do mar, esta impregnação de tampão com a solução mãe deve ser repetida de 15 em 15 amostras.

Para se fazer o ensaio em branco, passar 100 mL de água bidestilada pela coluna, desprezar os primeiros 25 mL e recolher três fracções de (25 + 25 + 25 mL).

4- Solução tampão de ácido bórico: 50 g de  $H_3BO_3$ , p.a. e 30 g de bórax,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ , p.a., são dissolvidos em água bidestilada e o volume levado a 1L. Toma-se 1 mL deste tampão e adiciona-se a 5 mL da amostra de água a analisar.

No caso deste trabalho optou-se por uma solução tampão de hidróxido de amónia- cloreto de amónia, indicada acima com o número 3.

### 7.3- Calibração

Para assegurar que as condições de trabalho escolhidas produzam um bom resultado, é recomendável uma calibração com diferentes concentrações de nitrato. Assim que o procedimento estiver sob controle, pode-se correr duplicados ou triplicados de uma única concentração. A calibração pode ser feita com soluções de nitrato preparadas em água bidestilada até uma concentração de 15 mg/L  $NO_3^-$ . Para concentrações de nitrato mais altas recomenda-se o uso de soluções de água do mar artificial devido `a ocorrência de um efeito salino.

A - Solução mãe de nitrato. Dissolver 1.0111 g de nitrato de potássio  $\text{KNO}_3$ , p.a. em água bidestilada e levar a 1L. A solução é estável desde que se conserve em lugar fresco. 1 mL = 1.0 mg  $\text{KNO}_3$

B - Solução diluída de nitrato. 10 mL da solução mãe são diluídos com água bidestilada até 1L. 1 mL = 0.01 mg  $\text{KNO}_3$ .

C - Água do mar artificial. Dissolver 310 g de cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$  p.a., 100 g de sulfato de magnésio,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  p.a., e 0.5 g de hidrogênio carbonato de sódio,  $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  p.a. em 10 litros de água bidestilada. A salinidade desta água corresponde a cerca de 33.7‰ (33.7 por mil)

Para a calibração, prepara-se uma série de concentrações padrão a partir da solução mãe e da solução de trabalho de nitrato, por diluição com água bidestilada ou água do mar artificial, em dependência do intervalo de concentração nas amostras a estudar. As soluções padrão são preparadas em quantidades de 1 litro no mínimo para se permitir um trabalho contínuo.

#### 7.4 - Preparação das soluções

1 mL de solução de nitrato diluído para 1L = 0.1  $\mu\text{mol/L}$

5 mL de solução nitrato diluído para 1L = 0.5  $\mu\text{mol/L}$

10 mL de solução nitrato diluído para 1L = 1  $\mu\text{mol/L}$

50 mL de solução nitrato diluído para 1L = 5  $\mu\text{mol/L}$

10 mL de solução mãe de nitrato para 1L = 0.1 mmol/L

20 mL de solução mãe de nitrato para 1L = 0.2 mmol/L

30 mL de solução mãe de nitrato para 1L = 0.3 mmol/L

As amostras padrão são tratadas da mesma maneira que as amostras de água a analisar, tomando-se 1 mL de solução tampão por cada 50 mL da amostra e passando pela coluna de redução. Ao se correr duplicados, passam-se 100 mL de amostra e despreza-se os primeiros 50 mL que atravessaram a coluna e recolhe-se duas porções de 25 + 25 mL. As soluções do ensaio em branco de água destilada ou da água do mar artificial são passadas pela coluna antes das amostras.

### 7.5 Cálculo dos factores de conversão

As soluções padrão devem ser submetidos à reacção de coloração e à análise química. A cada uma das amostras junta-se 1mL de sulfanilamida e agita-se fortemente por cerca de 1 min. Junta-se a seguir 1 mL da solução de diamina e agita-se o frasco. Deixa-se desenvolver a cor por 15 min e leva-se ao espectrofotómetro onde se determinam as absorvâncias dos ensaios em branco de água bidestilada e das soluções padrão a 540 nm.

Todas as leituras devem ser concluídas dentro de 1 hora devido à instabilidade dos reagentes após a mistura. Se, a título de exemplo se usar uma solução padrão de 2 micromol/L  $\text{NO}_3^-$  para a calibração, o respectivo factor de calibração  $F$ , será calculado segundo a fórmula:

$$F = \frac{2}{(A_{st} - A_{br})}$$

Onde  $A_{st}$  é a absorvância média do padrão e  $A_{br}$  a absorvância média dos ensaios em branco.



### 7.6 Determinação do nitrito e nitrato nas amostras de água

As amostras são misturadas com 1 mL de sulfanilamida e após agitação se acrescenta a solução de diamina conforme indicado acima.

Após 30 minutos de desenvolvimento da cor determina-se a absorvância a 540 nm. A concentração de nitrito é então calculada segundo:

$$\text{Nitrito, micromol/L} = F \times (A_s - A_{br} - A_t)$$

Onde  $A_s$  indica a absorvância de uma determinada amostra analisada,  $A_{br}$  indica a absorvância do ensaio em branco e  $A_t$  indica a absorvância causada pela turbidez da amostra nos casos em que tal existe. Este valor é igual a zero para amostras limpas ou decantadas.

Quando a amostra não for límpida, a determinação da turbidez ( $A_t$ ) faz-se adicionando 1 mL de sulfanilamina a 25 mL da amostra em causa e lendo a absorvância a 540 nm após 1 min. A equação acima vai, no caso de se analisar uma amostra que passou por um redutor de cádmio corresponder à soma do nitrito e nitrato na amostra original. A concentração de nitrato aparente deve então ser subtraída pelo teor de nitrito que existia originalmente.

A exactidão do método indica-se como sendo  $\pm 3\%$  para teores de 0 - 10 micromol/L [ 8].

### 7.7 Interferências

A determinação de nitrato em água do mar não costuma sofrer de interferências apreciáveis. O chamado efeito salino verifica-se somente para altas concentrações de nitrato e tal pode ser evitado desde que se diluam as amostras.



### 7.8 Estudo da eficiência do reductor

Antes da utilização propriamente dita do reductor de cádmio e após a activação, segundo o descrito em 7.1, tornava-se necessário determinar os parametros do seu funcionamento, nomeadamente, testar o rendimento da conversão do nitrato a nitrito.

Para esse efeito, foram preparadas duas soluções contendo uma delas uma concentração de 3 micromol/L (nitrato) enquanto a outra continha 0.6 micromol/L (nitrato) tendo elas sido designadas como *referência 1* e *referência 2* respectivamente.

Coloca-se no reservatório da coluna de redução 100 mL de água bidestilada, e corre-se o branco, desprezando-se os primeiros 25 ml. Colhem-se então 3 partes iguais de 25 + 25 + 25 mL, misturam-se os reagentes de acordo com a técnica operatória indicada no ponto 7.5, procede-se à leitura dos valores de absorvância.

Procede-se do mesmo modo com a solução referência 1. Passa-se a seguir pela coluna cerca de 1L de água bidestilada para limpar. É passada mais 1L de água da torneira para submeter a coluna a um funcionamento real sem que se recolha alíquota alguma para a análise.

Finalmente passa-se a amostra referência 2 e se recolhem três partes iguais para leitura da absorvância, segundo o indicado acima. Os dados obtidos estão sumarizados na tabela 1.

Tabela 2 - Dados para o cálculo do factor de calibração

	Absorvância1	Absorvância2	Absorvância3	Média
Água destilada	0.038	0.036	0.033	0.036
Referência1	0.126	0.118	0.106	0.123
Referência2	0.054	0.055	0.054	0.054

Com base na absorvância obtida com a amostra referência 1 ( $A_{ref1}$ ) e o valor da absorvância do ensaio em branco ( $A_{br}$ ) calcula-se o factor de calibração segundo:

$$F = \frac{3}{A_{s,ref1} - A_{br}} = \frac{3}{(0,126 - 0,038)} = 36,58$$

A concentração de nitrato na amostra referência 2 ( $A_{ref2}$ ) é então determinada como:

$$[NO_3^-] = F(A_{s,ref2} - A_{br}) = 36.58(0.054 - 0.038) = 0.585$$

O rendimento da redução foi calculado para o caso da solução referência 2 como sendo;

$$\text{Rendimento da coluna} = \frac{0.585}{0.6} = 97.54 \%$$

Tal significa que mesmo após a passagem de um volume correspondente a 1 L de água da torneira ( simulando a passagem consecutiva de 10 amostras de 100 ml) o rendimento da coluna continua ainda muito alto.

### 7.9 Verificação da linearidade da curva de calibração

Foram preparadas soluções padrão de 0.1; 0.5; 1.0; 1.5; 3.0 e 5 micromol/L  $\text{NO}_2^-$  tendo sido registadas as absorvâncias indicadas na tabela 2 enquanto que a figura 9 mostra a respectiva curva de calibração.

Tabela 3 - Dados para a curva de calibração do  $\text{NO}_2^-$

C $\mu\text{mol/L}$	Absorvância bruta	Absorvância corrigida *
0	0.037	0
0.5	0.058	0.021
1.5	0.093	0.056
2	0.108	0.071
2.5	0.132	0.103
3	0.16	0.123

\* Absorvância corrigida agrupa os valores das absorvâncias subtraídas do sinal do ensaio em branco.

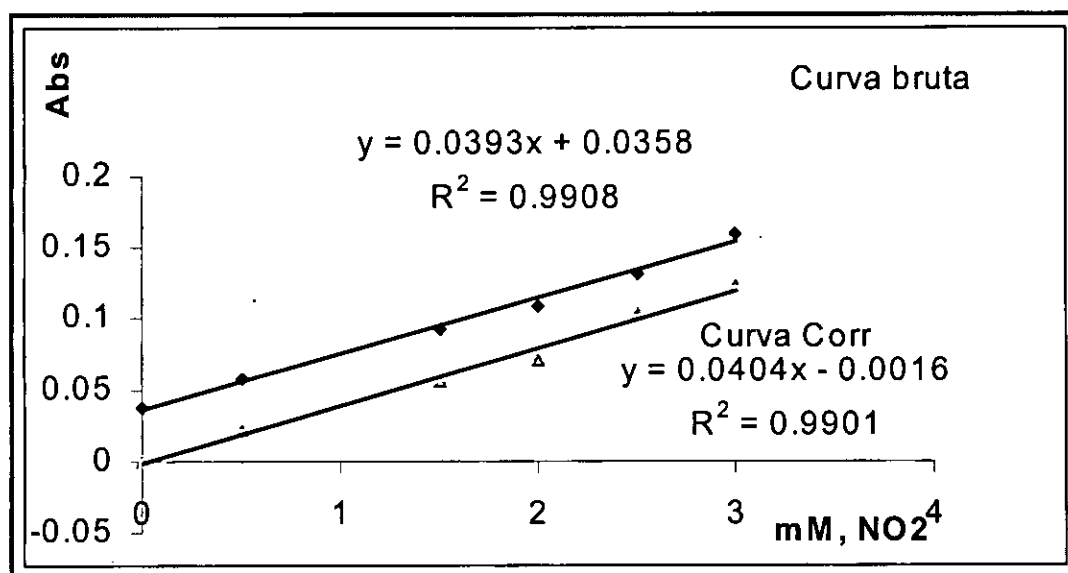


Fig. 9 - Curva de calibração para nitrito

Como se pode depreender com base no valor do coeficiente de correlação, a curva de trabalho obtida indica boa linearidade.

De forma a se fazer uma ideia aproximada sobre a exactidão dos resultados obtidos na determinação de nitrato com amostras reais, analisaram-se amostras de água do mar fornecidas pelo Departamento de Química Analítica e Marinha da Universidade de Gotborg, Suécia. Tais amostras, foram obtidas de Weddel Sea, na Antártida, tendo sido preservadas por adição do clorofórmio para se evitar a conhecida degradação dos micronutrientes pela acção bacteriana.

Existe muita controvérsia quanto aos métodos de preservação de amostras de água para a determinação de nutrientes (P, Si, N) pelo que é normal que se verifiquem erros absolutos relativamente grandes, ao testar a concentração destes compostos em amostras de água guardadas por longos períodos de tempo [7,11].

Foi verificada a concentração de nitrato em amostras colhidas em 1993 na Antártida com as referências 80612, 80614, 80616 e 80627.

A tabela 3 sumariza os valores de nitrato obtidos para cada uma delas assim como o erro relativo estimado.

*Tabela 4- Teores de nitrato obtidos (Conc. Obtida) e indicativos (Concentração Indicativa) para amostras de água da Antártida.*

Amostra	Absorvancia media	Concentração Obtida NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (micromol/L)	Conc. Ind. (micromol/L)	Erro relativo(%)
80612	0.158	7.162	7.41	-3.35
80616	0.146	6.436	12.88	-50.02
80614	0.135	5.774	12.55	-53.99
80627	0.155	6.981	12.80	-45.46

Pode-se deprender pelos resultados que se estimou em média um erro relativo considerável (cerca de -50%), o que confirma a possível degradação dos nitratos com o tempo, mesmo tomando em conta o facto de as amostras terem sido preservadas com clorofórmio.

## 8 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

### 8.1 - Teores de nitrato e nitrito na Baía de Maputo

Os resultados apresentados neste capítulo referem-se aos teores de nitrito e nitrato em amostras de água do mar colhidas na baía de Maputo nos pontos assinalados com um círculo à volta do número na fig. 3, ou seja, (1) Xefina, (2) Escola Náutica, (3) Porto de Maputo, (4) Cais da Sonefe e (5) Terminal de Amoníaco.

A colheita foi realizada a 5 de Maio de 1997, sendo a temperatura média da água correspondente a 18 graus, enquanto a temperatura ambiente correspondia a 21 graus centígrados.

A Tabela 5 indica em resumo as concentrações de nitrato e nitrito obtidas após as respectivas avaliações. Recorda-se que as determinações de nitrito são feitas directamente sobre a amostra bastando adicionar-se os reagentes de coloração, e proceder-se a leitura da absorvância.

Para a determinação do nitrato, as amostras devem ser antes passadas pelo reactor de cádmio obtendo-se então a soma ( $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ).

O valor exacto do teor de nitrato obtém-se por subtração da soma anterior pelo teor de nitrito obtido das amostras antes da passagem pelo reductor de cádmio.

Tabela 5 - Teores de nitrito e nitrato na baía de Maputo

Ponto	Nome	Absorv. Bruta (n=3)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (micromol/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (micromol/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (micromol/L)
5	Terminal amoniaco	0.075	1.1	0.2	0.9
4	Cais da Sonefe	0.075	1.1	0.1	1.0
3	Porto de Maputo	0.081	1.2	0.1	1.1
2	Escola Nautica	0.066	0.8	0.2	0.6
1	Xefina	0.057	0.6	0.1	0.5



## 9 - CONCLUSÕES

De acordo com o trabalho de investigação realizado, nomeadamente a parte teórica e experimental chega-se às seguintes conclusões:

1. O reactor tubular instalado apresenta bom funcionamento e conveniência de trabalho. As maiores dificuldades para o seu funcionamento são aspectos de natureza física, nomeadamente dificuldades durante o enchimento, estabilidade, posição e a ocorrência de bolhas de ar difíceis de remover junto do metal amalgamado e o bloqueio regular do tubo por amostras bastante poluídas. A determinação de *nitrato* por via da redução com amálgama de cádmio é um procedimento analítico de grande precisão e conveniência adequada na operação, principalmente, quando se pretende trabalhar um elevado número de amostras de água.

Trata-se de uma técnica difícil de fazer funcionar mas que uma vez controlada apresenta-se bastante robusta e fica acessível por longos períodos de tempo devendo entretanto a coluna ser reactivada sempre que se fique mais de 30 dias sem operação regular. Deve-se no entanto, ter em conta que necessita, em todo o caso, de muita paciência e determinação para se conseguir pôr a coluna de redução em perfeitas condições de funcionamento no início.

O instrumento usado está disponível no Departamento de Química da UEM e pode ser utilizado nas aulas laboratoriais da disciplina de análise instrumental, pelo que o trabalho é também uma contribuição à melhoria da qualidade de ensino na Faculdade de Ciências. O mesmo reactor pode seguramente ser aplicado na prestação de serviços aos sectores interessados na qualidade da água em Moçambique

2 - Os resultados acima mostram que o teor de *nitrato* na zona da baía de Maputo em Maio de 1997 correspondia a uma média de 1.0 micromol/L. Enquanto o *nitrito* a 0.2 micromol/L. Tal corresponde aos valores naturais em baías e estuários.

Os teores de *nitrito* são normalmente desprezíveis nos estudos de águas superficiais, mas no caso dos resultados acima, depreende-se que eles se situam na faixa dos 20 % dos teores de nitrato. Tal indica certamente uma certa tendência de prevalência de poluição nos pontos seleccionados para o estudo.

## 10 – BIBLIOGRAFIA

- [ 1 ] da Maia R, Zvolinski V.P. – *Action of the liquidation of consequences of the accidental oil spills in the Maputo bay- International Ecological Congress- Moscow, 1995, pp30-37*
- [ 2 ] Aswathanarayans V., da Maia R., Adamo A., Couto M., Nuvunga M., Mota H., McMurtrie J., Mates A., Carvalho S., Meneses C.- *Monitoring Group on Katina P action plan. UEM- Mozambique, 1992*
- [ 3 ] da Maia R. Et al.- *Bacteriological quality of seawater in the area of the Maputo bay, Mozambique- International Ecological Congress- Moscow, 1995, pp. 22-29*
- [ 4 ] Macnihbon S.- *Katina P contamination of shellfish. Final report. Sea fisheries Research Institute, Department of environment affairs, South Africa, 1992.*
- [ 5 ] Crockett J. A., Hartley K.J., Williams W.D. - *Setting and achieving water quality criteria for recreation. Wat. set. tech Vol. 21, n° 2, 1989, pp 71-76*
- [ 6 ] Sawyer S.N., McCarthy P.L.- *Chemistry for Environmental Engineering – McGraw- Hill, Tokyo, 1978, pp532*
- [ 7 ] *Standard Methods of the Examination of water and wastewater. 15<sup>th</sup> Edition- American Public Health Association, 1980*
- [ 8 ] Grasshoff K. Erhardt M., Kremling K. - *Methods of seawater analysis // Verlag Chemie, Weinheim, 1983.*
- [ 9 ] Skoog, West and Holler. *Fundamentals of Analytical Chemistry. Saunders College Publishing. 7 Ed. 1996, pp557-601.*

[10] Fred Kruis.-*Environmental Chemistry. Selected Analytical Methods*. IHE, 1999, pp33-38

[ 11 ] Carlberg, S.R. – *New Baltic Manual. ICES Cooperative Research Report, series A(29), 1972*