

## EXTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DO SOLO *IN SITU* E ANÁLISE DE NITRATO E NITRITO POR DOIS MÉTODOS

STRECK, C.A.; REINERT, D.J.; REICHERT, J.M.; RHEINHEIMER, D.S.; AITA, C.; PUJOL, S.B.

Departamento de Solos - Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria-RS. E-mail: [streck@mail.ufsm.br](mailto:streck@mail.ufsm.br).

ZANELLA, R.; RHODEN, K.

Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas (LARP) - UFSM

A degradação de mananciais de água, bem como do lençol freático e aquífero, tem aumentado devido à falta de cuidados no manejo de resíduos rurais. Neste contexto, as formas de nitrogênio mineral (nitrato e nitrito) predominantes em solos sob condições aeróbicas merecem atenção especial. Essas formas de nitrogênio ( $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ ) são facilmente lixiviadas devido sua adsorção eletrostática ser insignificante, já que na faixa de pH encontrada em nossos solos predominam as cargas negativas. Por isso,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  são fontes potenciais de contaminação das águas subsuperficiais e oferecerem riscos à saúde humana quando em alta concentração na água de consumo. Bouchard et al. (1992) definiu a concentração crítica de  $\text{N-NO}_3^-$  na água de consumo humano como sendo de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

O presente trabalho teve como objetivo confrontar dois métodos de determinação de nitrato e nitrito ( $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ) na solução do solo, extraída por lisímetros de tensão.

Entre os métodos de quantificação de nitrato e nitrito na solução do solo destacam-se a técnica HPLC (HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY) ou cromatografia a líquido de alto desempenho, e o método que faz a redução do nitrato e do nitrito a amônio e mede a quantidade de amônio formada, sendo essa técnica conhecida como destilação por arraste de vapores com liga de Devarda (Bremner & Keeney, 1965).

A utilização de cápsulas com sucção ou simplesmente lisímetros de tensão para extração da solução do solo *in situ*, é uma metodologia recomendada devido à relativa facilidade de instalação das cápsulas, pouca perturbação do solo, não impedimento do fluxo da água e da troca de gases no solo, possibilita amostragens contínuas e em diferentes profundidades do perfil do solo (Grossmann & Udluft, 1991).

Para este trabalho, utilizou-se a solução do solo extraída com lisímetros de tensão instalados em duas profundidades (20 e 60cm) em parcelas em pousio e cultivada com leguminosas de verão, o que proporcionou uma ampla faixa de variação das concentrações de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  na solução do solo.

Na abertura dos buracos para instalação dos lisímetros de tensão, utilizou-se um trado tipo caneca com diâmetro pouco superior ao diâmetro da cápsula porosa, para facilitar o acesso de um soquete para proceder à compactação do solo entre a cápsula porosa e a região do solo não perturbada, proporcionando um bom contato entre a cápsula e o solo e evitando a presença de bolsões de ar que comprometeriam o funcionamento dos lisímetros. Acima da cápsula porosa colocou-se uma camada de bentonita (argila 2:1 que expande em contato com a umidade) com a função de vedação, para impedir a ocorrência de fluxo preferencial de água entre a parede do lisímetro e a porção do solo não perturbada. Tomou-se também o cuidado de não inverter ou misturar as camadas do solo quando da abertura e fechamento dos buracos para instalação dos lisímetros.

Após a instalação dos lisímetros de tensão esperou-se pelo período de dez dias, até a ocorrência de uma chuva, para que ocorresse melhor reconsolidação do solo ao redor da parede do lisímetro e da cápsula porosa. Após a ocorrência da chuva aplicou-se a primeira

sucção (-50 kPa de sucção), utilizando-se uma bomba manual munida de vacuômetro. A coleta da solução das cápsulas ocorreu no dia 29-04-04, cinco dias após a aplicação da sucção. A solução do solo foi bombeada para fora dos lisímetros sendo acumulada em vidros com capacidade de 50 ml, que foram guardados em geladeira a temperatura de  $\pm 3$  °C até o momento da análise. No mesmo dia da primeira coleta, foi feita nova sucção de -50 kPa. A segunda coleta foi feita no dia 29-05-04 da mesma forma como descrito para a primeira.

Na análise por HPLC, a separação das espécies iônicas presentes na amostra ocorre dentro da coluna cromatográfica, preenchida com resina trocadora de ânions, e sua detecção é feita com detector de condutividade elétrica. Essa técnica também é chamada de cromatografia iônica e permite a determinação de várias espécies iônicas num mesmo cromatograma.

Para determinação dos ânions presentes na amostra, foi feita uma curva analítica com cinco padrões de cada analito, variando suas concentrações de 3,6 a 230  $\mu\text{g L}^{-1}$  e de 5,0 a 310  $\mu\text{g L}^{-1}$  para nitrito e nitrato, respectivamente.

A solução do solo foi previamente filtrada em filtro de seringa marca Millex HV de 0,45 micra de poro e para separação dos ânions empregou-se pré-coluna IonPac AG14 e coluna de troca aniônica IonPac AS14 (Dionex). A fase móvel utilizada constituiu-se de uma solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3,5  $\text{mmol L}^{-1}$  e  $\text{NaHCO}_3$  1,0  $\text{mmol L}^{-1}$ , cujo bombeamento foi realizado em bomba Shimadzu LC 10AD a vazão de 1,2  $\text{mL min}^{-1}$ . Utilizou-se sistema de supressão iônica Anion Self Regeneration System ASLS-ULTRA 4 mm (Dionex) regenerado continuamente com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02  $\text{mol L}^{-1}$  a 1,5  $\text{mL min}^{-1}$ , onde ocorre a substituição do Na da fase móvel ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  |  $\text{NaHCO}_3$ ) por H formando  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , suprimindo-se a condutância da fase móvel com consecutivo acréscimo da condutância e da detectabilidade dos ânions presentes. Após, a medição da condutância foi obtida por detector de condutividade elétrica Shimadzu CDD-6A, onde se acompanhou a variação da condutividade gerada pelos ânions de interesse. Utilizou-se integrador Shimadzu CR 6A Cromatopac para registo e tratamento de dados obtidos no presente estudo.

No segundo método, determinou-se amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e depois  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$  na mesma amostra. A determinação envolveu a destilação da solução do solo por arraste de vapores com adição de MgO e liga de Devarda. Em meio alcalino forte criado pela adição de MgO, o  $\text{NH}_4^+$  é convertido à amônia ( $\text{NH}_3$ ) que é arrastada por vapores, condensada e capturada em solução avermelhada de ácido bórico. O uso da liga de Devarda tem por finalidade reduzir o nitrato e nitrito a amônio, que é convertido à  $\text{NH}_3$  conforme descrito. A quantificação do N nas formas de amônio e nitrato mais nitrito é feita indiretamente por titulação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluído, via restituição do ácido bórico utilizado na formação de borato de amônio, composto que confere uma cor verde-azulada à solução condensada.

Nas coletas de solução do solo, obteve-se volumes que variaram de 0 a 250 ml por lisímetro. Quando não foi possível extrair solução do solo, utilizando sucção aplicada na cápsula de -50 kPa, é porque a umidade do solo estava baixo e também não estava ocorrendo lixiviação. A lixiviação ocorre predominantemente quando a umidade do solo estiver acima da capacidade de campo, que para o solo em questão é atingida quando a tensão no solo for aproximadamente -10 kPa. A solução coletada das cápsulas apresentou-se límpida, sem turbidez, indicando ausência de colóides do solo, o que pode dispensar a filtração prévia para análise por destilação por arraste de vapores.

As concentrações de nitrito presentes nas amostras da solução do solo, determinadas por cromatografia iônica, foram insignificantes quando comparadas às concentrações de nitrato. Isso nos levou a considerar somente a concentração de nitrato como parâmetro de comparação

entre os dois métodos, supondo que a contribuição do nitrito no método de destilação por arraste de vapores que determina  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$  também será insignificante.

A concentração de nitrato determinada nas amostras da primeira extração (Figura 1a) e segunda extração (Figura 1b), utilizando os métodos da cromatografia iônica e destilação por arraste de vapores, apresentou alta associação ficando com relação próximo a 1:1.

Juntando-se as amostras coletadas na primeira e na segunda extração (Figura 2), a equação gerada é  $Y = 0,84X + 2,24$ . Quanto mais próximo de 1 (um) for a inclinação da reta e quanto mais próximo de 0 (zero) for a intersecção, mais próximo da relação 1:1 se estará. Observa-se que, para os dois métodos utilizados, a relação ficou próxima de 1:1, indicando elevada associação e aproximação das concentrações de nitrato determinadas.

Algumas vantagens que podem ser citadas com relação à cromatografia iônica são: a determinação direta da concentração de nitrato, alta precisão da técnica, a possibilidade de utilizar volumes muito pequenos de amostra para fazer a análise e a possibilidade de determinação de vários ânions numa mesma amostra.

Algumas vantagens do método de destilação por arraste de vapores são o baixo custo da análise, por ser uma técnica que não depende de equipamentos sofisticados e de alto custo. O tempo de processamento da amostra que leva em torno de 12 minutos, enquanto com o HPLC levou-se em torno de 18 minutos por amostra.

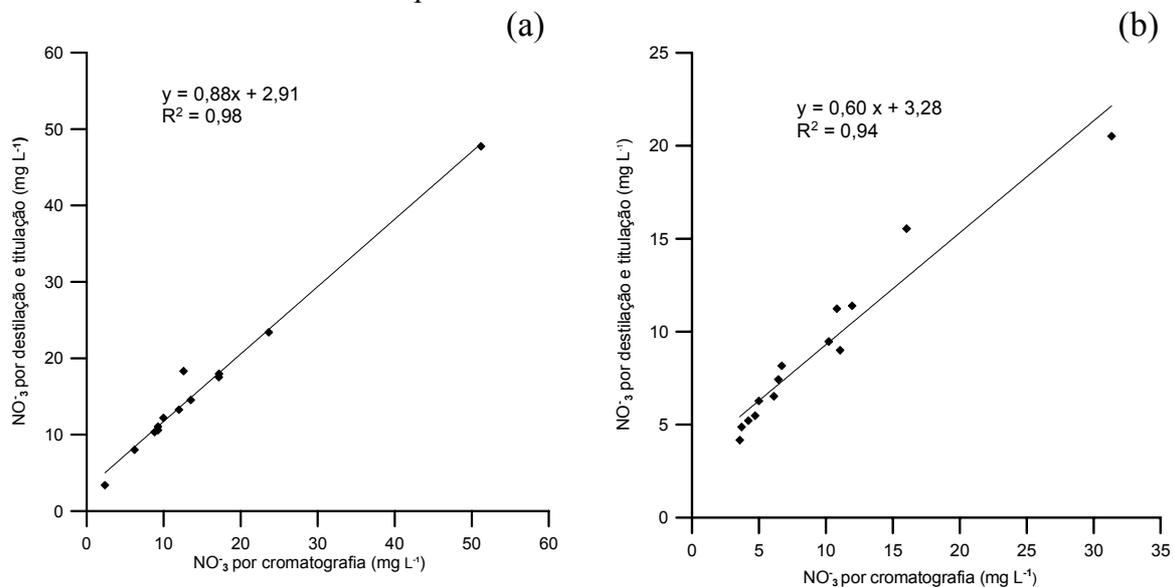


Figura 1. Relação entre a concentração de nitrato determinada por cromatografia iônica e por destilação com arraste de vapores, para primeira extração (a) e para segunda extração(b).

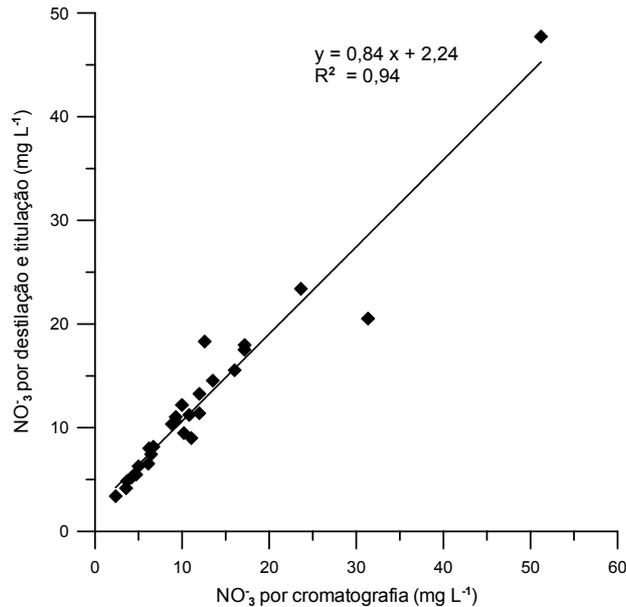


Figura 2. Relação entre a concentração de nitrato determinada por cromatografia iônica e por destilação com arraste de vapores, para 27 amostras obtidas pela junção das amostras da primeira e segunda extração da solução do solo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOUCHARD, M.; WILLIAMS, M.K. & SURAMPALLI, R.Y. Nitrate contamination of groundwater: Sources and potential health effects. **J. Am. Waterworks Assoc.**, v.84, n.1, p.85-90, 1992.

BREMNER, J.M.; KEENEY, E.R. Steam distillation methods for determination of ammonium, nitrate and nitrite. **Anal. Chim. Acta**, n.32, p.485-495, 1965.

GROSSMANN, J.; UDLUFT, P. The extraction of soil water by the suction-cup method: a review. **Soil Science**, n.42, p.83-93, 1991.