

## **I-249 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO E COMPARAÇÃO POR DOIS MÉTODOS ANALÍTICOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E AVALIAÇÃO DOS RISCOS PARA A SAÚDE**

**Erika de Almeida Sampaio Braga** <sup>(1)</sup>

Química industrial pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará. Doutora em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará.

**Marisete Dantas de Aquino** <sup>(2)</sup>

Doutor Meio Ambiente/Recursos Hídricos. Professor Titular do Departamento de Engenharia Hidráulicas e Ambiental do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará.

**Arislete Dantas de Aquino** <sup>(3)</sup>

Doutor em Engenharia Química. Professor Titular do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

**Erilândia Sousa da Silva** <sup>(4)</sup>

Técnica em Meio Ambiente na Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará.

**Christiane Gomes da Silva Gurgel** <sup>(5)</sup>

Química Industrial da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará.

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Rua Júlio César, 237/204 - Benfica - Fortaleza - CE - CEP: 60020080 - Brasil - Tel: (85) 32431662 - e-mail: andreierika@yahoo.com.br

### **RESUMO**

Em regiões semi-áridas, as águas subterrâneas surgem como uma alternativa para uso pela população, e uma das formas de captação é através de poços. Dependendo da localização do poço, essas águas muitas vezes não tem uma qualidade adequada para o consumo devido as diversas fontes de contaminação. Um parâmetro importante e preocupante é a presença de nitratos que podem ocasionar compostos cancerígenos. Com base no contexto, essa pesquisa teve como objetivo avaliar a qualidade da água em amostras de águas de poços por dois métodos analíticos diferentes e comparar os resultados com a legislação do Ministério da Saúde.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nitratos. Métodos analíticos. Qualidade da água. Riscos para a saúde.

### **INTRODUÇÃO**

As águas subterrâneas representam a parcela da hidrosfera que ocorre na subsuperfície da terra. Nesse caso, tornou-se necessário considerar os principais tipos de água que ocorrem abaixo da superfície da Terra, como água do solo, da camada não-saturada do subsolo e da sua zona saturada. (REBOUÇAS, 2006)<sup>1</sup>.

As condições de ocorrência das águas subterrâneas numa região resultam serem muitas variadas, à medida que dependem da interação de fatores climáticos, muito irregulares no espaço e no tempo, e de fatores geológicos, cuja variabilidade também é muito grande e depende da escala do estudo da área em apreço. (REBOUÇAS, 2006)<sup>1</sup>.

A falta de água constitui um dos principais problemas nas regiões semi-áridas do Nordeste Brasileiro. A irregularidade da pluviosidade com período de secas prolongadas, as elevadas taxas de evapotranspiração e o tipo de solo, formado na sua maioria por rochas cristalinas de baixa permeabilidade, são fatores que contribuem significativamente para a escassez hídrica dessa região. (MATOS, 2001)<sup>2</sup>.

A captação da água subterrânea pode ser feita pelos poços rasos ou profundos, galerias de infiltração ou pelo aproveitamento das nascentes. A contaminação do solo pode ser de origem orgânica ou inorgânica, por meio de materiais contaminados ou em decomposição presentes no lixo, substâncias químicas

perigosas, pesticidas empregados na produção agropecuária. A matéria orgânica, uma vez no solo, sofre transformações regulares, conhecidas como ciclo da matéria orgânica. Exemplo típico é o ciclo do nitrogênio, tomando as proteínas animais ou vegetais como fonte de nitrogênio. (FUNASA, 2006)<sup>3</sup>.

O nitrogênio é um dos elementos mais importantes no metabolismo de ecossistemas aquáticos. As principais fontes naturais de nitrogênio podem ser a chuva, material orgânico e inorgânico de origem alóctone e a fixação de nitrogênio, (ESTEVES, 1998)<sup>4</sup>.

O nitrogênio está presente nos ambientes aquáticos sob várias formas, por exemplo: nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ), íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), nitrogênio molecular ( $\text{N}_2$ ), nitrogênio orgânico dissolvido (peptídeos, purinas, aminas, aminoácidos), nitrogênio orgânico particulado (bactérias, fitoplâncton, zooplâncton e detritos). (ESTEVES, 1998)<sup>4</sup>. Os nitratos são muito solúveis e não adsorvidos pelo solo. Em função disso, migram facilmente para o lençol freático, contaminando a água subterrânea.

As bactérias quimiossintetizantes *Nitrossomonas* e *Nitrobacter* realizam a síntese orgânica, utilizando como fonte de energia, não a luz, mas uma reação química, exotérmica, a partir de substâncias minerais ou orgânicas. Encontram no solo e nas águas oxidando amônia a nitritos e estes a nitratos.

Essas bactérias são de grande importância econômica, como agentes nitrificadores do solo e, além disso, importância sanitária, uma vez que podem ser as causadoras do enriquecimento da água em nitritos e nitratos, a partir de amônia.

A função biológica da hemoglobina é o transporte do oxigênio aos tecidos. Na sua molécula existem quatro átomos de ferro no estado de oxidação 2<sup>+</sup>. Sua forma oxidada ( $\text{Fe}^{3+}$ ) é a metemoglobina, um pigmento de cor marrom esverdeada, que não transporta oxigênio. Portanto, a presença de metemoglobina em quantidades elevadas é incompatível com a vida. (FERNÍCULA & AZEVEDO, 1981)<sup>5</sup>.

Um dos fatores que torna as crianças pequenas mais susceptíveis que os adultos à formação de metemoglobina é porque a secreção gástrica ácida é incompleta e faz com que o pH estomacal fique entre 5 e 7, o que permite a adaptação de bactérias redutoras de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) à parte alta do trato gastrointestinal e assim o nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) resultante é absorvido.

Vários casos fatais de metemoglobinemia já foram verificados com crianças de menos de 6 meses, que beberam água de poço com alto conteúdo de nitrato.

A Portaria de Consolidação nº 05, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde, Anexo XX, estabelece o valor máximo de nitratos de  $10,0 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ . (BRASIL, 2017)<sup>6</sup>.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram coletadas em doze poços localizados em um bairro central, na cidade de Fortaleza, estado do Ceará, no período de janeiro a junho de 2018. A coleta das amostras foram realizadas de acordo com os procedimentos recomendados no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Águas, Sedimentos e Efluentes da Agência Nacional de Águas (ANA)<sup>7</sup>.

As análises de nitrato foram realizadas de acordo com Rodier (1996)<sup>8</sup> para determinação de nitratos pelo método do Salicilato de Sódio e de acordo com APHA (2012)<sup>9</sup>, para o método da cromatografia de íons.

2.1 Método do salicilato de sódio: as amostras foram aquecidas com uma solução de salicilato de sódio e depois de esfriadas, foram adicionados ácido sulfúrico, água e uma solução de tartarato de sódio e potássio para a formação do complexo amarelo indicando a presença do íon nitrato. A leitura das concentrações foi realizada no espectrofotômetro da marca Thermos.

2.2 Método da troca iônica: as amostras foram injetadas no cromatógrafo de íons (IC), marca Metrohm, modelo 883 basic IC plus 1. A eluição das amostras através da coluna foi feita com solução dissolvente de carbonato-bicarbonato e os ânions são separados de acordo com suas afinidades relativas mediante um

trocador iônico de baixa capacidade, fortemente aniônico (coluna de proteção e separação). As amostras separadas passam por um sistema supressor e depois para um detector. Os aniões separados em suas formas ácidas se medem por sua condutividade e se identificam com base no tempo de retenção, comparados com os padrões, a determinação quantitativa é feita medindo a altura do pico ou superfície que delimita.

## RESULTADOS

A tabela 1 mostra os resultados de nitrato obtidos pelos dois métodos analíticos utilizados para determinação do parâmetro analisado.

**Tabela. 1 – Resultados médios obtidos de nitrato para os dois métodos**

AMOSTRAS	RESULTADOS MÉDIOS NITRATO (mgN-NO <sub>3</sub> -L <sup>-1</sup> )		
	Método do salicilato de sódio	Método da cromatografia de íons	Legislação PRC nº 05/17 MS, anexo XX.
Poço A	19,4	25,3	≤ 10,0
Poço B	10,6	15,5	
Poço C	19,1	24,5	
Poço D	14,7	20,3	
Poço E	17,3	17,5	
Poço F	15,8	20,2	
Poço G	15,7	21,6	
Poço H	16,1	19,1	
Poço I	15,3	18,5	
Poço J	14,4	16,8	
Poço L	5,0	7,0	
Poço M	15,7	20,4	

Fonte: Autores, 2018

De acordo com os resultados da tabela 1, observou-se que os resultados de nitratos determinados por cromatografia de íons foram mais elevados do que os resultados obtidos pelo método do salicilato de sódio. Isso pode ser justificado porque o método da cromatografia de íons elimina a necessidade de utilizar reagentes eliminando interferências.

Também foi observado que somente o resultado obtido para a amostra do poço (L) determinado pelo método do salicilato de sódio e por cromatografia de íons estava em conformidade com o valor estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 05, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde, Anexo XX. Com relação aos resultados obtidos, para as demais amostras, todos estavam em desacordo com o valor estabelecido pela legislação citada.

A tabela 2 compara os resultados médios obtidos de nitrato pelos dois métodos analíticos e um estudo estatístico.

**Tabela 2 – Comparação dos resultados e estudo estatístico dos resultados.**

AMOSTRAS	Resultados salicilato de sódio	Resultados cromatografia de íons	Resultados médios (mg N-NO <sub>3</sub> ·L <sup>-1</sup> )	Desvio padrão (DP)	Coefficiente de variação (CV %)
POÇO A	19,4	25,3	22,4	4,172	18,7
<b>POÇO B</b>	10,6	15,5	13,1	3,465	26,6
POÇO C	19,1	24,5	21,8	3,818	17,5
POÇO D	14,7	20,3	17,5	3,960	22,6
POÇO E	17,3	17,5	17,4	0,141	0,8
POÇO F	15,8	20,2	18,0	3,111	17,3
POÇO G	15,7	21,6	18,7	4,172	22,4
POÇO H	16,1	19,1	17,6	2,121	12,1
POÇO I	15,3	18,5	16,9	2,263	13,4
POÇO J	14,4	16,8	15,6	1,697	10,9
POÇO L	5,0	7,0	6,0	1,414	23,6
POÇO M	15,7	20,4	18,1	3,323	18,4

Fonte: os autores

No artigo “Teor de nitrato em águas subterrâneas da região metropolitana de Fortaleza, Ceará: um alerta”, publicado na revista Ciências biológicas e da saúde (BEZERRA *et al*, 2017)<sup>10</sup>, os resultados de nitratos obtidos para 20 amostras coletadas na cidade de Fortaleza, 50% das amostras apresentaram valores médios de 20,3 mg N-NO<sub>3</sub>·L<sup>-1</sup>, teores maiores que 10,0 mg N-NO<sub>3</sub>·L<sup>-1</sup>, valor estabelecido pela PRC nº 05/17 do MS, colaborando assim com os resultados encontrados nesse estudo.

Uma justificativa para as elevadas concentrações de nitrato podem ser consequência do escoamento superficial urbano, que pode gerar contaminação, pois nos grandes centros urbanos o lixo, os esgotos e a água encanada, podem atingir aquíferos.

Os nitratos são muito solúveis e não adsorvidos pelo solo. Em função disso, migram facilmente para o lençol freático, contaminando a água subterrânea. Os nitritos e nitratos não evaporam e podem permanecer na água até serem consumidos através de plantas ou outros organismos.

Observando o coeficiente de variação que indica a dispersão em torno da média, para cada resultado, verificou-se que todos foram menores que 30%, significando que os dois métodos podem ser aplicados para a determinação do parâmetro nitrato.

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que das doze amostras analisadas, somente em uma amostra a concentração de nitrato determinado pelos dois métodos analíticos, salicilato de sódio e cromatografia de íons, foi menor que o valor estabelecido pela PRC nº 05/17 do MS. Esses resultados são preocupantes e mostram que a saúde da população pode está em risco.

Com base no estudo estatístico, comparando-se os resultados encontrados pelos dois métodos analíticos, observou-se que, apesar dos valores obtidos pelo método da cromatografia de íons serem maiores, como o coeficiente de variação foi na faixa entre 15 e 30%, houve uma média dispersão dos dados, podendo os dois métodos analíticos ser usados para a determinação do parâmetro nitrato nas análises laboratoriais de rotina.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. REBOUÇAS, A. C. Águas subterrâneas. p.111-114. 2006.
2. MATOS, F. J. F. Solução oxidante gerada a partir da eletrólise de rejeitos de dessalinizadores de água. Fortaleza, 2004. Dissertação de mestrado–Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2004.
3. FUNASA. FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. Manual de saneamento. p.408. 2006.
4. ESTEVES, F. de A. Fundamentos de limnologia. 1998.

5. FERNÍCULA, N. G. G., AZEVEDO, F. A. Metahemoglobina e nitrato nas águas. Revista de saúde pública, v.15, n.2, p.242-248, 1981.
6. BRASIL. Portaria de Consolidação nº 05, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde, Anexo XX. 2017.
7. ANA. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Guia nacional de coleta e preservação de amostras. 2011.
8. RODIER, J. Análisis de las aguas: aguas naturales, aguas residuales, aguas de mar. p.1059. Barcelona, 1990.
9. APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater. 2012.
10. BEZERRA, A. D. A. *et al.* Teor de nitrato em águas subterrâneas da região metropolitana de Fortaleza, Ceará: um alerta. Revista ciências biológicas e da saúde. 2017.