



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO – UFMA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – CCET  
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

DÉBORA EVELYN CONCEIÇÃO MARAVALHO

DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE NITRATO E NITRITO  
USANDO ELETRODO DE COBRE

SÃO LUÍS  
2018

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

MARAVALHO, DÉBORA EVELYN CONCEIÇÃO.

DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE NITRATO E NITRITO  
USANDO ELETRODO DE COBRE / DÉBORA EVELYN  
CONCEIÇÃO MARAVALHO. 2018.

39 f.

Orientador(a): IRANALDO SANTOS DA SILVA.

Monografia (Graduação) - Curso de Química,  
Universidade Federal do Maranhão, UFMA, 2018.

1. NITRATO. 2. NITRITO. 3. VOLTAMETRIA DE  
ONDA

DÉBORA EVELYN CONCEIÇÃO MARAVALHO

DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE NITRATO E NITRITO

USANDO ELETRODO DE COBRE

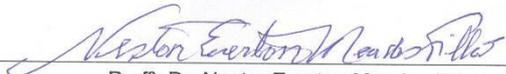
Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao curso de Química  
Bacharelado da Universidade Federal do  
Maranhão como requisito parcial à obtenção  
de grau Bacharel em Química.

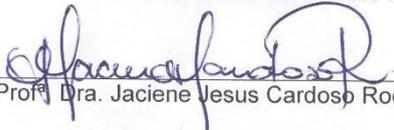
Orientador: Prof. Dr. Iranaldo Santos da  
Silva

Em: 17/12/18

BANCA EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Iranaldo Santos da Silva (Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Nestor Everton Mendes Filho

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Jaciene Jesus Cardoso Rocha

SÃO LUÍS

2018

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar a Deus, pela proteção e amor constante em minha vida.

Aos meus pais, Mariana e José, por todo apoio, esforço, incentivo e amor que tenho recebido desde o nascimento. Vocês são os meus amores incondicionais.

A minha irmã Denise, companheira de todos os momentos. Obrigada por tudo irmãzinha.

Ao meu querido professor e orientador Dr. Iranaldo Santos da Silva. Obrigada pela compreensão, dedicação e aprendizado.

Aos meus companheiros do Laboratório de Automação Analítica e Pesquisa, Renato, Patrícia e Eduardo, pela agradável convivência, ajuda e incentivo.

Ao Laboratório de Eletroquímica, pela utilização dos equipamentos.

Aos professores que encontrei ao longo dessa caminhada.

À Universidade Federal do Maranhão, pela oportunidade de cursar uma graduação tão desejada.

## RESUMO

Os íons nitrito e nitrato são amplamente usados no nosso dia-dia, com destaque na indústria alimentar (conservantes), como também na agricultura. A presença de nitrito em água com valores acima do máximo permitido pode resultar em sérios problemas de saúde para o ser humano. Dessa forma, é de extrema importância o desenvolvimento de métodos de análise e bem como monitoramento em tempo real dos compostos de nitrogênio, tais como nitrato, nitrito e de amônio em ambientes aquáticos. Neste trabalho procurou-se desenvolver métodos rápidos de análise usando técnicas eletroanalíticas para determinação simultânea de nitrato e nitrito em amostras aquosas. Para este propósito foi usado um processo de ativação da superfície do eletrodo de cobre, sendo este realizado por meio da aplicação de pulsos de potencial segundo os seguintes parâmetros: potencial 1 = 0,5 V; tempo 1 = 30 s; potencial 2 = -0,25 V; tempo 2 = 15 s. Para determinação de nitrito e nitrato foi usado à técnica de voltametria de onda quadrada com os seguintes parâmetros: amplitude: 10mV; frequência: 30Hz; incremento de potencial: 5mV. O método da adição padrão foi aplicado na amostra de água potável (torneira). As concentrações obtidas foram: 0,525 mg-N L<sup>-1</sup> em nitrito e 3,556 mg-N L<sup>-1</sup> em nitrato. Os valores se encontram dentro das faixas estabelecidas pela CONAMA (1,0 mg-N L<sup>-1</sup> para nitrito e 10,0 mg-N L<sup>-1</sup> para o nitrato em água doce).

**Palavras-chave:** Nitrato. Nitrito. Voltametria de onda quadrada.

## ABSTRACT

Nitrite and nitrate ions are widely used in our day-to-day, with Highlighted in the food industry (preservatives), as well as in agriculture. The presence of nitrite in water with values above the maximum allowed can result in serious health problems for the human being. Thus, it is extremely important to develop methods of analysis and as well as real-time monitoring of nitrogen compounds, such as nitrate, nitrite and ammonium in aquatic environments. In this work we attempted to develop rapid methods of analysis using electroanalytical techniques for simultaneous determination of nitrate and nitrite in aqueous samples. For this purpose, a process of activating the surface of the copper electrode was used, which was performed by applying potential pulses according to the following parameters: potential 1 = 0,5 V; time 1 = 30 s; potential 2 = -0,25V; time 2 = 15 s. For determination of nitrite and nitrate was used to the technique of square wave voltammetry with the following parameters. Pulse amplitude = 10 mV; frequency: 30Hz; Potential increment: 5mV. The standard addition method was applied in the drinking Water sample (tap). The concentrations obtained were: 0,525 mg-N L<sup>-1</sup> in nitrite and 3,556 mg-N L<sup>-1</sup> in nitrate. The values are within the ranges established by CONAMA (1,0 mg-N L<sup>-1</sup> for nitrite and 10,0 mg-N L<sup>-1</sup> for nitrate in freshwater).

**Keywords:** Nitrate. Nitrite. Square Wave Voltammetry.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Fotografia do Potenciostato Ivium Soft..... 21
- Figura 2** - Voltamograma de Onda Quadrada obtido em eletrodo de cobre polido em alumina: (a) solução 0,1 mol/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 2,0 (branco); (b) adição de 62 mg/L de  $\text{NO}_3^-$ , (c) conforme em b mais a adição de 45,54 mg/L de  $\text{NO}_2^-$ . Condições experimentais:  $E_i$ : -0,05 V;  $E_f$ : -0,8 V; potencial de amplitude =10 mV; frequência= 30 Hz; incremento de potencial = 10 mV; tempo de equilíbrio = 5 s; corrente= 100uA..... 24
- Figura 3** - Voltamograma de Onda Quadrada obtido em eletrodo de cobre modificado: (a) solução 0,1 mol/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 2,0 (branco); (b) adição de 62 mg/L de  $\text{NO}_3^-$ ; (c) conforme em b mais a adição de 45,54 mg/L de  $\text{NO}_2^-$ . Parâmetros para a ativação:  $E_1$ = 0,5 V, tempo  $E_1$ = 30 s;  $E_2$  = -0,25 V, tempo  $E_2$  = 15 s; Condições experimentais:  $E_i$ : -0,05 V;  $E_f$ : -0,8 V; potencial de amplitude 10 mV; frequência= 30 Hz; incremento de potencial = 10 mV; tempo de equilíbrio = 5 s; corrente= 100uA. .... 24
- Figura 4** - Voltamograma de Onda Quadrada obtido em eletrodo de cobre modificando: (a) solução 0,1 mol/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 2,0 (branco); (b) adição de 62 mg/L de  $\text{NO}_3^-$ ; (c) conforme em b mais a adição de 45,54 mg/L de  $\text{NO}_2^-$ . Parâmetros:  $E_1$ = 0,5 V, tempo  $E_1$ = 30 s;  $E_2$  = -0,25V, tempo  $E_2$  = 15 s; Condições experimentais:  $E_i$ : -0,05 V;  $E_f$ : -0,8 V; potencial de amplitude =10 mV; frequência= 30 Hz; incremento de potencial = 10 mV; tempo de equilíbrio = 5 s; corrente= 100uA. .... 25
- Figura 5** - Voltamogramas de onda quadrada em diferentes concentrações de eletrólitos suporte contendo 6,16 mg/L do nitrato e 22,77 mg/L de nitrito. Concentração do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = (0,01M a 0,2 M). Parâmetros:  $E_1$  = 0,5 V; tempo  $E_1$  = 30 s;  $E_2$ = -0,25 V, tempo  $E_2$ = 15 s; Condições de medida:  $E_i$ : -0,05 V;  $E_f$ : -0,8 V; potencial de amplitude = 10 mV; incremento de potencial = 5 mV; Frequência = 30 Hz; tempo de equilíbrio = 3 s..... 27
- Figura 6** - Voltamogramas de onda quadrada contendo no eletrólito de suporte 6,2 mg/L do nitrato e 22,77 mg/L de nitrito. Variação do pH do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = (pH de 1,0 a 5,0). Parâmetros:  $E_1$  = 0,5 V; tempo  $E_1$  = 30 s;  $E_2$ = -0,25 V, tempo  $E_2$ = 15 s; Condições de medida:  $E_i$ : -0,05 V;  $E_f$ : -0,8 V; potencial de amplitude = 10 mV; incremento de potencial = 5 mV; Frequência = 30 Hz; tempo de equilíbrio = 3 s ..... 28
- Figura 7 – A:** Voltamogramas de onda quadrada contendo no eletrólito de suporte 6,2 mg/L do nitrato e 22,77 mg/L de nitrito, (a- sem KCl; Concentração do KCl = (b-f: 0,5 a 2,5 mM); **B:** baseline. Parâmetros:  $E_1$  = 0,5 V; tempo  $E_1$  = 30 s;  $E_2$ = -0,25 V, tempo  $E_2$ = 15 s; Condições de medida:  $E_i$ : -0,05 V;  $E_f$ : -0,8 V; potencial de amplitude = 10 mV; incremento de potencial = 5 mV; Frequência = 30 Hz; tempo de equilíbrio = 3 s. 28

**Figura 8 – A:** Voltamogramas de onda quadrada contendo no eletrólito de suporte 6,2 mg/L do nitrato e 22,77 mg/L de nitrito. Variação do tempo do  $E_1$  (30 a 120 s); **B:** Valores das alturas de pico. Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s; Condições de medida:  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; potencial de amplitude = 10 mV; incremento de potencial = 5 mV; Frequência = 30 Hz; tempo de equilíbrio = 3 s ..... 29

**Figura 9 – A:** Voltamogramas de onda quadrada contendo no eletrólito de suporte 6,2 mg/L do nitrato e 22,77 mg/L de nitrito. Variação do tempo do  $E_2$  (15 a 90 s); **B:** Valores das alturas de pico. Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V. Condições de medida:  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; potencial de amplitude = 10 mV; incremento de potencial = 5 mV; Frequência = 30 Hz; tempo de equilíbrio = 3 s ..... 29

**Figura 10 – A:** Voltamogramas de onda quadrada contendo no eletrólito de suporte 6,2 mg/L do nitrato e 22,77 mg/L de nitrito, variando a frequência (10 a 50 Hz). **B:** Valores das alturas de pico. Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s; Condições de medida:  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; potencial de amplitude = 10 mV; incremento de potencial = 5 mV; tempo de equilíbrio = 3 s ..... 30

**Figura 11 – A:** Voltamogramas de onda quadrada contendo no eletrólito de suporte 6,2 mg/L do nitrato e 22,77 mg/L de nitrito, variando o potencial da amplitude (a-e=5 a 25 mV). **B:** Valores das alturas de pico. Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s; Condições de medida:  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; frequência= 30Hz; incremento de potencial = 5 mV; tempo de equilíbrio = 3 s ..... 31

**Figura 12 – A:** Voltamogramas de onda quadrada contendo no eletrólito de suporte 6,2 mg/L do nitrato e 22,77 mg/L de nitrito, variando o incremento de potencial (a-e: 3 a 7 mV). **B:** Valores das alturas de pico. Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s;  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; frequência= 30Hz; amplitude=10 mV; tempo de equilíbrio = 3 s ..... 32

**Figura 13 -** Voltamogramas de onda quadrada em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol/L mantendo fixo o nitrito (a= 18,4 mg/L) e adições de nitrato (b - e=0,617 a 2,97 mg/L). Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s;  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; frequência= 30Hz; amplitude= 10 mV; incremento de potencial= 5 mV; tempo de equilíbrio = 3 s. .... 33

**Figura 14 -** Voltamogramas de onda quadrada em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol/L mantendo fixo o nitrato (a- 6,2 mg/L) e para concentrações crescentes de nitrito (b - f= 9,10 a 45,5 mg/L). Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s;  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; frequência= 30Hz; amplitude= 10 mV; incremento de potencial= 5 mV; tempo de equilíbrio = 3 s. .... 33

**Figura 15 – A:** Voltamogramas de onda quadrada em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M (a- amostra); adições crescentes de nitrato (b - f= 1,23 a 6,0 mg/L) + nitrito (b- f= 0,2024 a

0,9976 mg/L). B: Voltamograma da imagem ampliada para o nitrito. Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s;  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; frequência= 30Hz; amplitude= 10 mV; incremento de potencial= 5 mV; tempo de equilíbrio = 3 s. .... 34

**Figura 16** - Curvas de Calibração: **A- Nitrito; B- Nitrato**. .... 35

**Figura 17** - Determinação de nitrato e nitrito em água de torneira. **A:** Voltamogramas de onda quadrada em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M (a- amostra) para adições crescentes de nitrato (b - f= 1,23 a 6,0 mg/L) + nitrito (b- f= 0,2024 a 0,9976 mg/L). **B-** baseline. Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s;  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; frequência= 30Hz; amplitude= 10 mV; incremento de potencial= 5 mV; tempo de equilíbrio = 3 s. .... 36

**Figura 18** - Curvas de Calibração: **A- Nitrato; B- Nitrito**. .... 36

## LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Parâmetros investigados da voltametria de onda quadrada (SWV) e os valores selecionados para a determinação simultânea de nitrato e nitrito.....	32
---	----

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2.JUSTIFICATIVA.....	15
3. OBJETIVOS.....	16
3.1 Objetivo Geral .....	16
3.2 Objetivos Específicos .....	16
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	17
4.1 Ciclo do Nitrogênio .....	17
4.2 Nitrato e Nitrito .....	18
5.1 Instrumentação .....	21
5.2. Reagentes.....	21
5.3. Preparação de soluções.....	21
5.4. Procedimento de limpeza do eletrodo de cobre .....	22
5.5. Amostragem.....	22
6. RESULTADOS E ANÁLISES .....	23
6.1. Avaliação do procedimento de ativação do eletrodo de cobre .....	23
6.1.1 Eletrodo de cobre polido em alumina 1mM .....	23
6.1.2 Eletrodo de cobre modificado.....	24
6.1.3 Eletrodo de cobre modificando em cada voltametria.....	25
6.2 Otimização das condições experimentais .....	25
6.2.1 Influência da concentração de eletrólito suporte .....	26
6.2.2 Estudo do pH .....	27
6.2.3 Efeito do KCl em diferentes concentrações na composição do eletrólito de suporte.....	28
6.2.4 Variação do tempo dos potenciais de ativação do eletrodo. ....	28
6.2.4.1 Tempo do potencial de condicionamento .....	28

6.2.4.2 Tempo do potencial de deposição.....	29
6.2.5 Otimização dos parâmetros da técnica voltametria de onda quadrada .....	30
6.2.6. Influência de nitrato no sinal voltamétrico do nitrito.....	32
6.2.7. Influência de nitrito no sinal voltamétrico do nitrato.....	33
6.3 Curva de Calibração.....	34
6.4 Aplicação do método proposto em amostra de água .....	35
7. CONCLUSÃO.....	37
8. REFERÊNCIAS.....	38

## 1. INTRODUÇÃO

É de conhecimento geral a extrema importância que a água possui para a manutenção do planeta terra e dos seus seres vivos. E para que tenhamos uma água adequada para o consumo humano, devem-se levar em consideração os aspectos físicos e químicos dessa água. Sendo o nitrogênio um composto muito importante para a sua potabilidade, já que é um dos elementos mais importantes no metabolismo de ecossistemas aquáticos.

Os nitratos, normalmente encontrados na água são oriundos de fontes naturais que incluem as rochas ígneas, drenagem da terra e decomposição de plantas e tecidos animais. Os nitratos provenientes do solo chegam mais rapidamente aos corpos de água do que o fósforo ou outros nutrientes. Apesar de serem nutrientes essenciais para as plantas, podem, em excesso, causar problemas significativos na água, isto é, juntamente com o fósforo, podem acelerar a eutrofização dos lagos (EMBRAPA, Projetos Eco água 2002).

Quando se fala em nitratos e nitritos se pode imaginar uma grande variedade de compostos e múltiplos usos. O nitrato de titânio, por exemplo, é usado em ligas metálicas, o teor de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) é usado na aquariofilia como um indicador da qualidade da água, como adubo nitrogenado em cultivos tradicionais e em hidropônica, o nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e o nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ) possuem ação conservante e utilizados na indústria alimentícia na produção de embutidos e podem ser utilizados na alimentação animal como nitrogênio não protéico (PONTALTI, 2011).

O nitrato apresenta sérios riscos à saúde humana, pois cada vez mais é encontrado em águas de poços. O seu consumo por meio de águas de abastecimento está associado a dois problemas adversos à saúde: a indução à metemoglobinemia, especialmente em crianças, e a formação potencial de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas.

Os íons nitrato e nitrito são considerados contaminantes ambientais de larga expansão nos recursos hídricos, tanto subterrâneos como superficiais. Isto ocorre principalmente devido ao desenvolvimento e expansão das atividades agrícolas, associadas ao uso de fertilizantes químicos (NETO & KORN, 2006), em que o excesso desses íons pode causar a eutrofização dos ecossistemas.

Como a presença desses íons tem aumentado significativamente em águas naturais é grande o interesse e preocupação para monitorar a quantidade dessas espécies nos corpos hídricos (MONSER, 2002).

## 2.JUSTIFICATIVA

Os íons nitrito e nitrato são amplamente usados no nosso dia-dia, podendo-se destacar o uso como conservantes na indústria alimentar e também como agentes fertilizantes (MANEA & SCHOONMAN, 2010). A presença de nitrito em água com valores acima do máximo permitido pode resultar em doenças humanas, como no desenvolvimento da metemoglobinemia que decorre da conversão do nitrato em nitrito na água potável.

Vários estudos são apresentados na literatura contendo métodos de análise e monitoramento dos compostos de nitrogênio. Apesar das técnicas baseadas em cromatografia e eletroforese serem sensíveis e específicas, as técnicas voltamétricas são simples, rápidas e com menor custo (PEREIRA et SILVA et MUNOZ et RICHTER, 2015).

Dessa forma este trabalho buscou o desenvolvimento e a otimização de métodos rápidos de análise usando técnicas eletroanalíticas para determinação de nitrato e nitrito em amostras aquosas.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Desenvolver método eletroanalítico usando eletrodo de cobre para determinação de ânions nitrato e nitrito em amostras aquosas.

#### 3.2 Objetivos Específicos

1. Avaliar a resposta voltamétrica de nitrato e nitrito em eletrodo de cobre;
2. Avaliar a influência dos parâmetros da técnica voltamétrica para análise dos íons nitrato e nitrito;
3. Validação da metodologia;
4. Aplicar o método proposto para análise de nitrato e nitrito em amostra de água.

## 4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Na atmosfera, 78% dos gases são constituídos de nitrogênio, nas formas de  $N_2$ , NO,  $N_2O$  e  $NO_2$ . Em águas naturais e solo ele se apresenta nas formas de amônia ( $NH_3$ ), nitratos ( $NO_3^-$ ) e nitritos ( $NO_2^-$ ). (EMBRAPA, Projetos Ecoagua 2002).

### 4.1 Ciclo do Nitrogênio

O nitrogênio é o elemento químico com maior concentração na atmosfera porém os animais e as plantas não conseguem absorvê-lo diretamente do ar, sendo fornecido exclusivamente pela dieta no caso dos animais ou da absorção pelas plantas.

Para ser absorvido o gás nitrogênio  $N_2$  deve ser fixado ao solo, e isso ocorre na natureza por diversas formas, tais como: por descargas elétricas, fixação biológica através de bactérias de vida livre ou bactérias simbióticas como as do gênero *Rhizobium*, assim como através de um processo industrial na produção da uréia, o adubo mais utilizado mundialmente (PONTALTI, 2011).

No solo o nitrogênio na forma de amônio ( $NH_4^+$ ) ou amônia ( $NH_3$ ) é rapidamente oxidado a nitrito através das bactérias dos gêneros *Nitrosomonas* e *Nitrosococcus*, o nitrito por sua vez é rapidamente oxidado a nitrato pelas bactérias do gênero *Nitrobacter*, sendo o nitrato é a principal forma de nitrogênio encontrado no solo. O processo de redução do nitrato a nitrito e este a amônia, gás nitrogênio ou óxido nítrico é chamado desnitrificação e ocorre em solos saturados com água ou realizado pelas bactérias do gênero *Pseudomonas* que podem ser usadas para retirar nitrato e nitrito da água (MEURER, 2004).

Além de favorecer a chuva ácida e o efeito estufa, o nitrato em contato direto com a água causa a eutrofização, problema ambiental que se dá pelo aumento de nutrientes em rios, lagos e represas, causando um aumento nas populações de algas, dificultando a penetração da luz na coluna d'água, exterminando algumas espécies de plantas aquáticas.

O ser humano com finalidade de fertilização agrícola usa exageradamente esse processo de consolidação do nitrogênio no solo.

## 4.2 Nitrato e Nitrito

O aumento da contaminação das águas por compostos nitrogenados vem merecendo atenção especial, uma vez que está se tornando um problema mundial. O uso indiscriminado de fertilizantes inorgânicos, associado à má gestão dos recursos naturais, nas suas mais diversas formas de uso, tem proporcionado como resultado a perturbação dos ciclos locais e globais de nitrogênio (BRIMBLECOMBE & STEDMAN, 1982).

Portanto, o monitoramento e controle do destino das espécies de nitrato e nitrito, considerado indicadores importantes de contaminação, ganha importância crescente.

Normalmente, os íons nitrito e nitrato em águas superficiais apresentam baixos teores, mas podendo atingir altas concentrações em águas subterrâneas. O consumo desses íons através das águas de abastecimento está associado a efeitos adversos à saúde. O nitrito quando presente na água de consumo humano tem efeitos mais rápidos e pronunciados à saúde que o nitrato (FOSTER, 1993).

Em diversos países procurou-se estabelecer, legislações para que sejam impostos limites na concentração desses íons em água potável, visando à manutenção da saúde humana.

A Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente do Brasil (CONAMA) que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, estabelece limites para os níveis de diversos componentes químicos, incluindo os nutrientes nitrogenados, estabelece limites máximos de 1,0 mg-N L<sup>-1</sup> para nitrito e 10,0 mg-N L<sup>-1</sup> para o nitrato em água doce. (BRASIL, Ministério da Saúde 2005).

Outra forma potencial de consumo de íons nitrato e nitrito pela população pode se dar pela ingestão de produtos cárneos como, por exemplo, salsichas, linguças e hambúrgueres, que utilizam sais contendo estas espécies como conservantes. Nesses produtos os sais possuem a finalidade de inibir o crescimento de microrganismos patogênicos, como o *Clostridium botulinum*, além de retardar a oxidação lipídica, conferir sabor e coloração rósea pela formação da nitrosomioglobina (GREVER & RUITER, 2001).

Apesar da importância econômica ao emprego destes íons como aditivo alimentar, vários estudos vêm apontando possibilidades de reações tóxicas ao organismo em função da quantidade ingerida. Um dos riscos à saúde decorrente da ingestão em excesso de nitrito e/ou nitrato é a metahemoglobinemia. Esse quadro clínico é caracterizado pelo aumento dos níveis de metahemoglobina no sangue, que ocorre nas situações onde os mecanismos contra stress oxidativo, dentro das hemácias, são desativados. Esses mecanismos podem ser desativados devido a exposição a agentes metahemoglobinizantes como, por exemplo, os nitritos e nitratos (NASCIMENTO, 2008).

Em presença de nitrito a Hemoglobina (Hb) é oxidada a metahemoglobina (MeHb). Nessa reação, o íon ferro (II) da molécula da protoporfirina presente na Hb é oxidado a ferro (III). Diferentemente de como ocorre com Hb, na MeHb o oxigênio não se liga de forma reversível, resultando numa redução no transporte de oxigênio para os tecidos. A toxicidade do nitrato é atribuível à sua redução enzimática e/ou microbiana a nitrito (BOYLSTON & BEER, 2002).

Os Lactentes até os quatro meses de idade são particularmente mais susceptíveis a metahemoglobinemia do que adultos, por apresentarem deficiência fisiológica transitória da MeHb redutase ou de seu cofator NADH. Além disso, por possuírem pH intestinal mais elevado, há facilitação do crescimento de bactérias gram-negativas conversoras de nitrato a nitrito (NASCIMENTO, 2008).

As manifestações clínicas devido ao aumento nos níveis de MeHb, geralmente são pigmentação acinzentada da pele, fraqueza, cefaleia, dispneia, sintomas de baixo débito cardíaco, sonolência e crise convulsiva. O consumo excessivo do nitrito e nitrato também está associado à incidência de câncer de estômago em seres humanos. A causa está relacionada com o fato de que os nitritos são precursores das N-nitrosaminas, compostos conhecidos pelo seu potencial carcinogênico e por sua ação teratogênica em animais (MAEKAWA, 1982).

Proveniente a importância no meio industrial e aos possíveis aspectos toxicológicos causados pela ingestão de nitrito e nitrato, é necessário o controle rigoroso dos teores desses íons nos alimentos e nas águas. A determinação

quantitativa é um instrumento básico para assegurar que os teores desses compostos se encontrem dentro das resoluções legais.

Em função dessa necessidade vários métodos analíticos têm sido desenvolvidos, bem como várias técnicas analíticas têm sido empregadas para o monitoramento dessas espécies (MOORCROFT, 2001).

#### 4.3 Técnicas Eletroanalíticas

As técnicas eletroanalíticas tem sido um dos meios utilizados para monitoramento e caracterização dos mais variados tipos de amostras. Uma de suas mais importantes características relaciona-se com o fato destas técnicas possibilitarem o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e alguma propriedade elétrica como corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga. Como as medidas destas propriedades são facilmente acessíveis experimentalmente, essas técnicas são adequadamente utilizadas na quantificação de espécies de interesse nas diferentes áreas de estudo (SOUZA et MACHADO et AVACA, 2003)

Estudos de processos de oxidação e redução em vários meios, de adsorção em superfícies e de mecanismo de transferência de elétrons, inclusive com a utilização de eletrodos modificados, exemplificam algumas das numerosas aplicações atuais das chamadas técnicas eletroanalíticas (SKOOG, 1992).

#### 4.4 Voltametria de Onda Quadrada

A voltametria de onda quadrada pode ser usada para realizar experimentos de um modo bem mais rápido do que usando-se a técnica de pulso diferencial, com sensibilidade semelhante ou um pouco melhor, pois aqui também ocorrem compensações da corrente capacitiva (RILEY & WATSON 1987).

É uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis. Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Além disso, a análise dos parâmetros característicos desta técnica também possibilita a avaliação cinética e mecanística do processo eletródico em estudo (SOUZA et MACHADO et AVACA, 2003).

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 Instrumentação

As medidas eletroquímicas foram realizadas com o auxílio de um potenciostato modelo Ivium Soft. Os experimentos eletroquímicos foram conduzidos em uma célula de vidro de três compartimentos, sendo o eletrodo de trabalho (sólido) um fio de cobre com diâmetro de 2,0 mm; o eletrodo auxiliar um fio de platina e como eletrodo de referência um eletrodo de Ag/AgCl (KCl, 3 M). Todos os voltamogramas gerados pelo programa foram tratados e disponibilizados na forma de gráficos usando o programa Origin 8.0®.



Figura 1 - Fotografia do Potenciostato Ivium Soft

### 5.2. Reagentes

Todas as soluções analíticas utilizadas foram preparadas com água deionizada  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$  (MiliQ Milipore). O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Merck) foi usado para o ajuste do pH na preparação das soluções do eletrólito suporte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol/L pH 2,0). O  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  e o KCl foram adquiridos da Isofar para a preparação das soluções estoques.

### 5.3. Preparação de soluções

O eletrólito de suporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi preparado em várias concentrações (0,01 mol/L; 0,05 mol/L; 0,01 mol/L; 0,15 mol/L; 0,2 mol/L) e em diferentes valores de pH (1 a 5). As soluções estoques de nitrato e nitrito foram preparadas na concentração 0,1 mol/L e o KCl em 0,5 mol/L.

#### 5.4. Procedimento de limpeza do eletrodo de cobre

O procedimento consistiu no polimento da superfície do eletrodo em folha de lixa d'água (401Q Meia Folha Grão 2500), seguido do polimento em alumina 1,0  $\mu\text{m}$ , em seguida lavou-se com água deionizada para a remoção de partículas de alumina.

#### 5.5 Ativação do eletrodo de cobre

A ativação da superfície do eletrodo foi realizada por meio da aplicação de potenciais por um tempo pré-estabelecido, com auxílio do software do potenciostado. Sendo tais potenciais: condicionamento ( $E_{\text{cond}} = 0,5 \text{ V}$ ;  $t = 30 \text{ s}$ ) e deposição ( $E_{\text{dep}} = -0,25 \text{ V}$ ;  $t = 15 \text{ s}$ ).

#### 5.5. Amostragem

A amostra de água foi coletada na torneira da pia do Laboratório de Automação Analítica da Universidade Federal do Maranhão. Foi analisada diretamente sem qualquer preparo ou digestão da mesma.

## 6. RESULTADOS E ANÁLISES

### 6.1. Avaliação do procedimento de ativação do eletrodo de cobre

Inicialmente foram realizados vários estudos com o intuito de avaliar a ativação da superfície do eletrodo cobre tanto por métodos mecânicos quanto eletroquímicos, que proporcionasse os melhores sinais analíticos para nitrato e nitrito. Estes estudos foram realizados em uma célula eletroquímica contendo 5,0 mL de eletrólito de suporte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  pH 2,0), adicionados de 1 mmol/L de ambos os íons nitrato e nitrito.

#### 6.1.1 Eletrodo de cobre polido em alumina 1mM

Nesta condição utilizou-se para a ativação do eletrodo de cobre apenas o polimento do eletrodo de cobre em alumina. A Figura 2 são apresentados os voltamogramas de onda quadrada obtidos em solução 0,1 mol/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 2,0 (eletrólito de suporte). Na curva (a) tem-se o registro voltamétrico para a solução contendo o eletrólito de suporte na ausência dos íons nitrato e nitrito. As curvas (b) e (c) representam as respostas voltamétricas de soluções contendo 1 mmol/L de nitrato apenas (b), e uma solução contendo 1 mmol/L de nitrato e 1 mmol/L nitrito (c). Como pode ser observado na Figura 2 não foi possível obter sinal voltamétrico bem definido para o íon nitrito, usando o eletrodo de cobre polido. Dessa forma o eletrodo de cobre usando apenas o processo de polimento como ativação do eletrodo, não foi adequado para determinação simultânea de nitrato e nitrito, uma vez que apenas o nitrato apresentou resposta voltamétrica satisfatória.

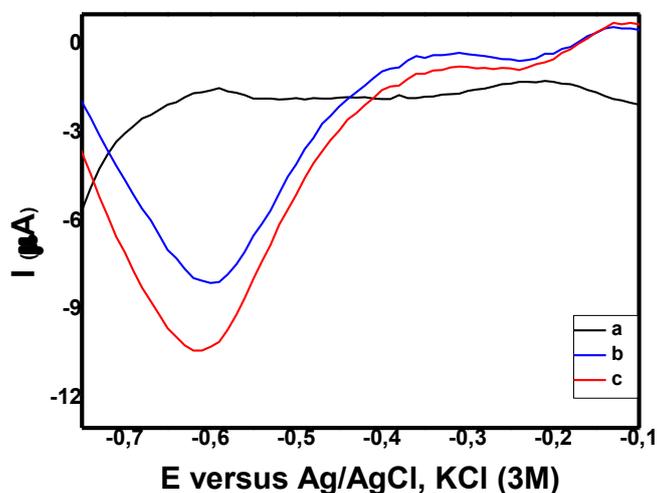


Figura 2 - Voltamograma de Onda Quadrada obtido em eletrodo de cobre polido em alumina: (a) solução 0,1 mol/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 2,0 (branco); (b) adição de 62 mg/L de  $\text{NO}_3^-$ ; (c) conforme em b mais a adição de 45,54 mg/L de  $\text{NO}_2^-$ . Condições experimentais:  $E_i$ : -0,05 V;  $E_f$ : -0,8 V; potencial de amplitude = 10 mV; frequência = 30 Hz; incremento de potencial = 10 mV; tempo de equilíbrio = 5 s; corrente = 100  $\mu\text{A}$ .

### 6.1.2 Eletrodo de cobre modificado

Na tentativa de melhorar a resposta voltamétrica para nitrito no eletrodo de cobre, algumas estratégias de ativação da superfície do eletrodo de cobre usando métodos potencio-dinâmicos foram avaliados. Primeiramente foi proposto a modificação do eletrodo de cobre apenas em solução aquosa do eletrólito de suporte. Essa modificação foi executada apenas uma vez antes das medidas voltamétricas empregando os seguintes potenciais para a ativação:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V; tempo  $E_2 = 15$  s. A Figura 3 apresenta os voltamogramas obtidos. Quando comparado com os resultados obtidos com o eletrodo de cobre polido, para ambos os íons o eletrodo de cobre ativado eletroquimicamente apresenta valores de corrente de pico maiores. No entanto, o eletrodo modificado não apresentou respostas estáveis ao se realizar medidas consecutivas em solução contendo 1 mmol/L de nitrato e nitrito cada, resultado em diminuição no sinal analítico mais fortemente para nitrito (queda de 20 % em 5 medidas).

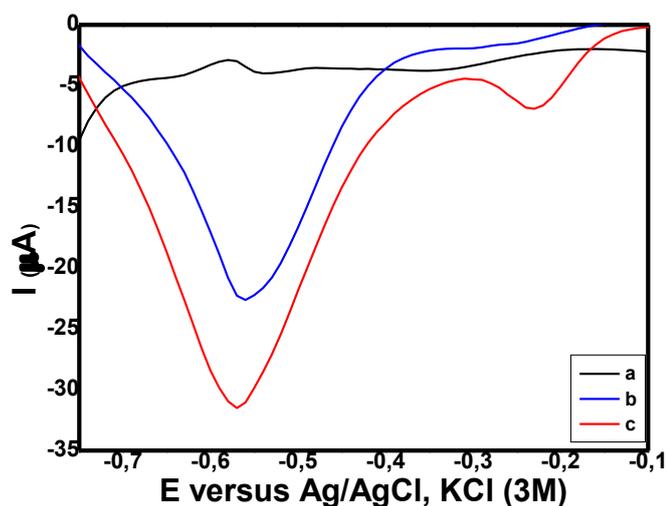


Figura 3 - Voltamograma de Onda Quadrada obtido em eletrodo de cobre modificado: (a) solução 0,1 mol/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 2,0 (branco); (b) adição de 62 mg/L de  $\text{NO}_3^-$ ; (c) conforme em b mais a adição de 45,54 mg/L de  $\text{NO}_2^-$ . Parâmetros para a ativação:  $E_1 = 0,5$  V, tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s; Condições experimentais:

Ei: -0,05 V; E<sub>f</sub>: -0,8 V; potencial de amplitude 10 mV; frequência= 30 Hz; incremento de potencial = 10 mV; tempo de equilíbrio = 5 s; corrente= 100uA.

### 6.1.3 Eletrodo de cobre modificando em cada voltametria

Outra forma de ativação eletroquímica do eletrodo de cobre avaliada foi usando a combinação de potencias de condicionamento e deposição executado antes de cada registro voltamétrico. Dessa forma o eletrodo era modificado antes de cada leitura de sina. Na Figura 4 são ilustrados os voltamogramas de onda quadrada para o branco (4a), 1 mmol/L de nitrato apenas (4b), e mistura de nitrato e nitrito contendo 1 mmol/L de cada (4c). Nestas condições as correntes de pico obtidas para nitrato e nitrito foram 28  $\mu$ A e 4,3  $\mu$ A, respectivamente. Em comparação com os resultados obtidos para as modificações anteriormente apresentados, a ativação do eletrodo de cobre antes de cada leitura foi mais estável e produziu valores de corrente de pico para ambos os íons. Dessa forma esse procedimento de ativação foi usado para os demais estudos ao longo do trabalho.

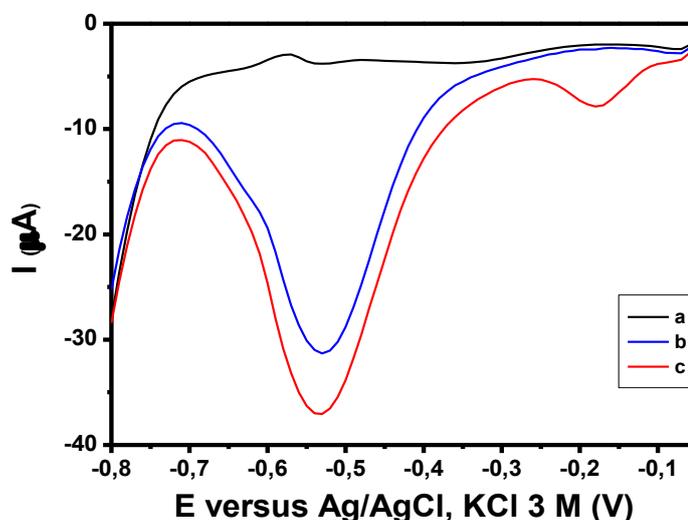


Figura 4 -Voltamograma de Onda Quadrada obtido em eletrodo de cobre modificando: (a) solução 0,1 mol/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 2,0 (branco); (b) adição de 62 mg/L de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; (c) conforme em b mais a adição de 45,54 mg/L de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Parâmetros: E<sub>1</sub>= 0,5 V, tempo E<sub>1</sub>= 30 s; E<sub>2</sub> = -0,25V, tempo E<sub>2</sub> = 15 s; Condições experimentais: E<sub>i</sub>: -0,05 V; E<sub>f</sub>: -0,8 V; potencial de amplitude =10 mV; frequência= 30 Hz; incremento de potencial = 10 mV; tempo de equilíbrio = 5 s; corrente= 100uA.

### 6.2 Otimização das condições experimentais

Parâmetros experimentais de cada uma das etapas envolvidas no procedimento analítico desenvolvido foram avaliados e otimizados. Tais parâmetros foram: concentração do eletrólito suporte, pH, concentração de KCl, tempo dos potenciais aplicados para ativação do eletrodo de cobre (condicionamento e deposição), além dos parâmetros inerentes à técnica de voltametria de onda quadrada (frequência, amplitude e incremento de potencial).

O efeito das condições experimentais sobre o sinal dos íons foi avaliado em soluções sintéticas contendo 6,16 mg/L do nitrato e 22,77 mg/L de nitrito na célula eletroquímica.

### 6.2.1 Influência da concentração de eletrólito suporte

O eletrólito de suporte apresenta grande influência sobre o sinal analítico nos métodos voltamétricos, já que este influencia diretamente na intensidade da corrente de pico. De tal modo, foi analisado e avaliada a influência da concentração do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sobre a resposta voltamétrica do nitrato e nitrito em um intervalo de concentração 0,01 mol/L até 0,20 mol/L (Figura 5). Observa-se que o aumento na concentração do eletrólito suporte apresentou maior influência no sinal do nitrato, pelo alargamento e diminuição do seu sinal analítico. Para a concentração 0,1 mol/L o nitrito possui uma melhor resolução e definição do sinal voltamétrico (1,4  $\mu\text{A}$ ; potencial -0,160V). O nitrato apresentou em 0,1 mol/L altura de pico em 6,2  $\mu\text{A}$ , potencial -0,500 V. Sendo assim, para dar continuidade ao trabalho e levando em consideração uma relação entre a melhor corrente de pico e maior separação de pico para os dois analitos, optou-se pela concentração do eletrólito suporte de 0,1 M para o andamento do trabalho.

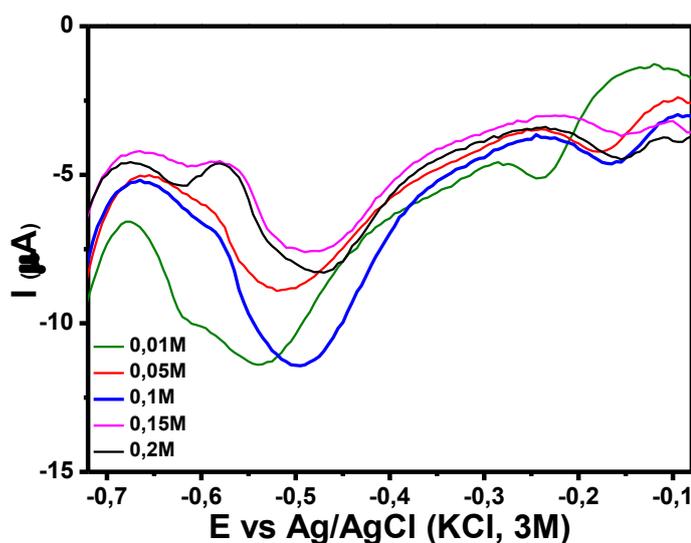


Figura 5 - Voltamogramas de onda quadrada em diferentes concentrações de eletrólitos suporte contendo 6,16 mg/L do nitrato e 22,77 mg/L de nitrito. Concentração do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = (0,01M a 0,2 M). Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s; Condições de medida:  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; potencial de amplitude = 10 mV; incremento de potencial = 5 mV; Frequência = 30 Hz; tempo de equilíbrio = 3 s.

### 6.2.2 Estudo do pH

O estudo da influência do pH do eletrólito de suporte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M) no sinal voltamétrico para nitrato e nitrito foi avaliado no intervalo de pH entre 1 a 5. Na Figura 6A ilustram-se os voltamogramas de onda quadrada obtidos em cada pH, onde podemos constatar que para os valores de pH 4 e 5 ocorre um deslocamento do potencial de pico para redução de ambos os íons assim como um baixo sinal analítico para nitrato. Por outro lado, como podemos verificar na Figura 6B, no pH 2 foi obtido a melhor resposta para se determinar simultaneamente ambos os compostos (5,45  $\mu\text{A}$  nitrato e 1,12  $\mu\text{A}$  nitrito). Logo tal condição foi a escolhida para os estudos posteriores.

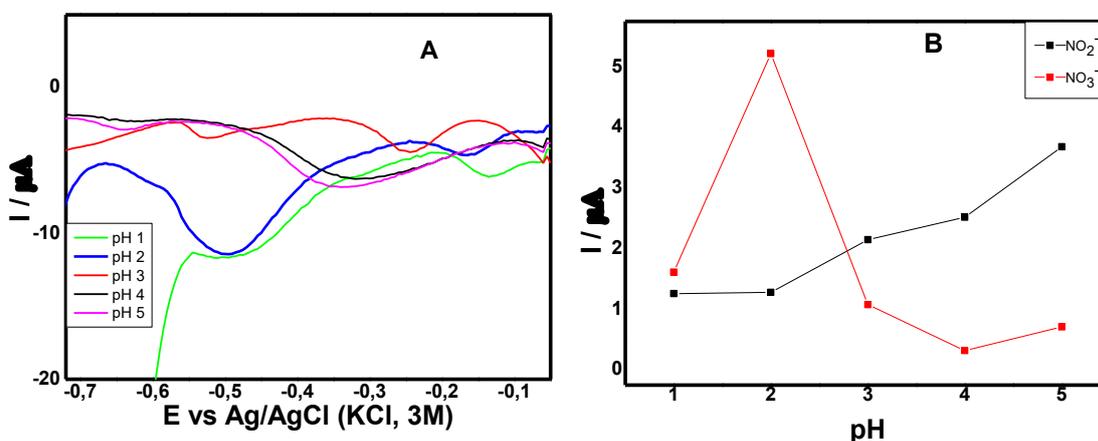


Figura 6 - Voltamogramas de onda quadrada contendo no eletrólito de suporte 6,2 mg/L do nitrato e 22,77 mg/L de nitrito. Variação do pH do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = (pH de 1,0 a 5,0). Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s; Condições de medida:  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; potencial de amplitude = 10 mV; incremento de potencial = 5 mV; Frequência = 30 Hz; tempo de equilíbrio = 3 s

6.2.3 Efeito do KCl em diferentes concentrações na composição do eletrólito de suporte.

Neste estudo foi avaliado a influência do KCl sobre a resposta voltamétrica para o nitrato e nitrito, por meio das adições de nitrato e nitrito, variando a concentração de KCl no intervalo de 0,5 a 2,5 mmol/L. A Figura 7 mostram tais voltamogramas. Nota-se na Figura 7A um deslocamento do potencial do nitrato para a região mais negativa (-0,560 V para -0,645 V), à medida que se adiciona KCl. Então para evitar maior descolamento dos íons decidiu não realizar adições de KCl nas análises posteriores.

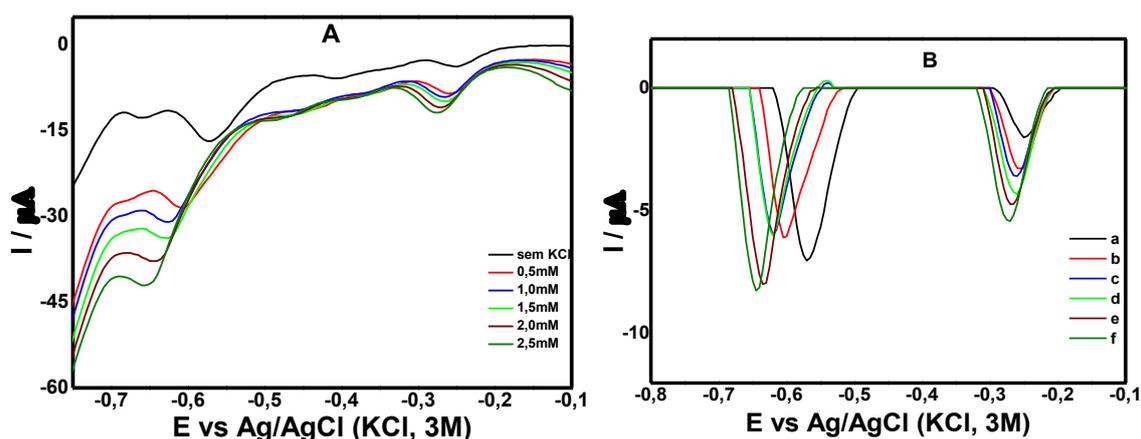


Figura 7 – **A**: Voltamogramas de onda quadrada contendo no eletrólito de suporte 6,2 mg/L do nitrato e 22,77 mg/L de nitrito, (a- sem KCl; Concentração do KCl = (b-f: 0,5 a 2,5 mM); **B**: baseline. Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s; Condições de medida:  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; potencial de amplitude = 10 mV; incremento de potencial = 5 mV; Frequência = 30 Hz; tempo de equilíbrio = 3 s

6.2.4 Variação do tempo dos potenciais de ativação do eletrodo.

#### 6.2.4.1 Tempo do potencial de condicionamento

Neste estudo foram avaliados tempos de condicionamento no intervalo de 30 a 120 segundos.

A Figura 8 ilustra os resultados obtidos. Observa-se no Figura 8A que a medida que se aumenta o tempo o voltamograma começa a se distorcer.

Porém, na imagem 8B a altura de pico para o nitrato sofrerá uma pequena diminuição, enquanto para o nitrito aumentará. Em 30 segundos obteve-se a melhor resposta para ambos os íons.

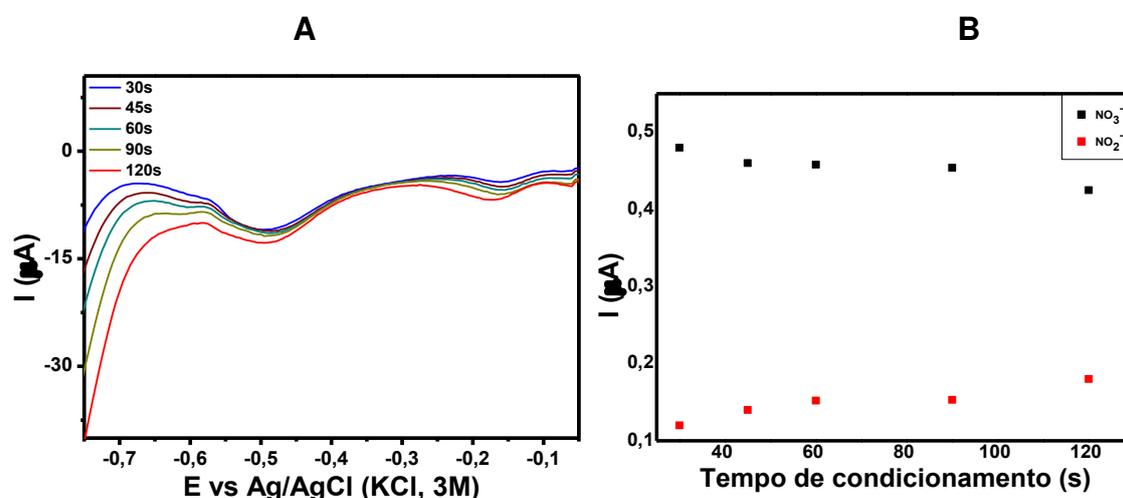


Figura 8 – **A**: Voltamogramas de onda quadrada contendo no eletrólito de suporte 6,2 mg/L do nitrato e 22,77 mg/L de nitrito. Variação do tempo do  $E_1$  (30 a 120 s); **B**: Valores das alturas de pico. Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s; Condições de medida:  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; potencial de amplitude = 10 mV; incremento de potencial = 5 mV; Frequência = 30 Hz; tempo de equilíbrio = 3 s

#### 6.2.4.2 Tempo do potencial de deposição

Foram avaliados os tempos de deposição no intervalo de 15 a 90 segundos. Os resultados desse estudo são ilustrados na Figura 9. Pelo Figura 9B, observa-se que a partir de 15 segundos ocorre uma pequena diminuição da altura de pico para os íons. No gráfico 9A percebe-se um alargamento para o sinal do nitrato, perda da resolução. Então, o tempo de 15 segundos foi utilizado para a aplicação no potencial de deposição.

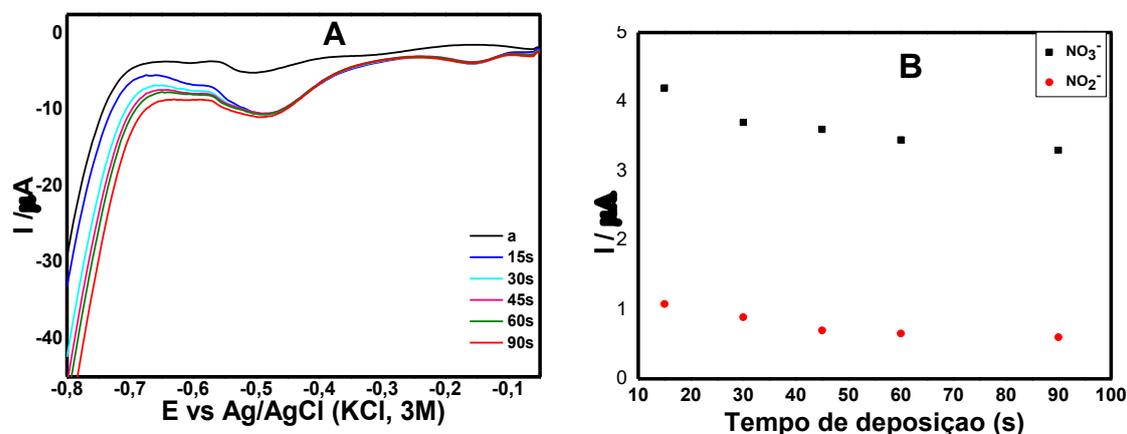


Figura 9 – **A**: Voltamogramas de onda quadrada contendo no eletrólito de suporte 6,2 mg/L do nitrato e 22,77 mg/L de nitrito. Variação do tempo do  $E_2$  (15 a 90 s); **B**: Valores das alturas de pico. Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s  $E_2 = -0,25$  V.

Condições de medida:  $E_i$ :  $-0,05$  V;  $E_f$ :  $-0,8$  V; potencial de amplitude =  $10$  mV; incremento de potencial =  $5$  mV; Frequência =  $30$  Hz; tempo de equilíbrio =  $3$  s

### 6.2.5 Otimização dos parâmetros da técnica voltametria de onda quadrada

Foi realizado um estudo dos parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada, como frequência, amplitude e o incremento de potencial, buscando a melhor resposta analítica para determinação de nitrato e nitrito.

A frequência da onda quadrada determina a intensidade dos sinais e, conseqüentemente, a sensibilidade do método. Dessa forma o efeito da frequência foi estudado no intervalo de  $10$  a  $50$  Hz. A Figura 10 representa os sinais voltamétricos obtidos. Na imagem A fica perceptível a presença de ruídos a partir de  $30$  Hz, na imagem 10B ocorre um aumento considerável da corrente de pico para o nitrato. A frequência de trabalho escolhida para os experimentos futuros foi a de  $30$  Hz, onde se obteve um voltamograma bem definido.

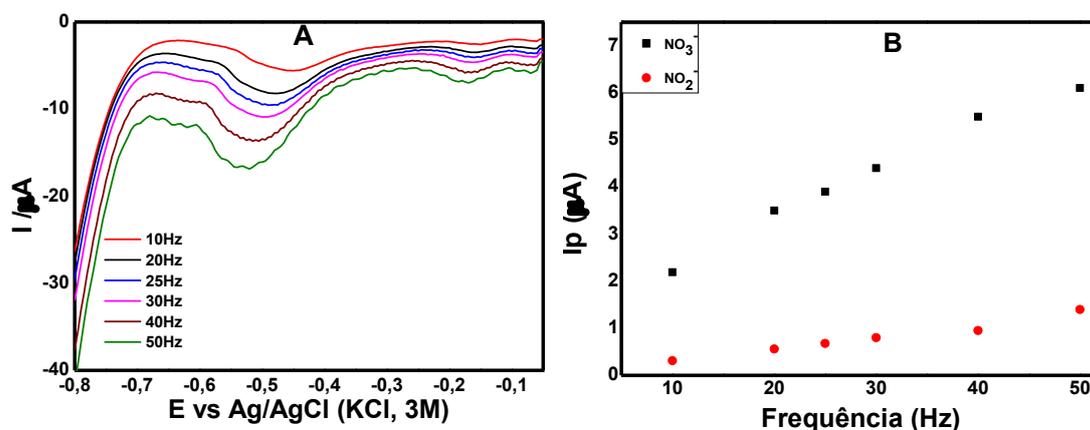


Figura 10 – **A**: Voltamogramas de onda quadrada contendo no eletrólito de suporte  $6,2$  mg/L do nitrato e  $22,77$  mg/L de nitrito, variando a frequência ( $10$  a  $50$  Hz). **B**: Valores das alturas de pico. Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s; Condições de medida:  $E_i$ :  $-0,05$  V;  $E_f$ :  $-0,8$  V; potencial de amplitude =  $10$  mV; incremento de potencial =  $5$  mV; tempo de equilíbrio =  $3$  s

O efeito da amplitude do potencial foi estudado no intervalo de  $5$  a  $25$  mV. Na Figura 11 são mostrados os voltamogramas de onda quadrada para nitrato e nitrito variando-se a amplitude da onda quadrada e o efeito da variação da amplitude na corrente de pico para ambos os elementos.

Nota-se na imagem 11A e 11B que o aumento do potencial de amplitude proporciona um aumento no sinal analítico. Entretanto, a escolha da amplitude

é uma reação entre o aumento da sensibilidade e da perda da resolução. Dessa forma a amplitude de 10 mV foi escolhida como melhor condição para análise de nitrato e nitrito.

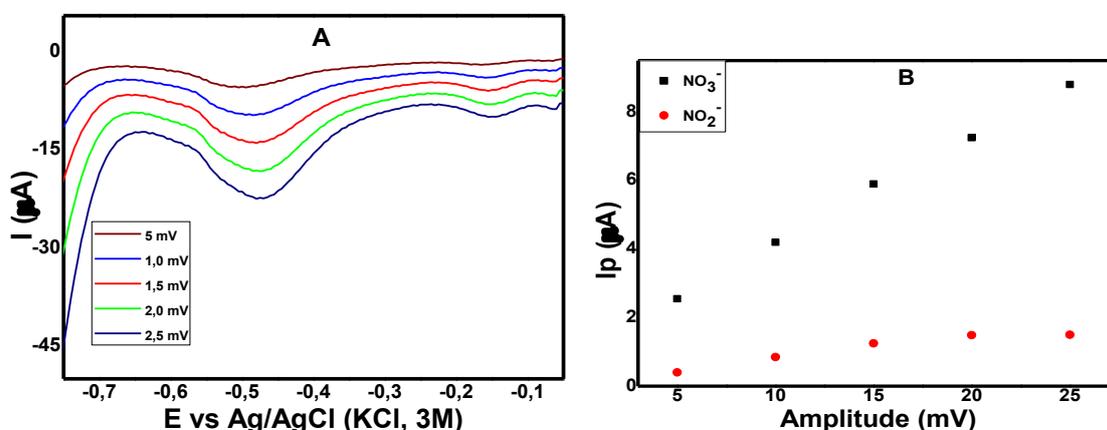


Figura 11 – **A**: Voltamogramas de onda quadrada contendo no eletrólito de suporte 6,2 mg/L do nitrato e 22,77 mg/L de nitrito, variando o potencial da amplitude (a-e=5 a 25 mV). **B**: Valores das alturas de pico. Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s; Condições de medida:  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; frequência= 30Hz; incremento de potencial = 5 mV; tempo de equilíbrio = 3 s.

A velocidade efetiva na voltametria de onda quadrada é o resultado do produto da frequência pelo incremento de varredura. Deste modo, um incremento de varredura maior pode aumentar o sinal obtido e, assim, melhorar a sensibilidade do método (SOUZA, 2003). No entanto, com incrementos maiores pode ocorrer um alargamento nos picos obtidos e, assim, a resolução do voltamograma pode ser comprometida. Conseqüentemente, este é um parâmetro que também deve ser analisado.

O efeito do incremento de potencial foi estudado no intervalo de 3 a 7 mV. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 12. Observa-se na imagem 12A que para valores de incremento de potencial acima de 5 mV obtiveram um alargamento em ambos os sinais, perdendo em resolução o sinal analítico. Optou-se por trabalhar com o potencial 5 mV.

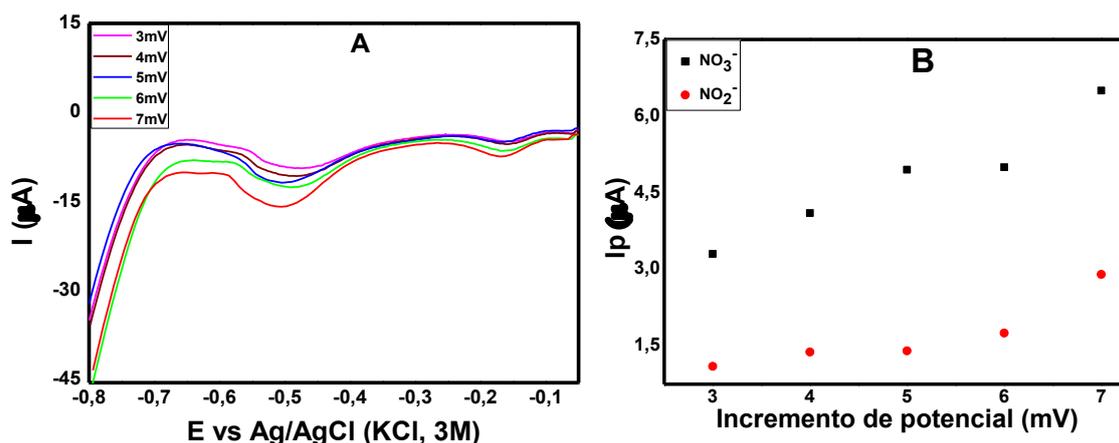


Figura 12 – **A**: Voltamogramas de onda quadrada contendo no eletrólito de suporte 6,2 mg/L do nitrato e 22,77 mg/L de nitrito, variando o incremento de potencial (a-e: 3 a 7 mV). **B**: Valores das alturas de pico. Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s;  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; frequência= 30Hz; amplitude=10 mV; tempo de equilíbrio = 3 s.

A Tabela 1 contém um resumo dos estudos para estabelecer os parâmetros de onda quadrada para a análise simultânea de nitrato e nitrito onde são descritos a faixa estudada e os valores selecionados para cada parâmetro.

Parâmetros	Faixa estudada	Valor escolhido
Frequência (Hz)	10 – 50	30
Amplitude (mV)	5 – 25	10
Incremento de varredura (mV)	3 – 7	5

Tabela 1 - Parâmetros investigados da voltametria de onda quadrada (SWV) e os valores selecionados para a determinação simultânea de nitrato e nitrito.

#### 6.2.6. Influência de nitrato no sinal voltamétrico do nitrito

Para avaliar a interferência de um elemento no outro quando é realizada a determinação de forma simultânea registrou-se o sinal voltamétrico mantendo-se a concentração de um elemento constante, enquanto a concentração do outro elemento se varia.

A Figura 13 apresenta as adições entre 0,617 a 2,97 mg/L de nitrato, com a concentração de 18,4 mg/L de nitrito na célula. Observa-se que a partir da segunda adição de nitrato praticamente não ocorreu alteração no sinal do nitrito, e não apresentam deformações nos voltamogramas.

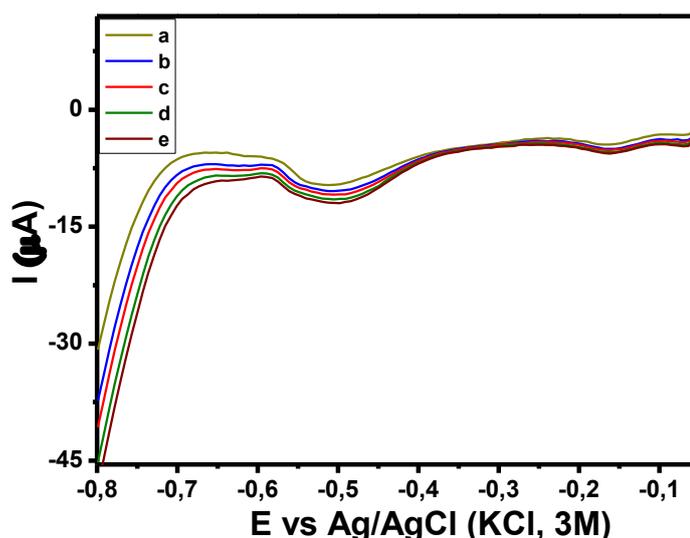


Figura 13 - Voltamogramas de onda quadrada em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol/L mantendo fixo o nitrito (a= 18,4 mg/L) e adições de nitrato (b - e=0,617 a 2,97 mg/L). Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s;  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; frequência= 30Hz; amplitude= 10 mV; incremento de potencial= 5 mV; tempo de equilíbrio = 3 s.

#### 6.2.7. Influência de nitrito no sinal voltamétrico do nitrato

A Figura 14 ocorreu adições de nitrito variando a sua concentração entre 9,10 a 45,5 mg/L, com a concentração fixa de 6,2 mg/L de nitrato. Observa-se um alargamento no sinal do nitrato. Devido as concentrações que foram adicionadas.

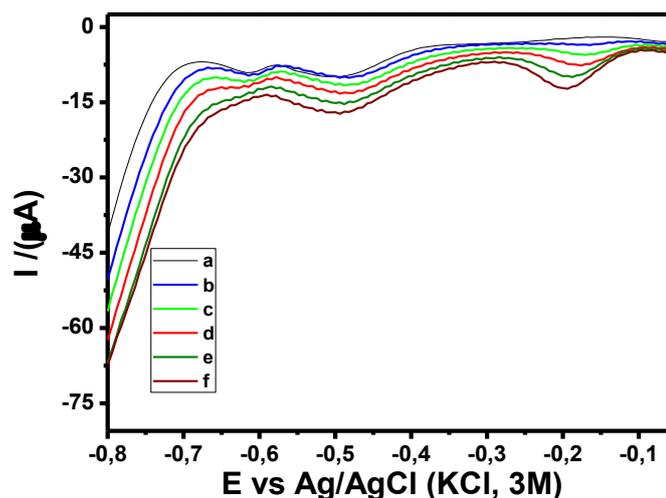


Figura 14 - Voltamogramas de onda quadrada em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol/L mantendo fixo o nitrato (a- 6,2 mg/L) e para concentrações crescentes de nitrito (b - f= 9,10 a 45,5 mg/L). Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s;  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; frequência= 30Hz; amplitude= 10 mV; incremento de potencial= 5 mV; tempo de equilíbrio = 3 s.

No entanto, como é necessário trabalhar em pequenas concentrações desses íons devido a sua legislação, ambas precisarão ser encontradas em baixas concentrações quando aplicadas na amostra.

### 6.3 Curva de Calibração

A curva de calibração fornece uma correlação entre a corrente voltamétrica com função das concentrações da substância em estudo (analito), colocando-se os valores de corrente (corrente de pico,  $I_p$ , ou corrente de difusão,  $I_d$ ) versus os valores de concentração em um gráfico de coordenadas cartesianas. A curva obtida apresenta um comportamento linear na região de concentração de interesse, passando pela origem no caso das técnicas clássicas. No caso de técnicas mais sensíveis, devido as correntes de fundo, ela pode não passar pela origem, o que não afeta o uso do método (ALEIXO, 2003)

Nas condições previamente otimizadas, foram registrados os voltamogramas de onda quadrada em diferentes concentrações de nitrito e nitrato, os quais foram utilizados para a construção de curva analítica. Os voltamogramas estão representados na Figura 15.

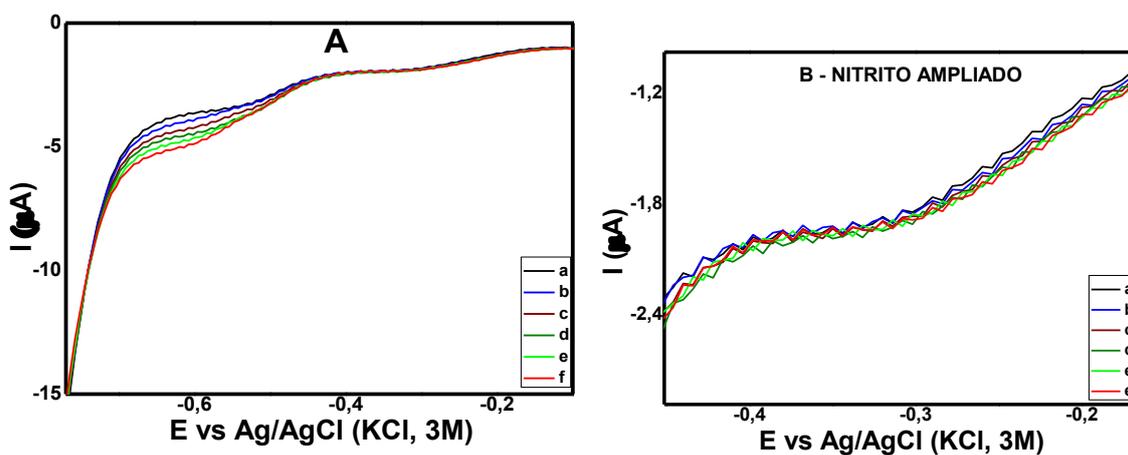


Figura 15 – **A**: Voltamogramas de onda quadrada em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M (a- amostra); adições crescentes de nitrato (b - f = 1,23 a 6,0 mg/L) + nitrito (b- f = 0,2024 a 0,9976 mg/L). **B**: Voltamograma da imagem ampliada para o nitrito. Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s;  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; frequência= 30Hz; amplitude= 10 mV; incremento de potencial= 5 mV; tempo de equilíbrio = 3 s.

Foi encontrado uma região na qual a corrente de pico varia linearmente com a concentração de nitrato e nitrito. A região linear para nitrato variou de

1,23 a 6,0 mg/L, de acordo com a equação:  $I_p (\mu A) = 1,8276 \times 10^{-7} + 1,4323 \times 10^{-6} [NO_3^-]$ , com coeficiente de correlação linear  $r = 0,998$ . A região linear para nitrito variou de 0,2024 a 0,9976 mg/L, de acordo com a equação:  $I_p (\mu A) = 1,96915 \times 10^{-7} + 2,8163 \times 10^{-7} [NO_2^-]$ , e com o coeficiente de correlação linear  $r = 0,997$ . Conforme a Figura 16.

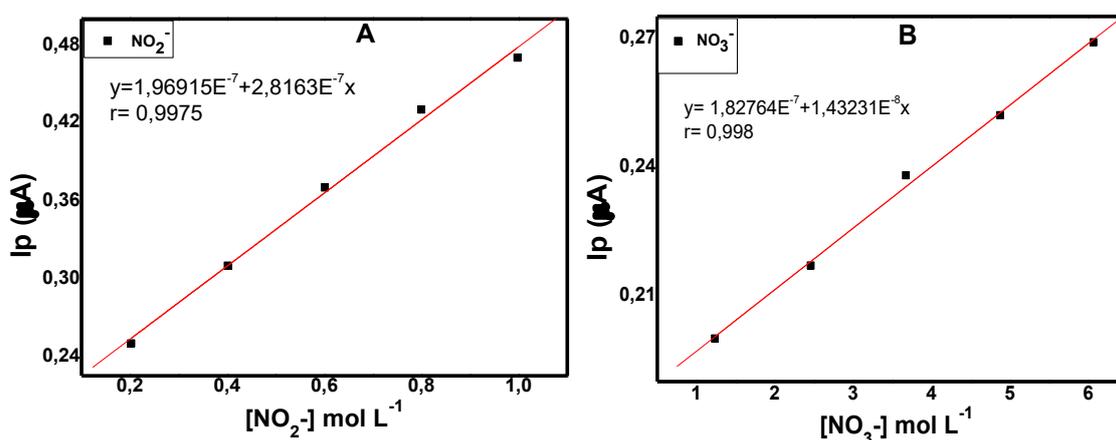


Figura 16 - Curvas de Calibração: **A- Nitrito; B- Nitrato.**

As curvas apresentam linearidade satisfatória indicando que o método pode ser empregado para a determinação de nitrato e nitrito em amostra aquosa.

#### 6.4 Aplicação do método proposto em amostra de água

Conforme a linearidade apresentada na curva de calibração, foi possível aplicar todos os parâmetros avaliados e otimizados em uma amostra real.

A determinação do nitrato e nitrito foi realizada pelo método de adição padrão, e os resultados estão apresentados nos voltamogramas da Figura 17. Na célula eletrolítica adicionou-se 5,0 mL do eletrólito de suporte para a leitura do branco, em seguida retirou-se uma alíquota de 2,0 mL, substituindo tal volume pela amostra de água da torneira. Em seguida, as adições padrões dos íons nitrato e nitrito.

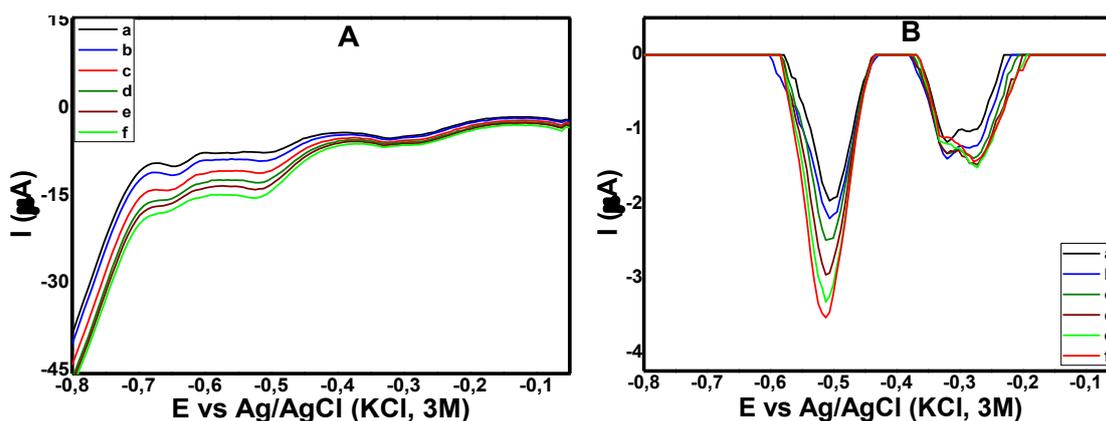


Figura 17 - Determinação de nitrato e nitrito em água de torneira. **A**: Voltamogramas de onda quadrada em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M (a- amostra) para adições crescentes de nitrato (b - f= 1,23 a 6,0 mg/L) + nitrito (b- f= 0,2024 a 0,9976 mg/L). **B**- baseline. Parâmetros:  $E_1 = 0,5$  V; tempo  $E_1 = 30$  s;  $E_2 = -0,25$  V, tempo  $E_2 = 15$  s;  $E_i = -0,05$  V;  $E_f = -0,8$  V; frequência= 30Hz; amplitude= 10 mV; incremento de potencial= 5 mV; tempo de equilíbrio = 3 s.

Conforme a Figura 18, a região linear para nitrato variou de 1,23 a 6,06 mg/L, de acordo com a equação:  $I_p (\mu\text{A}) = 1,83398 \times 10^{-6} + 2,9064 \times 10^{-7} [\text{NO}_3^-]$ , e com o coeficiente de correlação linear  $r = 0,995$ . A região linear para nitrito variou de 0,2024 a 0,9976 mg/L, de acordo com a equação:  $I_p (\mu\text{A}) = 1,9691 \times 10^{-7} + 2,8163 \times 10^{-7} [\text{NO}_2^-]$ , com o coeficiente de correlação linear  $r = 0,9975$ .

As curvas apresentam linearidade satisfatória indicando que a mesma pode ser empregada para a determinação de nitrato e nitrito na amostra.

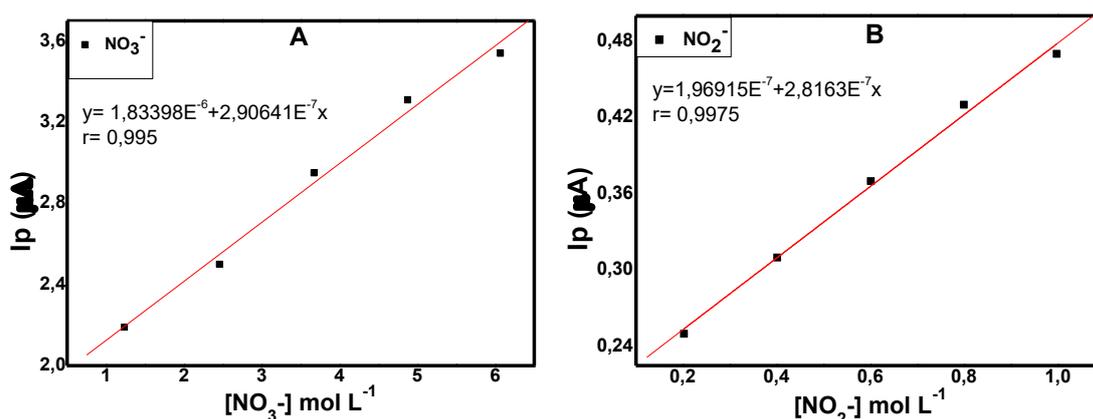


Figura 18 - Curvas de Calibração: **A**- Nitrato; **B**- Nitrito.

As concentrações obtidas na amostra foram: 0,525 mg-N  $\text{L}^{-1}$  em nitrito e 3,556 mg-N  $\text{L}^{-1}$  em nitrato. Os valores se encontram dentro das faixas estabelecidas pela CONAMA (1,0 mg-N  $\text{L}^{-1}$  para nitrito e 10,0 mg-N  $\text{L}^{-1}$  para o nitrato em água doce).

## 7. CONCLUSÃO

O método eletroanalítico foi desenvolvido para análise simultânea de nitrato e nitrito usando a voltametria de onda quadrada utilizando eletrodo de cobre. Os estudos dos parâmetros foram avaliados e otimizados com a finalidade de estabelecer as melhores condições para a sua aplicação.

Por fim o método otimizado foi aplicado pela adição padrão em amostra de água potável (torneira) sem tratamento prévio. Sendo que as concentrações encontradas foram: 0,525 mg-N L<sup>-1</sup> em nitrito e 3,556 mg-N L<sup>-1</sup> em nitrato. Os valores estão dentro da faixa aceitável pela CONAMA (1,0 mg-N L<sup>-1</sup> para nitrito e 10,0 mg-N L<sup>-1</sup> para o nitrato em água doce).

Portanto, pode-se concluir que o método eletroanalítico foi adequado para a determinação simultânea dos íons nitrato e nitrito.

## 8. REFERÊNCIAS

ALEIXO M. L. Voltametria: Conceitos e Técnicas, Revista Chemkeys, 2003.

BOYLSTON M. e BEER D. Methemoglobinemia: a case study. Crit Care Nurse, v. 22, n. 4, p. 50-5, 2002.

BRASIL. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental, Portaria nº 518/2004. Normas e Padrões de Potabilidade da Água Destinada ao Consumo Humano. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005.

BRIMBLECOMBE P. e STEDMAN D. H. Historical Evidence for a Dramatic Increase in the Nitrate Component of Acid-Rain. Nature, v. 298, n. 5873, p. 460-462, 1982.

FOSTER, S. & HIRATA, R. *Determinação do risco de contaminação das águas subterrâneas*. São Paulo, Instituto Geológico, 1993.

<http://www.cnpma.embrapa.br/projetos/ecoagua/eco/nitrato.html> 2002.

MAEKAWA A., OGIU T., ONODERA H., FURUTA K., MATSUOKA C., OHNO Y. e ODASHIMA S. Carcinogenicity studies of sodium nitrite and sodium nitrate in F-344 rats. Food and Chemical Toxicology, v. 20, n. 1, p. 25-33, 1982.

MANEA F., SCHOONMAN J, Determinação eletroquímica simultânea de nitrato e nitrito em solução aquosa usando eletrodo grafite-epóxi expandido com zeólita dopada com Ag. Atalanta, 2010.

MEURER, E. J. Fundamentos de Química do Solo. 2ª Edição, Editora UFRGS, Porto Alegre, 2004.

MONSER, L.; SADOK, S.; GREENWAY, G. M. et al. A Simple Simultaneous Flow Injection Method Based on Phosphomolybdenum Chemistry for Nitrate and Nitrite Determinations in Water and Fish Samples. Science Direct, Talanta, n. 57, p. 511, Tunísia, 2002.

MOORCROFT M. J., DAVIS J. e COMPTON R. G. Detection and determination of nitrate and nitrite: a review. *Talanta*, v. 54, n. 5, p. 785-803, 2001.

NASCIMENTO T. S., PEREIRA R. O. L., MELLO H. L. D. e COSTA J. Metemoglobinemia: do diagnóstico ao tratamento. *Revista Brasileira de Anestesiologia*, v. 58, n. p. 651-664, 2008.

NETO, A.R.P.; KORN, M. G. Os nutrientes nitrato e nitrito como contaminantes ambientais e alternativas de determinação. *Revista virt Candombá*, v. 2, n. 2, p. 90–97, 2006.

PEREIRA PF, DA SILVA WP, MUNOZ RAA, RICHTER EM. Fast and simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim using batch injection analysis with amperometric detection and boron-doped diamond electrode. *Quim Nova*. 2015.

RUITER, A. GREVER, A.B.G. Nitrite: um conservante especial, 2001.

RUPP, E. B.; Zuman, P.; *J. Agric. Food Chem.* 1992, 40, 2016

SOUZA D.; MACHADO S. A. S; AVACA A. L. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Quím. Nova* vol.26 no.1 São Paulo Jan./Feb. 2003.

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J.; *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing: USA, 1992.

PONTALTI, C.G; *BIOQUÍMICA DO TECIDO ANIMAL*, Programa de Pós-Graduação em Ciências Veterinárias da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.