

COMPARAÇÃO ENTRE NÍVEIS DE NITROGÊNIO AMONICAL E AMÔNIA NÃO-IONIZÁVEL EM AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

Cristina Gonçalves¹, Patrícia Ferreira Silvério¹, Aluísio Soares¹

Resumo – Diversos estudos são conduzidos envolvendo a caracterização de amônia não-ionizável em águas subterrâneas. No entanto, as técnicas analíticas disponíveis permitem apenas a quantificação de nitrogênio amoniacal total, que inclui também o íon amônio. O valor de amônia não-ionizável em águas subterrâneas pode ser obtido a partir do equilíbrio químico existente entre as duas espécies (molecular e iônica), o qual é dependente do pH e da temperatura da água subterrânea. Neste trabalho, foi investigada a concentração de amônia em 79 amostras de água subterrânea. Os resultados obtidos demonstraram que embora as concentrações de nitrogênio amoniacal tenham alcançado até 455 mg L⁻¹, devido ao baixo pH das amostras coletadas, o valor máximo observado para a sua forma mais tóxica (NH₃) foi de 0,124 mg L⁻¹. Desta forma, o presente trabalho demonstra que a aplicação direta dos resultados de nitrogênio amoniacal total, fornecidos pelas análises químicas, em estudos ambientais, pode conduzir a decisões gerenciais inapropriadas.

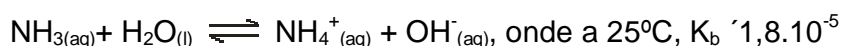
Abstract – Several studies are carried out involving evaluation of non-ionizable ammonia concentration in groundwaters. However, analytical techniques available only quantify total ammoniacal nitrogen, which includes ammonium. Non-ionizable ammonia value in groundwaters is obtained by chemical equilibrium between the two species (molecular and ionic), which is dependent of groundwater pH and temperature. In this work it was investigated ammonia concentration in 79 groundwater samples. Obtained results showed that although ammoniacal nitrogen concentrations have reached up to 455 mg L⁻¹, due to the low pH levels found in the collected samples, the maximum value observed for its most toxic form (NH₃) was 0.124 mg L⁻¹. Therefore, the current work demonstrates that the direct use of total ammoniacal nitrogen results, generated by chemical analyses, in environmental surveys, may lead to inappropriate managerial decisions.

Palavras-Chave: água subterrânea, amônia não-ionizável, nitrogênio amoniacal, pH, equilíbrio químico.

¹Consultoria, Planejamento e Estudos Ambientais: Rua Henrique Monteiro, 90 – 13º. andar , Tel: 551140823200, Fax:55113819-2815, e-mail: cristina.goncalves@cpeanet.com

1 - INTRODUÇÃO

A amônia total, ou nitrogênio amoniacal total, refere-se à soma das formas iônica (NH_4^+) e molecular (NH_3). Quando se discute a toxicidade da amônia, deve-se diferenciar muito bem de qual das duas formas está se tratando, visto que sua forma mais tóxica é a amônia não-ionizada (NH_3). Em águas subterrâneas, estas formas estão em equilíbrio, segundo a reação abaixo:



Devido à alta volatilidade da amônia molecular, as normas internacionalmente vigentes recomendam que as amostras de água subterrânea coletadas para sua determinação sejam preservadas com ácido sulfúrico, com o intuito de assegurar que a amônia não-ionizável eventualmente presente possa ser convertida em íon amônio, o qual é estável em solução aquosa. Aliado a este fato, embora haja disponível uma série de metodologias para determinação de nitrogênio amoniacal [1, 2], partindo-se de diferentes técnicas analíticas, nenhuma delas apresenta forma de determinação direta de amônia molecular. O resultado expresso representa o teor do íon amônio e da amônia não-ionizável.

No Brasil, a Portaria 518/04 [3] estabelece um padrão de aceitação de consumo de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ para amônia não-ionizável (NH_3). Para que se possam avaliar resultados deste parâmetro em amostras de água subterrânea frente a esta portaria, deve-se medir seu pH e temperatura *in situ*. Os dados de pH, temperatura e nitrogênio amoniacal total são inseridos na equação descrita por Emerson et al. [4], permitindo, assim, obter o percentual de amônia que se encontra na forma não ionizada (NH_3) em uma amostra de água subterrânea. Considerando-se que o pH da água subterrânea varia, em média, entre 5,5 e 8,5, pode-se assumir que o teor de amônia molecular representa geralmente de 0,05 a 15% do nitrogênio amoniacal total medido em águas subterrâneas pelas diferentes técnicas analíticas.

2 - OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo comparar os resultados obtidos de amônia não-ionizável em amostras de água subterrânea, com os de nitrogênio amoniacal assim como com a Portaria 518/04, a qual estabelece padrão de aceitação de amônia em água para consumo.

3 - AMOSTRAGEM

Foram coletadas 79 amostras de água subterrânea em uma área de estudo localizada no Estado de Minas Gerais. Os trabalhos de campo foram desenvolvidos entre julho e agosto de 2009. A construção dos poços, metodologias de coleta e análise foram de acordo com normas internacionalmente reconhecidas. Durante a amostragem, foram preparadas amostras de controle de qualidade visando avaliar os procedimentos de coleta e análise.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A quantificação de nitrogênio amoniacal foi realizada a partir do método de íon seletivo SMEWW 4500NH₃ F [2]. As amostras de controle de qualidade (branco de campo, branco de equipamento, duplicatas e fortificação de matriz) atenderam a todos os requisitos definidos em protocolos internacionais. Os resultados obtidos nas análises de pH, temperatura e nitrogênio amoniacal das amostras de água subterrânea investigadas neste trabalho são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados obtidos para as análises físico-químicas realizadas para este trabalho

Amostra	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	PM-06	PM-07	PM-08	PM-09	PM-10	PM-11	PM-12	PM-13	PM-14	PM-15	PM-16	PM-17	PM-18	PM-19	PM-20
Data da coleta	29/07/2009	28/07/2009	28/07/2009	28/07/2009	29/07/2009	29/07/2009	23/07/2009	23/07/2009	27/07/2009	28/07/2009	28/07/2009	24/07/2009	24/07/2009	24/07/2009	23/07/2009	29/07/2009	23/07/2009	21/07/2009	21/07/2009	21/07/2009
pH, unidades	3,9	2,3	6,2	4,8	5,2	5,7	5,2	5,4	5,2	5,3	5,3	5,8	4	5	5,7	5	5,6	6,8	5,3	4,7
Temperatura, °C	25,2	27,1	26,1	26,9	25,7	25,1	27,1	26,7	27,7	25,9	25,9	25,3	25,3	25,3	24,7	25,7	26,8	25,4	25,6	25,6
N Amoniacal em mg/L	0,12	2,6	78	<0,1	6,7	24	34	8,1	29	48	3,7	2,12	26	12	<0,1	<0,1	21	49,9	22	8,22
% de NH ₃	7,10E-07	4,50E-07	9,70E-02	NC	7,80E-04	9,10E-03	4,20E-03	1,80E-03	3,90E-03	6,50E-03	5,50E-04	6,00E-04	1,80E-04	8,80E-04	NC	NC	7,30E-03	2,30E-01	3,00E-03	2,90E-04
NH ₃ em µg/L	0,000001	0,000001	75,6	NC	0,05	2,17	1,42	0,14	1,13	3,13	0,02	0,01	0,05	0,11	NC	NC	1,52	113	0,66	0,02

Amostra	PM-21	PM-22	PM-23	PM-24	PM-25	PM-26	PM-27	PM-28	PM-29	PM-30	PM-31	PM-32	PM-33	PM-34	PM-35	PM-36	PM-37	PM-38	PM-39	PM-40
Data da coleta	28/07/2009	12/08/2009	23/07/2009	22/07/2009	22/07/2009	22/07/2009	22/07/2009	30/07/2009	30/07/2009	30/07/2009	30/07/2009	30/07/2009	05/08/2009	30/07/2009	30/07/2009	30/07/2009	30/07/2009	30/07/2009	05/08/2009	05/08/2009
pH, unidades	4,4	5,1	5,7	4,4	4,2	4,4	4	5,2	5,3	4,7	3,5	3,8	3,9	4,7	5,3	4,8	4,2	4,7	4	3,6
Temperatura, °C	24,6	25,7	26,7	25,3	26,9	27,4	27,4	25,6	25,4	24,8	26,6	24,8	26,4	24,2	24,8	26,5	26	24,9	27,6	28,1
N Amoniacal em mg/L	3	2,16	25	<0,1	154	164	122	<0,1	<0,1	<0,1	0,28	18	<0,1	<0,1	35	22	11	20	14	14
% de NH ₃	5,40E-05	2,20E-04	9,70E-03	NC	1,90E-03	3,30E-03	1,00E-03	NC	NC	NC	NC	1,20E-06	1,10E-04	NC	NC	1,60E-03	2,90E-04	3,50E-04	1,60E-04	4,70E-05
NH ₃ em µg/L	0,002	0,005	2,41	NC	2,87	5,47	1,26	NC	NC	NC	NC	0,000003	0,02	NC	NC	0,55	0,06	0,04	0,03	0,007

Amostra	PM-41	PM-42	PM-43	PM-44	PM-45	PM-46	PM-47	PM-48	PM-49	PM-50	PM-51	PM-52	PM-53	PM-54	PM-55	PM-56	PM-57	PM-58	PM-59	PM-60
Data da coleta	06/08/2009	06/08/2009	30/07/2009	06/08/2009	06/08/2009	06/08/2009	06/08/2009	06/08/2009	06/08/2009	29/07/2009	11/08/2009	06/08/2009	06/08/2009	06/08/2009	06/08/2009	05/08/2009	05/08/2009	04/08/2009	04/08/2009	05/08/2009
pH, unidades	5,8	4,5	6	5,9	5,2	5,5	4,6	4,7	3,5	1,7	2,7	3,8	3,8	2,8	4,4	3,9	3,4	4,1	3,9	3,8
Temperatura, °C	24,3	25,2	25	26,6	25,9	27,7	26,6	27,6	26,6	28,9	25,5	28,3	25,8	28	27,4	27	27,5	27,3	27,5	27,6
N Amoniacal em mg/L	1,26	2,44	<0,1	<0,1	4,2	<0,1	36	10	31	20	20	10	2,8	2,52	0,16	89	20	0,16	<0,1	<0,1
% de NH ₃	5,80E-04	6,00E-05	NC	NC	5,30E-04	NC	1,50E-03	4,40E-04	7,80E-05	9,00E-07	7,10E-06	5,00E-05	1,20E-05	1,50E-06	3,40E-06	5,70E-04	3,70E-05	1,50E-06	NC	NC
NH ₃ em µg/L	0,007	0,001	NC	NC	0,02	NC	0,55	0,04	0,02	0,00002	0,001	0,005	0,00003	0,00004	0,000005	0,51	0,007	0,000002	NC	NC

Amostra	PM-61	PM-62	PM-63	PM-64	PM-65	PM-66	PM-67	PM-68	PM-69	PM-70	PM-71	PM-72	PM-73	PM-74	PM-75	PM-76	PM-77	PM-78	PM-79
Data da coleta	04/08/2009	04/08/2009	04/08/2009	04/08/2009	04/08/2009	03/08/2009	03/08/2009	28/07/2009	29/07/2009	29/07/2009	24/07/2009	28/07/2009	23/07/2009	27/07/2009	28/07/2009	29/07/2009	29/07/2009	29/07/2009	28/07/2009
pH, unidades	3,9	3,6	3,4	3,4	3,5	6,6	5,4	6	4,2	3,1	4,6	4,6	5	5	4,9	5,1	5,1	5	5,8
Temperatura, °C	26,6	27,5	29,5	32	26,7	27,7	27	25,7	26,3	27,6	25,1	25,1	16,8	26,5	27,1	24,9	25,7	26,1	26,5
N Amoniacal em mg/L	0,31	9,5	34	90	10	0,13	0,1	1,9	3	140	0,36	44	45	0,13	455	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
% de NH ₃	1,70E-06	3,10E-05	8,90E-05	2,30E-04	2,60E-05	4,80E-04	2,00E-05	1,40E-03	3,20E-05	1,40E-04	1,10E-05	3,10E-02	3,40E-03	1,30E-05	2,70E-02	NC	NC	NC	NC
NH ₃ em µg/L	0,000005	0,003	0,03	0,21	0,003	0,0006	0,00002	0,03	0,001	0,19	0,00004	13,6	1,52	0,00002	124	NC	NC	NC	NC

NC - Não calculado (resultados de nitrogênio amoniacal abaixo do limite de quantificação da amostra)

Como pode se observar, 19 amostras apresentaram resultados de nitrogênio amoniacal abaixo do limite de quantificação praticável, de 0,1 mg L⁻¹, representando 24% do total das amostras coletadas. O pH das amostras esteve entre 1,7 (PM-50) e 6,8 (PM-18), sendo que 57% das amostras apresentam pH abaixo de 5. Abaixo deste limiar, pode-se considerar o valor de amônia não-ionizável desprezível, visto que representa menos

de 0,05% do valor do nitrogênio amoniacal total. Assim, embora a amostra PM-75 tenha apresentado uma elevada concentração de nitrogênio amoniacal (455 mg L^{-1}), devido ao seu reduzido pH, apenas 0,03% deste valor ($0,124 \text{ mg L}^{-1}$) é atribuído ao íon amônio. Em todas as amostras analisadas, os valores de amônia não-ionizável estiveram muito abaixo do padrão para consumo definido para a Portaria 518/04 [3].

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diversos estudos são conduzidos envolvendo a avaliação de amônia não ionizável em águas subterrâneas. No entanto, os resultados obtidos a partir das análises químicas devem ser avaliados com cautela, visto que representam não somente os resultados da amônia na forma molecular, objeto de interesse, como também da sua forma menos tóxica, o íon amônio.

Desta forma, antes de avaliar os resultados de amônia não-ionizável frente às legislações aplicáveis, deve-se calcular o seu valor, a partir do equilíbrio entre as espécies, utilizando-se como dados de entrada os resultados de pH e temperatura, medidos em campo.

Nas 79 amostras de água subterrânea investigadas neste trabalho, embora tenham sido obtidos resultados elevados de nitrogênio amoniacal, devido ao caráter ácido dos poços, o valor de amônia molecular foi considerado desprezível, estando muito abaixo do valor máximo permitido para consumo humano.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] APHA/AWWA/APCF – American Public Health Association/American Water Works Association/Water Pollution Control Federation, 2005. Standard Methods for the examination of water and wastewater, 21st Ed. –, 1368 p.

[2] USEPA - Environmental Protection Agency (2005). National Environmental Methods Index. Methods for determination of inorganic substances in environmental samples (EPA600/R-93/100), Disponível em: <http://www.ehso.com/testmethodsdl.php>, consultado em maio de 2011.

[3] BRASIL - Ministério da Saúde. 2004. Portaria nº. 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

[4] Emerson, K., R.C. Russo, R.E. Lund, and R.V. Thurston. 1975. Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature. Journal of the Fisheries Research Board of Canada. 32:2379-2383.