

VALIDAÇÃO DO MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO EM SISTEMA FIA PARA A DETERMINAÇÃO DE AMÔNIA EM EFLUENTES DE TRATAMENTOS BIOLÓGICOS

Fernanda Barizon¹, Fabiane Goldshmidt Antes², Camila Ester Hollas³,
Alice Chiapetti Bolsan⁴, João André Ávila Silva⁵, Airton Kunz^{2,3}

¹Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Estagiária da Embrapa Suínos e Aves, barizon@alunos.utfpr.edu.br

²Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

³Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR

⁴Universidade do Oeste de Santa Catarina, Joaçaba, SC

⁵Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC

Palavras-chave: dejetos suínos, amônia, análise por injeção em fluxo.

INTRODUÇÃO

Os dejetos animais, por serem ricos em amônia, necessitam de tratamento adequado, visto que, quando lançados *in natura* em corpos d'água, esta substância pode ser convertida a nitrato, que possui potencial de causar problemas sanitários e ambientais (1). A determinação das formas de nitrogênio amoniacal pode ser feita através dos métodos titulométrico, colorimétrico e eletrodo íon seletivo (2). Outro método que pode ser utilizado é a análise por injeção em fluxo (FIA, do inglês *flow injection analysis*), que se baseia na injeção da amostra impulsionada por uma bomba peristáltica, e após misturar os reagentes e a amostra, o fluxo é direcionado para um detector adequado para a análise que está sendo feita (3). As principais vantagens do método FIA são o volume relativamente baixo de resíduos gerados, a possibilidade de automação da análise e a elevada frequência analítica (4). Todavia, para garantir que o método a ser utilizado é confiável, é necessário que este seja submetido a um processo de validação, que consiste na avaliação de uma série de parâmetros, que refletem o grau de atendimento do método as necessidades esperadas. O método FIA, utilizado pela Embrapa Suínos e Aves para determinação de amônia em efluentes de sistemas de tratamento de dejetos suínos, foi implantado recentemente, seguindo recomendações do fabricante do equipamento e a literatura pertinente (5), porém não passou por um processo de validação. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi realizar a validação do método FIA na análise de determinação da amônia.

MATERIAL E MÉTODOS

As análises foram feitas no equipamento FIALab 2500 (Fialab Instrumentts, Estados Unidos), equipado com amostrador automático modelo ASX 260 (CETAC, Estados Unidos), utilizando o método do reagente salicilato combinado com nitroprussiato, conforme recomendações do fabricante do equipamento (adaptado, 6). Um sistema de aquecimento acoplado ao fluxo foi utilizado e a temperatura programada foi 65°C. O comprimento de onda selecionado foi 650 nm. Os reagentes utilizados foram salicilato de sódio (Merck), hidróxido de sódio (Vetec), nitroferriicianeto de sódio (Sigma-Aldrich), brij 35 (Sigma) e hipoclorito de sódio. A validação foi realizada de acordo com o Guia de Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos do INMETRO (7), em que foram avaliados os parâmetros: faixa de trabalho e faixa linear, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), recuperação, precisão e robustez. Os testes foram realizados no laboratório de análises físico-químicas (LAFQ) da Embrapa Suínos e Aves, mantendo as condições de rotina da execução do método. A robustez foi testada através da avaliação da temperatura dos reagentes (24°C e 10°C), uma vez que a velocidade da reação colorimétrica é dependente da temperatura. O LD foi determinado de acordo com o critério de 3s + branco (s= desvio padrão para 10 leituras do branco) e para o cálculo do LQ foi considerado 3LD. A recuperação foi determinada adicionando-se uma concentração de 3 mg L⁻¹ em uma amostra de concentração previamente determinada. A faixa de trabalho e faixa linear foram estabelecidas testando padrões na faixa de 0,5 mg L⁻¹ até 20 mg L⁻¹, e avaliando a curva (regressão linear) obtida. Todas as análises foram feitas em triplicata (n = 3).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Robustez: A reação de formação do complexo entre o íon amônio e o salicilato é lenta a temperatura ambiente e, por isso, utiliza-se um sistema de aquecimento acoplado ao sistema FIA. Na Figura 1 são mostradas duas curvas de calibração, feitas mantendo-se os reagentes em duas temperaturas distintas. É possível observar que a inclinação das duas curvas é diferente, e a 24°C houve uma declividade maior que na curva obtida aos 10°C, possivelmente devido ao maior avanço da reação de complexação. Os resultados demonstraram que a temperatura afeta a robustez do método e é necessário manter a temperatura constante durante a análise, preferencialmente a 24°C.

Limite de detecção: O LD obtido após as análises foi de 0,21 mg L⁻¹. Este valor é adequado para a determinação de amônia em amostras de efluentes de processos biológicos.

Limite de quantificação: O LQ do método é de 0,63 mg L⁻¹. Desta forma, a curva de calibração poderia iniciar a partir de 1 mg L⁻¹.

Faixa linear e faixa de trabalho: A curva manteve-se linear na faixa entre 0,5 mg L⁻¹ e 20,0 mg L⁻¹ (Figura 2), com coeficiente de correlação linear (R²) de 0,9973, o que indica que a faixa atualmente

utilizada na análise, que é de 2,0 mg L⁻¹ a 10,0 mg L⁻¹, poderia ser ampliada, sem que houvesse perda da linearidade. Entretanto, a concentração inferior da faixa avaliada é inferior ao LQ previamente determinado. Desta forma, foi estabelecida como faixa de trabalho as concentrações entre 1,0 e 10 mg L⁻¹, que é um intervalo adequado para as análises de rotina, embora seja possível estender a faixa de trabalho até 20 mg L⁻¹.

Recuperação e precisão: Os resultados do teste de recuperação podem ser observados na Tabela 1. Para ambas as amostras de efluentes, a porcentagem de recuperação foi boa, com resultados próximos a 100%. A precisão, avaliada pelo desvio padrão, também foi satisfatória, com desvio padrão relativo menor que 10%.

CONCLUSÕES

Nas condições estabelecidas e para os parâmetros analisados, foi possível validar o método utilizado, e conclui-se que este atende as condições de confiabilidade de um método analítico. Além disso, pode-se concluir que o método é adequado para a determinação de amônia em efluentes de processos biológicos.

REFERÊNCIAS

- HIGARASHI, M. M.; KUNZ, A.; MATTEI, R. M. Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suínoclos pré-tratados. *Química Nova*, São Paulo, v. 31, n. 5, 2008.
- BORGES, J. A.; SILVA, G. G. A.; BERGOZZA, P.; COSTA, J. A. V.; SOUZA, M. R. A. Z. **Determinação de nitrogênio amoniacal em efluente líquido da digestão anaeróbia de macro e microalgas.** In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, 2014.
- NOGUEIRA, A. R. A.; SOUZA, G. B.; SILVA, F. V.; ZAGATTO, E. A. G. Sistema polivalente em análises químicas por injeção em fluxo: determinação espectrofotométrica de cálcio, magnésio e fósforo em plantas. *Scientia Agricola*. Piracicaba, v. 54, n. 3, 1997.
- BATISTA, A. D.; SASAKI, M. K.; ROCHA, F. R. P.; ZAGATTO, E. A. G. Flow analysis in Brazil: contributions over the last four decades. *Analyst*, 2014, 139, 3666.
- BORGES, S. S.; ACEVEDO, M. S. M. S. F.; KORN, M. Sistema multicomutado de análise em fluxo para determinação de amônio e monocloramina em águas residuais e produtos de desinfecção. *Química Nova*. v. 32, n. 5, 2009.
- EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. (Ed.) **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.
- COORDENAÇÃO GERAL DE ACREDITAÇÃO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos (DOQ-CGCRE-008)**. Revisão 04/2011.

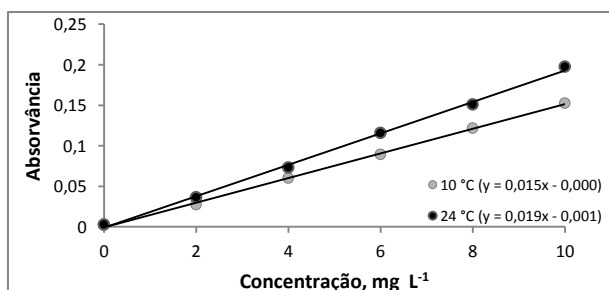


Figura 1. Curva de calibração em diferentes temperaturas para avaliação da robustez.

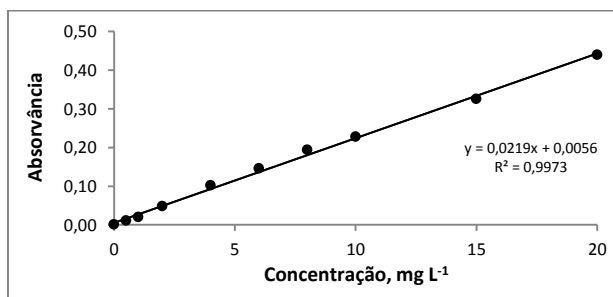


Figura 2. Curva de calibração para avaliação da faixa de trabalho e faixa linear.

Tabela 1. Testes de recuperação de N-NH₃ em amostras de efluentes de tratamentos biológicos (n = 3).

Amostra	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	Recuperação, %
A	2,54 ± 0,21	-
A+3 mg L ⁻¹	5,16 ± 0,05	93,14
B	2,87 ± 0,12	-
B+3 mg L ⁻¹	5,65 ± 0,18	96,25