

Detecção qualitativa de nitrato em água pela técnica de espectroscopia Raman

Aline Cardoso Diniz¹; Landulfo Silveira Jr.^{1,2}; Luciana Lopes Guimarães¹

¹Universidade Santa Cecília (UNISANTA), Santos-SP, Brasil

²Universidade Anhembi Morumbi (UAM), São José dos Campos-SP, Brasil

E-mail: aline.cardosodiniz@gmail.com

Resumo: A detecção de poluentes em ambientes aquáticos é de grande importância para o monitoramento da qualidade da água. A espectroscopia Raman se apresenta eficaz, consistindo em uma técnica que permite a identificação concomitante de diferentes compostos, fornecendo os resultados em um menor tempo e por um menor custo operacional, além de não gerar resíduos. Este artigo enfoca a detecção do íon nitrato na água. As análises de um padrão autêntico de nitrato foram realizadas num sistema Raman dispersivo portátil com excitação de 830 nm. O espectro Raman do nitrato apresentou pico em 1048 cm^{-1} , compatível com dados previamente descritos na literatura para o íon nitrato. Os resultados obtidos abrem novas perspectivas para a utilização da espectroscopia Raman em análises ambientais.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman; Monitoramento de água; Nitrato em água; Poluente aquático; Qualidade da água.

Qualitative detection of nitrate in water by the Raman spectroscopy technique

Abstract: The detection of pollutants in aquatic environments is of great importance for the monitoring of water quality. The Raman spectroscopy is effective, consisting of a technique that allows the concomitant identification of different compounds, providing the results in a shorter time and at a lower operating cost, besides not generating waste. This article focuses on the detection of the nitrate ion in the water. The analysis of an authentic nitrate standard was carried out on a portable Raman dispersive system with an excitation of 830 nm. The Raman spectrum of nitrate presented peak at 1048 cm^{-1} , compatible with data previously described in the literature for the nitrate ion. The results have opened up new perspectives for the use of Raman spectroscopy in environmental analyses.

Keywords: Raman spectroscopy; Water monitoring; Nitrate in water; Water pollutant; Water quality.

Introdução

O nitrato (NO_3^-), um contaminante inorgânico muito difundido na natureza, é encontrado em águas superficiais e subterrâneas, vapor de água, em plantas, animais e alimentos [1]. Como os íons nitrato continuam a entrar nos sistemas aquáticos a partir de fontes antropogênicas, por exemplo com o lançamento de esgoto doméstico ou uso de fertilizantes, a eutrofização acelerada ocorre em ecossistemas marinhos e de água doce [2, 3]. Elevadas

concentrações de nitrato causam metemoglobinemia em animais aquáticos [4] e síndrome do bebê azul em humanos [5].

As Resoluções nº. 357 e nº. 420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente [6, 7] estabelecem padrões para a classificação das águas superficiais e subterrâneas, respectivamente, em função das concentrações das espécies químicas presentes na massa líquida, dentre quais se situa o nitrato, cujos limites se encontram em ambas as resoluções na concentração de 10 mg L^{-1} [8].

Nitrato já foi e ainda é analisado por vários métodos incluindo espectroscopia ultravioleta, cromatografia e espectroscopia de massa. Monitoramento eficiente exige métodos com detecção rápida, rentáveis e com possibilidade de medições *in situ* e *ex situ*. A espectroscopia Raman tem sido uma técnica muito poderosa para caracterizar a composição química e tem sido aplicada a muitas áreas, incluindo o monitoramento da qualidade da água [9].

Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo detectar o íon nitrato em água, através de espectro obtido pelo Raman dispersivo no Infravermelho (NIRS).

Material e métodos

Foi utilizado o padrão de Nitrogênio Nitrato ($100 \pm 0,06 \text{ mg L}^{-1}$) (Alfakit Ltda., Florianópolis, SC, BRA), mantido sob refrigeração até o momento da realização da análise.

Para a aquisição do espectro Raman, foi utilizado um sistema Raman dispersivo portátil (Dimension P-1 Raman system, Lambda Solutions, Inc., MA, EUA) com excitação de 830 nm e laser ajustável potência de até 250 mW, conforme a figura 1.



Figura 1. Sistema Raman dispersivo portátil utilizado no estudo

Fonte: arquivo pessoal.

A resolução espectral utilizada foi de 2 cm^{-1} num intervalo de $400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$. O espectrômetro foi ligado a uma sonda de Raman (Vector probe, Lambda Solutions, Inc. MA, EUA) de 3 m de comprimento, com filtro passa-banda e de rejeição. O espectrômetro possui uma câmera CCD (1320×100 pixels), resfriada a -75°C para diminuir o ruído térmico.

O padrão foi colocado em duplicata em um porta-amostras de alumínio, com poços de 5 mm de diâmetro e capacidade de $100\ \mu\text{L}$ e, em seguida, a sonda foi colocada a uma distância de 10 mm, perpendicularmente à superfície da amostra. O sinal espalhado pela amostra foi então coletado pela sonda e acoplado ao espectrômetro Raman para a dispersão e detecção. Foram realizadas 3 leituras de cada amostra. Os sinais Raman foram coletados em varreduras de 3 s. As análises de Espectroscopia Raman foram realizadas no Centro de Inovação, Tecnologia e Educação – CITE, da Universidade Anhembi Morumbi (UAM) em São José dos Campos (São Paulo).

Resultados

Os espectros brutos foram calibrados, pré-processados (filtragem da fluorescência) e analisados utilizando o software Microsoft Excel. O espectro Raman do nitrato foi apresentado na figura 2, com o pico do nitrato em 1048 cm^{-1} :

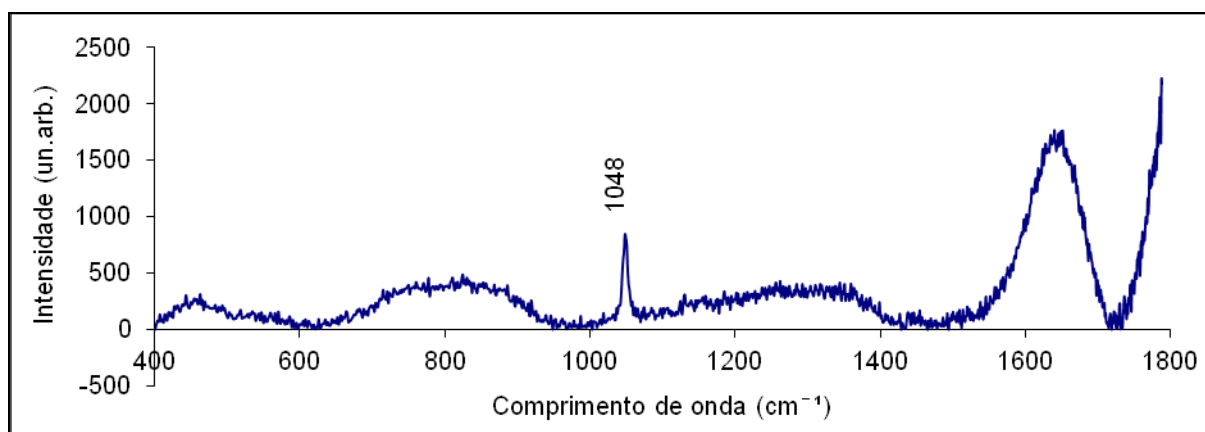


Figura 2. Espectro Raman do padrão nitrato 100 mg L^{-1} .

No estudo de Lombardi et al. [10], espectroscopia Raman foi empregada para detecção de vários nitratos, nitritos e sulfatos, utilizando um detector CCD. Os resultados mostraram que a posição do pico de nitrato estava aproximadamente em 1050 cm^{-1} . Gajaraj et al. [11] também detectaram o pico de nitrato em 1056 cm^{-1} .

Discussão

A metodologia utilizada neste estudo foi capaz de detectar a concentração de nitrato 100mg L^{-1} em água.

Da mesma forma que foi detectado o íon nitrato em solução aquosa, a espectroscopia Raman pode ser empregada para detecção de nitritos e sulfatos, conforme estudado por Lombardi et al. [10].

Um dos principais desafios é o limite de detecção. Os limites de detecção relatados em literaturas podem atingir o nível de ppm, mas grande parte da faixa de concentração permitida para orgânicos, outros inorgânicos e contaminantes biológicos deve estar no nível de ppb. Além disso, os experimentos no nível de ppm foram realizados com padrões ao invés de serem com amostras de efluentes, que são complexos e compostos por uma grande quantidade de poluentes [1].

Outro desafio é a fluorescência, que muitas vezes atrapalha, escondendo o espectro na seção transversal de espalhamento.

Conclusões

Várias técnicas de espectroscopia Raman têm sido amplamente aplicadas para detecção de diferentes contaminantes em ambientes aquáticos, incluindo orgânicos, inorgânicos e contaminantes biológicos, podendo tornar-se uma ferramenta rápida e precisa. Portanto, novos trabalhos baseados em espectroscopia Raman são necessários para descobrir que tipo de técnica de espectroscopia Raman é o método mais adequado para a detecção de vários poluentes em um ambiente aquático. Adicionalmente, é necessário progresso na área de instrumentação que envolve fontes de luz de excitação mais adequadas, maior estabilidade e precisão dos detectores, sistemas de processamento de dados mais precisos e rápidos, e espectrômetros com maior portabilidade.

Referências bibliográficas

1. Li Z, Wang J, Li D. (2016) Applications of Raman spectroscopy in detection of water quality. *Applied Spectroscopy Reviews*. 51:4, 313-337.
2. Vitousek PM, Aber JD, Howarth RW, Likens GE, Matson PA, Schindler DW, Schlesinger WH, Tilman GD. (1997) Human alteration of the global nitrogen cycle: Sources and consequences. *J. Ecol. Appl.*, 7 (3), 737–750.

3. Camargo JA, Alonso A, Salamanca A. (2005) Nitrate toxicity to aquatic animals: A review with new data for freshwater invertebrates. *J. Chemosphere* 58 (9): 1255–1267.
4. Jensen FB. (2003) Nitrite disrupts multiple physiological functions in aquatic animals. *J. Comp. Biochem. Phys. A.* 135 (1): 9–24.
5. Greer FR, Shannon M. (2005) Infant methemoglobinemia: the role of dietary nitrate in food and water. *J. Pediatrics* 116 (3): 784–786.
6. CONAMA - Conselho Nacional do Meio-Ambiente. Resolução no. 357 de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicação Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, n.87, p.44, 2005.
7. CONAMA - Conselho Nacional do Meio-Ambiente. Resolução no. 420 de 28 de Dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Publicação Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, n.249, p.81-84, 2009.
8. Pinheiro A, Kaufmann V, Schneiders D, Oliveira DA, Albano RMR. Concentrações e cargas de nitrato e fosfato na Bacia do Ribeirão Concórdia, Lontras, SC. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.* v.17, n.1, p.86-93, 2013.
9. Li Z, Deen MJ, Kumar S, Selvaganapathy PR. Raman Spectroscopy for In-Line Water Quality Monitoring – Instrumentation and Potential. *Sensors* (2014), 14, 17275-17303.
10. Lombardi DR, Wang C, Sun B, Fountain AW, Vickers TJ, Mann CK. (1994) Quantitative and qualitative analysis of some inorganic compounds by Raman spectroscopy. *J. Appl. Spectrosc.* 48 (7): 875–883.
11. Gajaraj S, Fan C, Lin M, Hu Z. Quantitative detection of nitrate in water and wastewater by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Environ Monit Assess* (2013) 185:5673-5681.