



GIOVANNA LOPES MORETH

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ÁCIDO SALICÍLICO NA
OBTENÇÃO DO NITROGÊNIO TOTAL PELA
METODOLOGIA KJELDAHL**

**LAVRAS - MG
2019**

GIOVANNA LOPES MORETH

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ÁCIDO SALICÍLICO NA OBTENÇÃO DO
NITROGÊNIO TOTAL PELA METODOLOGIA KJELDAHL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal de Lavras, como parte
das exigências do Curso de Engenharia
Ambiental e Sanitária, para a obtenção do
título de Bacharel.

Prof. Dsc. Mateus Pimentel de Matos
Orientador
Msc. Aline dos Reis Souza
Coorientadora

**LAVRAS - MG
2019**

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	2
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	4
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	8
4	CONCLUSÕES	13
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	13

RESUMO

O método Kjeldahl possibilita a quantificação das formas orgânicas e amoniacal (NTK), entretanto, é necessário realizar modificações na metodologia para incluir as formas nítricas. Pesquisas anteriores têm indicado a efetividade da adição de ácido salicílico, no entanto deve-se avaliar a quantidade a ser utilizada segundo a faixa de concentração de NO_2^- e NO_3^- . Assim, com a realização do trabalho, objetivou-se avaliar o efeito da adição de diferentes quantidades de ácido salicílico, para a obtenção do NT, pelo método Kjeldahl, em águas residuárias de um canil submetidas a diferentes níveis de tratamento. Avaliando a técnica em soluções preparadas com água limpa e sais de NO_3^- , foi obtida a quantidade de ácido salicílico (0,4 g) a ser utilizada para a concentração encontrada nas águas residuárias avaliadas (1,9-2,5 mg L^{-1} de NO_2^- e NO_3^-). Os resultados encontrados no método foram comparados aos obtidos com a soma das concentrações de NO_2^- , NO_3^- e NTK. O trabalho apresentou recuperações superiores aos reportados na literatura, havendo superestimativas em amostras com menores concentrações de N. Com base nos resultados obtidos, conclui-se que o método é eficaz na conversão, no entanto, deve-se avaliar as proporções corretas a serem adicionadas de ácido salicílico e sulfúrico, segundo as concentrações de NO_2^- e NO_3^- .

PALAVRAS-CHAVE: Água residuária; nitrogênio amoniacal; nitrito; nitrato; qualidade da água.

1 INTRODUÇÃO

O nitrogênio (N) é um elemento químico de grande importância para a vida, sendo o componente mais abundante na atmosfera e o quarto mais presente na biomassa celular, compondo aminoácidos, proteínas e enzimas (GHALY; RAMAKRISHNAN, 2015). Sendo a atmosfera, o reservatório, o nitrogênio sofre algumas transformações no seu ciclo, passando por formas gasosa (N_2 , N_2O , NO_2), orgânica (N_{org}), amoniacais (NH_3 e NH_4^+) às nítricas (NO_2^- e NO_3^-). Nestas etapas, ocorrem processos de fixação biológica, intemperismo, mineralização, amonificação, assimilação, absorção, adsorção, nitrificação e desnitrificação (STEIN; KLOTZ, 2016).

O conhecimento da especiação química e a concentração do N nas suas diferentes formas permite inferir sobre a toxicidade, formas mais móveis e absorvíveis pelas espécies vegetais, chuvas ácidas (deposições úmidas), mudanças climáticas, risco de eutrofização dos cursos d'água, contaminação de águas subterrâneas, doenças e efetividade do tratamento de águas residuárias (FOWLER et al., 2013; HOULTON et al., 2013; VON SPERLING, 2014). Na água residuária bruta, comumente o nitrogênio se encontra nas formas amoniacal e orgânica, que é mineralizado e sofre a amonificação, passando a amônia e íon amônio. Segundo von Sperling (2014), no esgoto sanitário sem tratamento há, tipicamente, 35 a 60 mg L^{-1} de N, sendo que destes, 15-25 mg L^{-1} estão na forma orgânica, e 20-35 mg L^{-1} , na forma amoniacal.

Em reatores biológicos aeróbios, em presença suficiente de oxigênio, ocorre a oxidação das formas amoniacais a nitritos e nitratos, por ação de microrganismos autotróficos (ZOPPAS et al., 2016). A nitrificação, no entanto, não implica em redução da concentração de N das águas residuárias, ocorrendo apenas a sua conversão, mantendo o passivo ambiental do lançamento do efluente tratado. Para que a remoção seja efetiva, é necessário que haja assimilação de N na biomassa microbiana; absorção por plantas e algas; adsorção no meio suporte; precipitação; e/ou a desnitrificação, com consequente redução da concentração de nitrogênio total (NT) (HUANG et al., 2011; CHEN et al., 2014; RODRIGUES et al., 2015; HE et al., 2018).

Para inferir sobre estas transformações no tratamento e sobre a remoção de NT, é necessário utilizar-se de metodologias de detecção das suas formas químicas, sendo os métodos de Dumas e Kjeldahl, os mais utilizados. O primeiro consiste em combustão das formas orgânica e amoniacal, enquanto os óxidos de N são reduzidos, sendo convertidos em

N₂ para posterior leitura em cromatógrafos ou analisadores automáticos. O método Kjeldahl, por sua vez, consiste em etapas de digestão e destilação, para determinação das formas orgânica e amoniacal, resultando na obtenção do nitrogênio total Kjeldahl (NTK) (DUMAS, 1831; KJELDAHL, 1883; KEENEY; BREMNER, 1967; DUSÍKU; VODY, 2002; MATOS, 2012; MIHALJEV et al., 2015). Ambos os métodos são considerados confiáveis, no entanto, apesar do primeiro poder incluir formas nítricas na quantificação de nitrogênio, e gerar menos subprodutos tóxicos, o método Kjeldahl é o mais utilizado, sobretudo pela facilidade de uso e pela utilização de aparatos mais econômicos (SIMONNE et al., 1997; WATSON; GALLIHER et al., 2001; MATOS, 2012; HUERTA et al., 2013; SAÉZ-PLAZA et al., 2013a,b).

Para contornar uma das limitações do método Kjeldahl, que é a não inclusão das formas nítricas, modificações na metodologia original foram avaliadas. No método de Devarda (KOKOASSE, 2006), as amostras são digeridas em presença de ácido sulfúrico, sulfato de potássio e uma solução preparada com 50% de Cu, 45% de Al e 5% de Zn, realizando a redução de nitritos e nitratos a íon amônio, permitindo assim, a quantificação do NT pelo método Kjeldahl. Como alternativa para conversão a NH₄⁺, podem também ser utilizados KMnO₄ e CrK(SO₄)₂, fenil-acetato, zinco, sulfato de ferro, ácido hidriódico e sacarose, no entanto, o reagente mais empregado para este fim é o ácido salicílico (KOKOASSE, 2006; STENHOLM et al., 2009; HUERTA et al., 2013; SAÉZ-PLAZA et al., 2013a). Lee et al. (1996) compararam alguns dos métodos citados e observaram que o ácido salicílico é mais propício para uso na análise de amostras de tecidos vegetais na presença de água (amostras úmidas). Conseqüentemente, espera-se que seja também mais adequado para determinação da concentração de nitrogênio em águas e águas residuárias.

Inicialmente, o ácido salicílico foi empregado para quantificar nitritos e nitratos em amostras de solo, passando a também ser utilizado e adaptado para análise de outras amostras (COPE, 1916; BREMNER; SHAW, 1958). Apesar de algumas controvérsias quanto à eficácia de recuperação de nitritos (KOKOASSE, 2006) e proposições de modificações (AMIN; FLOWERS, 2004) deste período até hoje, esta metodologia é ainda a mais empregada, podendo ser encontrado em alguns trabalhos de avaliação da eficiência de tratamento de águas residuárias (RAMOS et al., 2017).

No intuito de avaliar a eficácia da técnica de conversão de nitritos e nitratos em íon amônio, pesquisas foram realizadas na avaliação do teor de nitrogênio e proteínas em vegetais e resíduos (LEE et al., 1996; KOKOASSE, 2006; HUERTA et al., 2013). Contudo há

carência de estudos que permitam inferir sobre a adequabilidade da utilização do ácido salicílico em águas superficiais, subterrâneas e residuárias. Ferres e Matos (2009) e Matos, Silva e Matos (2012), por exemplo, prepararam soluções contendo NO_3^- e água limpa, e concluíram que a modificação do método Kjeldahl é eficaz, no entanto, ressaltaram ser necessário avaliar a quantidade de ácido salicílico necessário a ser adicionado para cada faixa de concentração de nitrato. Segundo Matos (2015), em águas residuárias, pode haver interferência de cloro, compostos alcalinos voláteis e aminas (MATOS, 2015). Desta forma, a massa a ser administrada em água limpa pode ser diferente de amostras contendo sólidos orgânicos.

Assim, com a realização do trabalho, objetivou-se avaliar o efeito da adição de diferentes quantidades de ácido salicílico na conversão das formas nítricas, para a obtenção do nitrogênio total (NT), pelo método Kjeldahl em águas residuárias submetidas a diferentes níveis de tratamento.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Águas Residuárias e Reúso de Água do Núcleo de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Minas Gerais, sendo dividido em duas etapas:

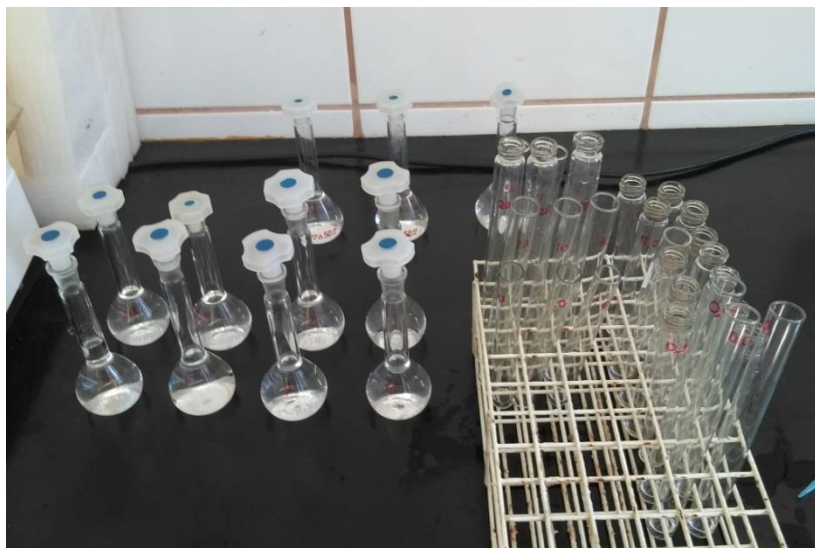
2.1 Avaliação da técnica em soluções preparadas

Para a determinação da quantidade de ácido salicílico a ser utilizado em amostras de águas residuárias, foram testadas diferentes massas do sal (0; 0,5; 1,0 e 1,5 g) em soluções preparadas com nitrato de sódio (NaNO_3), nas seguintes concentrações: 5,0; 10,0; 20,0 e 40,0 mg L^{-1} (Figura 1). O ácido salicílico foi adicionado à mistura digestora, para que houvesse reação durante a etapa de digestão da amostra. As massas adicionadas foram superiores às recomendadas por Matos (2012) para solo (0,3 g), e na faixa utilizada por Matos, Silva e Matos (2012) (0,62 e 1,24 g) para soluções preparadas com diferentes concentrações de nitrato. Adotando tal procedimento, pretendeu-se inferir sobre a necessidade de se adicionar mais do sal para converter concentrações mais elevadas de nitrato.

Para avaliação das concentrações reais de nitrato nas soluções preparadas, alíquotas foram retiradas do balão, realizando o procedimento experimental e a determinação analítica com base na metodologia descrita em Yang et al. (1998) e Matos (2012), com leitura no

espectrofotômetro.

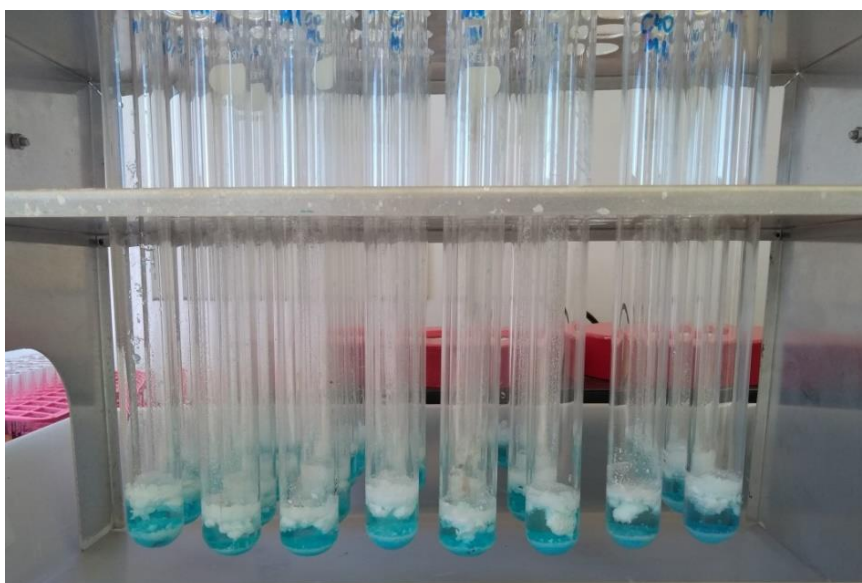
Figura 1 – Soluções preparadas de nitrato



Fonte: Do autor (2019)

Visando proceder a conversão do nitrato a íon amônio, e leitura pela metodologia Kjeldahl, conforme descrito em Matos (2012), retirou-se alíquotas de 10 mL das soluções preparadas. Os volumes amostrados foram então acondicionados em tubos, que receberam também a adição de 0,5 g da solução catalítica (2,29 g de K_2SO_4 , 0,23 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$), 5 mL de ácido sulfúrico concentrado e as diferentes massas de ácido salicílico (Figura 2).

Figura 2 – Soluções preparadas para método Kjeldahl com adição de ácido salicílico



Fonte: Do autor (2019)

Os tubos foram levados ao digestor para serem aquecidos gradualmente, até atingir a temperatura de 400°C, e haver a viragem de cor da solução nos tubos, passando de azul ou incolor a transparente, como na Figura 3.

Figura 3 – Solução após processo de digestão



Fonte: Do autor (2019)

Após a digestão, os tubos foram levados ao destilador de nitrogênio, com adição de 12 mL de hidróxido de sódio (NaOH), para que houvesse a conversão do íon amônio à amônia, que reagiu com os 3 mL de ácido bórico mais indicador (Figura 4) presentes nos erlenmeyers posicionados na saída. (Figura 4). Com a viragem de cor, 25 mL foram posteriormente titulados com ácido sulfúrico 0,01M até a solução se tornar rosa claro. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada solução preparada com diferentes massas de nitrato.

Figura 4 – Amostras passando pelo destilador



Fonte: Do autor (2019)

Para cálculo do nitrogênio total (NT) nas amostras, utilizou-se a Equação 1:

$$N_{\text{Total}}(\text{mg.L}^{-1}) = (A - B) \times M \times f \times 14 \times 1000/V_a \quad (\text{Equação 1})$$

Em que,

A - volume de ácido gasto na titulação da amostra (mL);

B - volume de ácido gasto na titulação do branco (mL);

V_a - volume de amostra (mL);

M - molaridade da solução ácida (molc.L⁻¹);

f - fator de valoração da amostra titulante (adimensional).

Com base nos valores obtidos, comparou-se a porcentagem de recuperação de cada massa adicionada, ajustando um modelo polinomial de segundo grau (tipo $y=ax^2+bx+c$) aos dados, de forma a inferir a quantidade mais propícia para cada concentração de nitrato avaliada. De posse dos valores, procedeu-se à próxima fase, para avaliação em uma água residuária real.

2.2 Avaliação do emprego da técnica em águas residuárias

A partir de uma análise preliminar da quantidade de nitritos e nitratos presentes na amostra, obtidos na avaliação de Souza (2019), e com a quantidade ótima de ácido salicílico obtida na fase experimental anterior, determinou-se a quantidade de sal que deveria ser adicionada. Nos ensaios foram avaliadas as quantidades de 0,4 g, valor definido no teste anterior, e 1,0 g, para avaliar se uma quantidade superior implicaria em maior recuperação.

A avaliação da obtenção do Nitrogênio Total (NT) pela metodologia Kjeldahl modificada foi realizada em amostras das águas residuárias da Estação de Tratamento de Esgotos do canil Parque Francisco de Assis, localizado em Lavras. As coletas foram feitas nos dias 19 e 26/11/18, quando se testou a quantidade de 1,0 g, e 03 e 10/12/18, período que foi adicionado 0,4 g, em amostragens realizadas na saída de três pontos: Biofiltro Aerado Submerso (BAS), Decantador Secundário (DS) e Sistemas Alagados Contruídos de Escoamento Horizontal Subsúperficial (SACs). Os pontos foram escolhido em função da possibilidade de se encontrar diferentes concentrações de nitrito e nitrato, que estão presentes após o tratamento biológico aeróbio.

Objetivando avaliar a eficácia da redução das formas nítricas e quantificação pelo

método Kjeldahl, os dados observados foram comparados às concentrações somadas de nitrogênio orgânico e amoniacal, obtidos pelo método Kjeldahl tradicional (NTK), e de nitritos e nitratos, usando, respectivamente, as metodologias de APHA (2012) e Yang et al. (1998).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios das concentrações de Nitrogênio Total (NT) obtidos através do método Kjeldahl modificado com adição da diferentes massas de ácido salicílico estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Concentrações de nitrogênio total (NT) obtidas após a adição de diferentes massas de ácido salicílico para conversação de nitrato.

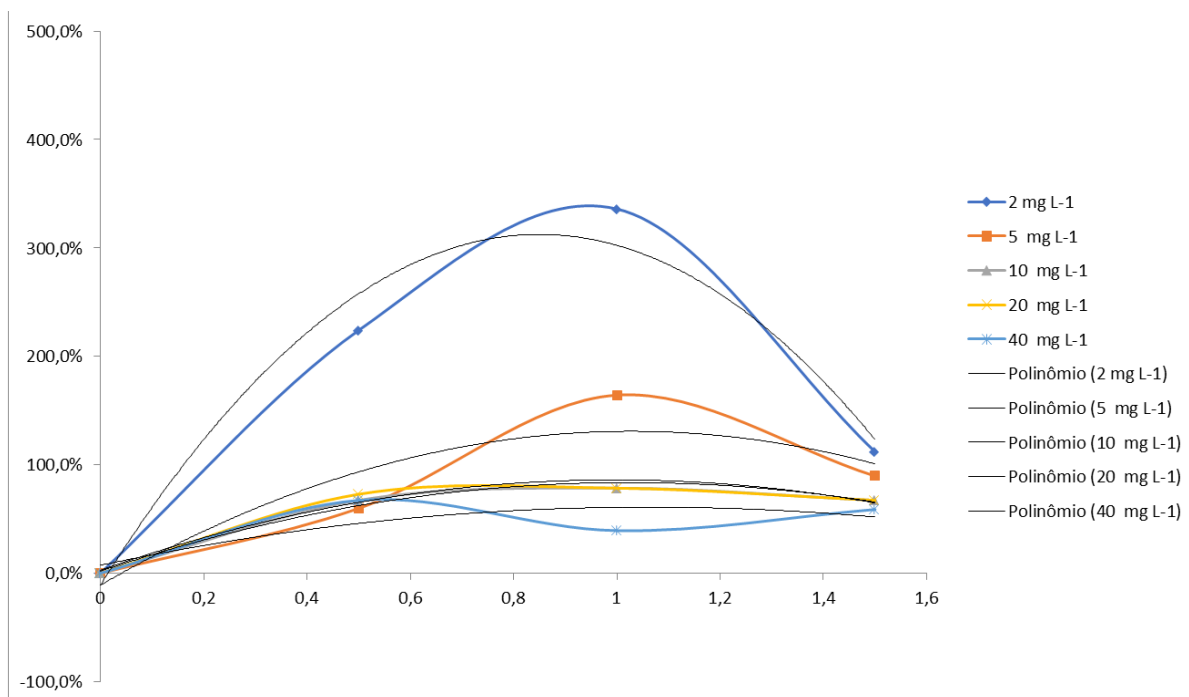
Solução de nitrato preparada (mg L⁻¹)	Massa de ácido salicílico utilizada (g)	Concentração de NT aferida (mg L⁻¹)	Recuperação (%)
2	0,0	0,0	0,0
	0,5	4,48	224,0
	1,0	6,72	336,0
	1,5	2,24	112,0
5	0,0	0,0	0,0
	0,5	2,99	59,8
	1,0	8,21	164,2
	1,5	4,48	89,6
10	0,0	0,0	0,0
	0,5	6,72	67,2
	1,0	7,84	78,4
	1,5	6,72	67,2
20	0,0	0,0	0,0
	0,5	14,56	72,8
	1,0	15,68	78,4
	1,5	13,44	67,2
40	0,0	0,0	0,0
	0,5	26,88	67,2
	1,0	15,68	39,2
	1,5	23,52	58,8

Fonte: Do autor (2019)

Observa-se que há efeito da adição de ácido salicílico na conversão de nitratos e, conseqüentemente, na leitura de nitrogênio pelo método Kjeldahl, já que para ausência do sal, a porcentagem de recuperação foi igual a 0. Também foi possível verificar que para determinadas quantidades de ácido salicílico, a concentração medida foi superior ou aquém da solução preparada com nitrato de sódio. No entanto, não há uma tendência clara entre a massa de ácido salicílico e a determinação da concentração de nitrogênio, indicando que pode haver influência do próprio sal na leitura e possíveis interferentes, tal como a temperatura.

De posse das quantidades de ácido salicílico e da porcentagem de recuperação, foram construídos gráficos (Figura 5), nos quais foram ajustadas equações polinomiais de segundo grau. Os parâmetros ajustados estão apresentados na Tabela 2.

Figura 5 – Comportamento dos dados de concentração em relação à recuperação



Fonte: Do autor (2019)

Tabela 2 – Parâmetros ajustados da equação de segundo grau, do tipo $y=ax^2+bx+c$, relacionando massa de ácido salicílico (x) e porcentagem de recuperação (y).

Concentração NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	Coeficientes			
	a	b	c	R ²
2	-5,6	9,52	-0,14	0,9600
5	-1,68	3,45	-0,14	0,8207
10	-0,98	2,00	0,02	0,9854
20	-1,05	2,09	0,03	0,9685
40	-0,60	1,26	0,09	0,6206

Fonte: Do autor (2019)

A partir das equações encontradas, foi determinada a quantidade ótima (recuperação de 100%) para cada concentração de nitrato, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Quantidades de ácido salicílico para obter conversão total de nitrato, com base nas equações ajustadas.

Concentração de nitrato (NO ₃ ⁻) (mg L ⁻¹)	Massa de ácido salicílico para conversão igual a 100% (g)*
2,0	0,13 ou 1,57
5,0	0,41 ou 1,64
10,0	0,80 e 1,23
20,0	0,73 e 1,26
40,0	**

Fonte: Do autor (2019)

* Por se tratar de uma curva polinomial de segundo grau, o gráfico cruza o valor de 100% de recuperação em dois pontos, devendo ser escolhida a menor quantidade para se ter menos gastos.

** A recuperação de 40 mg L⁻¹ foi, no máximo, de 75,77%.

Pela análise da Tabela 3, verifica-se que quanto mais se aumenta a concentração de nitrato, maior é a quantidade necessária de ácido salicílico, até chegar a 10 e 20 mg L⁻¹, que parecem pertencer a uma mesma faixa de massa requerida do sal. Já em 40 mg L⁻¹, a técnica não se mostrou eficaz, pelo menos não nas quantidades de ácido salicílico avaliadas.

Resultados semelhantes foram obtidos por Matos, Silva e Matos (2012), que avaliaram tratamentos com e sem adição de sem ácido salicílico, com e sem a presença do ácido sulfúrico e solução digestora, e aumentando a quantidade de ácido salicílico (de 0,62 para 1,24 g). Os autores concluíram que o reagente é importante para conversão das formas nítricas e leitura pelo método Kjeldahl e, que, para maiores concentrações de nitrato, é necessário adicionar maiores massas de ácido salicílico e maiores volumes de ácido sulfúrico. Proporcionalmente, os volumes de ácido utilizados por Matos, Silva e Matos (2012) foram superiores ao do trabalho, o que pode ter feito com que menos ácido salicílico reagisse, interferindo nos resultados.

De maneira semelhante, Ferres e Matos (2009) utilizaram maior volume de ácido sulfúrico, porém menores massas de ácido salicílico (0,3 g) e encontraram recuperações em torno de 80%, para soluções preparadas de 2 a 16 mg L⁻¹ de nitrato. Diante de tais resultados, infere-se que a quantidade de sal, de ácido sulfúrico e possivelmente, as condições de digestão (temperatura e tempo), podem influenciar na conversão das formas nítricas e na leitura de nitritos e nitratos pelo método Kjeldahl.

Com a quantidade ótima definida, testou-se o método em água residuária do canil, baseando-se nas concentrações de 1,9 e 4,5 mg L⁻¹ de nitrito e nitrato, obtidos por Souza (2019). Desta forma, segundo os valores apresentados na Tabela 3, a massa adicionada de ácido salicílico poderia ficar na faixa entre 0,13 e 0,41 g. Assim, adotou-se o valor de 0,40 g, utilizado em duas etapas, dias 03 e 10/12. Nas datas de novembro, nos dias 19 e 26, foi testada uma quantidade maior, de forma a observar o efeito que faria em águas residuárias não sintéticas. Os valores obtidos pelo método Kjeldahl modificado (com adição do ácido salicílico) e a comparação com as concentrações de nitrito, nitrato e NTK, resultante das metodologias de APHA (2012) e Yang et al. (1998), estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Comparativo entre concentração de nitrogênio total obtida pelo método Kjeldahl modificado e o somatório das formas químicas de nitrogênio nas águas residuárias.

Massa de ácido salicílico	Dia	Amostra	NT ¹	NTK	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NT ² = NTK + NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻	Porcentagem de recuperação
(g)			-----mg L ⁻¹ de N-----				(%)	
1,0	19/11	FBAS	45,92	47,60	0,16	0,02	47,78	96,10
		DS	44,80	29,51	0,20	0,04	29,75	150,59
		SACs	44,83	34,27	0,31	0,03	34,61	129,53
	26/11	FBAS	62,20	2,80	1,59	0,03	4,42	14072,40
		DS	29,51	1,40	1,58	0,04	3,02	977,15
		SACs	30,46	4,20	1,72	0,02	5,94	512,79
0,4	03/12	FBAS	29,19	19,60	5,61	0,02	25,23	115,60
		DS	31,89	5,60	0,12	0,02	5,74	555,57
		SACs	32,37	4,20	1,01	0,01	5,22	620,11
	10/12	FBAS	35,86	18,20	1,95	0,04	20,19	177,61
		DS	31,42	28,93	0,56	0,06	29,55	106,33
		SACs	31,73	41,07	0,33	0,04	41,44	76,57

Fonte: Do autor (2019)

Em que, NT¹ é o Nitrogênio Total (NT) obtido pelo método Kjeldahl modificado (introdução do ácido salicílico); NT² é o NT obtido pelo somatório entre NTK (Nitrogênio Total Kjeldahl), nitritos e nitratos; FBAS é o filtro biológico aerado submerso; DS, decantador secundário; SACs, sistemas alagados construídos.

Observa-se claramente que 1,0 g proporcionou elevada superestimativa das

concentrações de nitrogênio, reforçando a hipótese de que o próprio ácido salicílico pode influenciar na determinação da concentração do elemento químico. Quando as concentrações totais de N no efluente foram superiores a $20,0 \text{ mg L}^{-1}$, é que os valores obtidos pelo método Kjeldahl modificado estiveram mais próximos da realidade. Mantovani et al. (2005), utilizando métodos colorimétricos, também observaram superestimativa da concentração de nitrato, por estar, segundo os autores, mais sujeitos à interferências.

As recuperações observadas no trabalho foram superiores aos reportados na literatura para outros tipos de amostras, com exceção dos aferidos nos SACs no dia 10/12. Bremner e Shaw (1958) encontraram recuperação de 75% de nitrato e nitrito de amostras de solo. Kokoasse (2006) obtiveram recuperações de 94,8% de nitrato e 46,6% de nitritos de amostras de cama de frango, que tem cerca de $0,76 \text{ g kg}^{-1}$ de nitrogênio na forma nítrica. Para a realização do procedimento, além do ácido salicílico, o autor também utilizou tiosulfato de sódio, recomendação também feita por Amin e Flowers (2004), além de ter empregado uma proporção maior de ácido sulfúrico em relação à quantidade de ácido salicílico adicionado. No laboratório, foi possível observar que, principalmente, na presença de maiores quantidades do sal, havia necessidade de maior tempo para finalização da digestão, o que ocorria apenas quando se adicionava mais ácido sulfúrico.

Mahimairaja et al. (2000) também trabalhando com resíduos orgânicos e com a mesma razão de ácido sulfúrico e salicílico de Kokoasse (2006) (40:1), obtiveram recuperações menores, de 62,09 e 48,4%, respectivamente. Uma possível razão, segundo os autores, é a quantidade insuficiente do reagente, já que os teores de N nas amostras eram superiores aos reportados por Kokoasse (2006). Utilizando proporção de 30:1 (volume/massa) de ácido sulfúrico e ácido salicílico, Eastin (1978) alcançou eficiências de 95% de recuperação de nitrato.

Assim sendo, verifica-se que os pontos-chave para obtenção de resultados mais fidedignos das concentrações de nitrogênio total, passam pela concentração de nitritos e nitratos e, conseqüentemente, da massa de ácido salicílico, além da quantidade de ácido sulfúrico colocado para reagir com nitritos e nitratos. Possivelmente, o excesso do ácido salicílico não complexado com o nitrito e nitrato, acabou interferindo na avaliação destes pelo método Kjeldahl. Recomenda-se assim, a realização de pesquisas com maior número de amostragens, e avaliando, a influência dos fatores mencionados para águas limpas e residuárias.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, foi possível concluir que:

- A conversão de nitrato para formas quantificáveis é sensível à presença do ácido salicílico;
- Fatores como a quantidade de ácido salicílico, de ácido sulfúrico e a concentração de nitritos e nitratos interferem na porcentagem recuperada das formas nítricas;
- A metodologia Kjeldahl modificada é efetiva e pode ser utilizada em águas residuárias, no entanto, deve-se avaliar os fatores mencionados acima, para obtenção de resultados confiáveis.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF - WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22^a. ed. Washington: APHA/AWWA/WEF, 1496p, 2012.

AMIN, M.; FLOWERS, T. H. Evaluation of Kjeldahl digestion method. **Journal of Research (Science)**, Multan, v. 15, n. 2, p. 159-179, jun. 2004.

BREMNER, J.M.; SHAW, K. Denitrification in soil. I. Methods of investigation. **Journal of Agricultural Science**, v.51, p.22-39, 1958

CHEN, Y. et al. Effects of plant biomass on nitrogen transformation in subsurface-batch constructed wetlands: A stable isotope and mass balance assessment. **Water Research**, v. 63, p. 158-167, 1 oct. 2014.

COPE, W. C. **The Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 8, n. 7, p. 592-593, 1916.

DUMAS, J. B. A. Procèdes de l'analyse organique. **Ann. Chim. Phys.** v. 247, p.198–213, 1831.

EASTIN, E. F. Total nitrogen determination for plant material containing nitrate. **Analytical Biochemistry**, Beaumont, v. 85, p. 591-594, 1978.

FERRES, G. C., MATOS, A.T. Quantificação do nitrogênio total em água pelo método Kjeldahl modificado com adição de ácido salicílico. XIX CONIRD. Montes Claros, 2009,

Anais...., Montes Claros, 2009.

FOWLER, D. et al. The global nitrogen cycle in the twenty-first century. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, 2013.

GHALY, A. E.; RAMAKRISHNAN, V. V. Nitrogen sources and cycling in the ecosystem and its role in air, water and soil pollution: A critical review. **Pollution Effects & Control**, Halifax, v. 3, n. 2, 2015.

HE, S. et al. Biochar carrier application for nitrogen removal of domestic WWTPs in winter: challenges and opportunities. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 2018.

HUANG, H.; XU, C.; ZHANG, W. Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2523-2528, feb. 2011.

HUERTA, R. F. M. et al. A Review of Methods for Sensing the Nitrogen Status in Plants: Advantages, Disadvantages and Recent Advances. **Sensors**, v. 13, p. 10823-10843, 2013.

HOULTON, B. Z. et al. Intentional versus unintentional nitrogen use in the United States: trends, efficiency and implications. **Biogeochemistry**, v. 114, p. 11-23, 2013.

KEENEY, D.R.; BREMNER, J.M. Use of the Coleman model 29 A analyser for total Nitrogen analysis of soils. **Soil Science**, v. 104 (5), p. 358-363, 1967.

KJELDAHL, J. Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern" (New method for the determination of nitrogen in organic substances), **Zeitschrift für analytische Chemie**, v.22, n.1, p.366-383, 1883.

KOKOASSE, K. Relative proportion of inorganic and total nitrogen in broiler litter as determined by various methods. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, p. 2354-2362, 2006.

LEE, D. et al. Comparison of methods for determination of nitrogen levels in soil, plant and body tissues. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 27 (3&4), p. 783-793, 1996.

MAHIMAIRAJA, S. Evaluation of methods of measurement of nitrogen in poultry and animal manures. **Fertilizer Research**, v. 24, p. 141-148, 1990.

MANTOVANI, J. R. et al. Comparação de procedimentos de quantificação de nitrato em tecido vegetal. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v. 40, n. 1, p. 53-59, jan. 2005

- MATOS, A. T. **Qualidade do meio físico - Práticas de laboratório**. Viçosa: Imprensa Universitária, UFV, 2012. 150p.
- MATOS, A. T. **Manual de Análise de Resíduos Sólidos e Águas Residuárias**. Viçosa: Imprensa Universitária, UFV, 2015. 149 p.
- MATOS, M. P.; SILVA, E. F.; MATOS, A. T. Uso do ácido salicílico para conversão da forma nítrica em amoniacal e modificação no método Kjeldahl. X Congresso Latinoamericano y del Caribe de Ingeniería Agrícola - CLIA 2012 e XLI Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2012. Londrina, Paraná, **Anais...**, 2012.
- MIHALJEV, J. et al. Comparison of the Kjeldahl method, Dumas method and NIR method for total nitrogen determination in meat and meat products, *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, v.21, n.4, p.365-370, 2015.
- RAMOS, N. F. S. et al. Tratamento de águas residuárias de suinocultura em sistemas alagados construídos, com *Chrysopogon zizanioides* e *Polygonum punctatum* cultivadas em leito de argila expandida, **Eng Sanit Ambient**, 2017.
- RODRIGUES, V. A. J. et al. Performance comparison between two equal stabilization ponds operating with and without sludge layer. **Water Science & Technology**, v. 71, n. 6, 2015.
- SÁEZ-PLAZA, P. et al. (a) An overview of the Kjeldahl method of nitrogen determination. Part I. Early history, chemistry of the procedure, and titrimetric finish. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 43, p. 178–223, 2013.
- SÁEZ-PLAZA, P. et al. (b) An overview of the Kjeldahl method of nitrogen determination. Part II. Sample preparation, working scale, instrumental finish, and quality control. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 43, p. 224–272, 2013.
- SOUZA, A. R. **Tese de doutorado**. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas. Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, 2019.
- SIMONE, A. H. et al. Could the dumas method replace the Kjeldahl digestion for nitrogen and crude protein determinations in foods?. **J Sci Food Agric**, v. 73, p. 39-45, 1997.
- STEIN, L. Y.; KLOTZ, M. G. The nitrogen cycle. **Current Biology**, v. 26, p.83-101, 2016.
- STENHOLM, A. et al. Total nitrogen in wastewater analysis: Comparison of devarda's Alloy method and high temperature oxidation followed by chemiluminescence Detection. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 64, n. 10, p. 1047-1053, 2009.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**, UFMG, Belo Horizonte. Minas Gerais. v.1, 4^a ed., 472p., 2014.

WATSON, M. E. & GALLIHER, T. L. (2001): Comparison of Dumas and Kjeldahl methods with automatic analyzers on agricultural samples under routine rapid analysis conditions. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 32, p. 13-14, 2001.

YANG, J. E.; KIM, J. J.; SKOGLEY, E.O.; SCHASS, P.E. A simple spectrophotometric determination of nitrate in water, resin, and soil extracts. **Soil Science Society of America Journal**, v. 62, p. 108-115, 1998.

ZOPPAS, F. M.; BERNARDES, A.M.; MENEGUZZI, A.. Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea. **Eng Sanit Ambient**, v. 21, n. 1, p. 29-42, jan/mar. 2016.