

Determinação de Nitrogênio Total em Amostras de Rocha Petrolífera pelo Método Kjeldahl / Indofenol

Fernanda Nunes Ferreira
Bolsista PCI, Química Industrial

Maria Inês Couto Monteiro
Orientadora, Química Analítica, D. Sc.

Lílian Irene Dias da Silva
Co-orientadora, Físico-Química, M.Sc.

Resumo

O método micro Kjeldahl / indofenol foi implementado para determinação de nitrogênio total em amostras de rocha petrolífera e de solo, utilizando sistemas de digestão e de destilação por arraste de vapor. Foram realizados estudos da recuperação de NH_3 nas etapas de digestão e destilação e da influência do Se como catalisador na digestão das amostras. Os resultados obtidos indicaram que o método do indofenol é adequado para a determinação de $\text{N}_{\text{Kjeldahl total}}$, e não há necessidade da utilização do catalisador de Se na etapa de digestão das amostras testadas.

1. Introdução

1.1. Métodos utilizados para determinação de Nitrogênio Total

Os métodos mais utilizados para a determinação de nitrogênio total são: (a) o método Kjeldahl, que é essencialmente um procedimento de oxidação úmida e (b) o método de Dumas, que é basicamente uma técnica de oxidação seca (combustão) (Keeney & Bremner, 1967).

O método Kjeldahl para determinação de nitrogênio Kjeldahl total (NKT) tem sido utilizado desde 1883 (Yasuhara & Nokihara, 2001). Apresenta como principal vantagem o uso de uma aparelhagem extremamente simples e pouco onerosa. De acordo com Bremner (1965) e Keeney & Bremner (1967), o método clássico Kjeldahl é satisfatório para a análise de N_{total} para a maioria dos compostos nitrogenados que ocorrem nos solos e plantas. Entretanto, não apresenta resultados satisfatórios quando estão presentes compostos com ligações N-N e N-O.

1.2. Método Kjeldahl

O método clássico Kjeldahl compreende duas etapas: (1) digestão da amostra para converter N_{org} a íon amônio (N-NH_4^+) e (2) determinação do N-NH_4^+ no digerido, após destilação com álcali. O sulfato de amônio resultante da digestão é aquecido com uma base, desprendendo amônia (NH_3), e a reação pode ser representada pela equação: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. A amônia é então recolhida em uma solução ácida, e a espécie N-NH_4^+ determinada por colorimetria, eletrodo íon seletivo ou titulação com solução padrão ácida (Bremner, 1965; Yasuhara & Nokihara, 2001).

1.3. Digestão da amostra pelo Método Kjeldahl

Na etapa de digestão do método clássico Kjeldahl, a amostra é aquecida com ácido sulfúrico. São utilizados sais (K_2SO_4 ou Na_2SO_4) para aumentar a temperatura de ebulição do H_2SO_4 , e catalisadores, tais como Se, Hg ou Cu que promovem um aumento da velocidade de oxidação da matéria orgânica (Bremner, 1965).

1.4. Determinação da espécie $N-NH_4^+$ por colorimetria

O íon NH_4^+ tem sido determinado por diferentes métodos, sendo que os mais utilizados são os métodos espectrofotométricos: método do indofenol (reação de Berthelot), procedimento de difusão de gás/ indicador ácido-base e do reagente de Nessler (Van Standen & Taljaard, 1997). Para análise de solos é geralmente utilizado o método titrimétrico (Bremner, 1965). O método do indofenol se baseia na formação do composto azul intenso de indofenol, resultante da reação da amônia com um composto fenólico na presença de um agente oxidante e catalisador (FEEMA, 1983).

2. Objetivo

Esse trabalho tem como objetivo implementar o método micro Kjeldahl/ indofenol, utilizando sistemas de digestão e de destilação por arraste de vapor para determinação de NKT em amostras de rocha petrolífera e de solo.

3. Materiais e Métodos

3.1. Instrumental

Para a digestão das amostras foi utilizado um bloco digestor modelo TE-008/25 Tecnal com capacidade para 8 provas micro. Foi construído um sistema de vidro pyrex e utilizado vácuo para sucção do SO_3 , produzido durante a digestão das amostras. Para a destilação do NH_3 foi utilizado um destilador modelo TE 036/1 Tecnal, semi-automático.

Para as determinações da espécie $N-NH_4^+$ foi utilizado um espectrofotômetro Agilent UV-Vis.

3.2. Reagentes, Soluções e Amostras

Foram utilizados ácido sulfúrico e hidróxido de sódio da Vetec.; sulfato de cobre, sulfato de potássio, cloreto de amônio, fenol e nitroprussiato de sódio da Merck; hipoclorito de sódio da Isofar. Foram utilizados três materiais de referência certificados de solo, NCS DC 73319, 73321, 73326, da China National Analysis Center for Iron and Steel (Beijing - China). Foram analisadas duas amostras de arenito 7 e 9.

Foram preparadas as soluções - padrão para a construção da curva analítica:

- *Solução - padrão de amônio* $100\text{ mg L}^{-1} N-NH_4^+$: dissolveram-se 0,382 g de NH_4Cl anidro, previamente seco a $100^\circ C$, em água e diluiu-se para 1000 mL.

- *Solução - padrão de amônio 10 mg L⁻¹ N-NH₄⁺*: foram pipetados 5 mL da solução estoque de amônio e diluídos para 50 mL com água em balão volumétrico. A solução foi utilizada imediatamente após a sua preparação.
- *Soluções - padrão de amônio 0,1 a 0,5 mg L⁻¹ N-NH₄⁺*: foram preparadas soluções - padrão com concentrações finais de N na faixa de 0,1 a 0,5 mg L⁻¹ em H₂SO₄ 0,036 mmol L⁻¹, diluindo-se adequadamente os padrões intermediários. A solução foi utilizada imediatamente após a sua preparação.

Na etapa de digestão foram utilizadas as seguintes misturas:

- *Mistura de digestão A*: sulfato de potássio e sulfato de cobre foram misturados na proporção de 3:1 (em massa) e triturados num gral de ágata.
- *Mistura ácida digestora A*: a solução foi preparada misturando-se 10 g da mistura de digestão A, 100 mL de água e 100 mL de H₂SO₄ concentrado.
- *Mistura de digestão B*: foram misturados 100 g de sulfato de potássio, 10 g de sulfato de cobre e 1g de Se, previamente triturados em gral de ágata separadamente. A mistura foi homogeneizada em grau de ágata.

Para a etapa de destilação foram utilizadas as soluções de:

- *Solução de hidróxido de sódio 10 mol L⁻¹*: foram pesados 400 g de NaOH e dissolvidos em água. A solução foi avolumada com água a 1000 mL.
- *Solução de ácido sulfúrico 0,9 mmol L⁻¹*: adicionaram-se 25 mL de H₂SO₄ concentrado em cerca de 500 mL de água. Após arrefecimento da solução à temperatura ambiente, completou-se o volume com água para 1000 mL. Pipetaram-se 2 mL desta solução e diluiu-se com água para 1000 mL.

Para a reação colorimétrica foram utilizadas as seguintes soluções:

- *Solução de fenol e nitroprussiato de sódio* - foram pesados 5 g de fenol e 0,025 g de nitroprussiato de sódio, dissolvidos em água e misturados. O volume da solução foi completado com água a 100 mL.
- *Solução de hipoclorito de sódio e hidróxido de sódio* - foram dissolvidos 2,5 g de NaOH em um pouco de água e misturados com uma solução de hipoclorito de sódio contendo aproximadamente 0,21% de cloro ativo. A solução foi avolumada para 100 mL com água.

3.3. Métodos

3.3.1. Pré-tratamento das amostras de rocha petrolífera contendo petróleo (amostras 7 E 9)

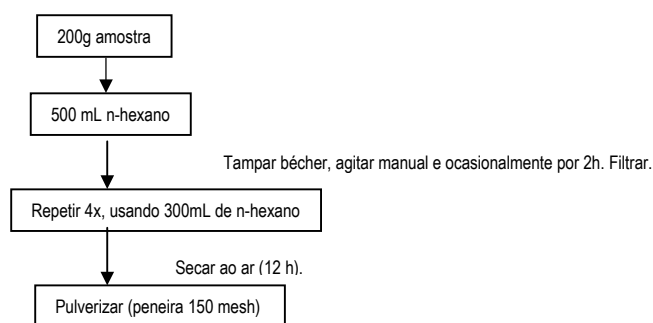


Figura 1. Procedimento para o pré-tratamento das amostras de rocha petrolífera contendo petróleo.

3.3.2. Determinação de NKT

A determinação de NKT pelo método micro Kjeldahl foi realizada na ausência de Se (procedimento A) e na presença de Se (procedimento B) na etapa de digestão das amostras (Figura 2).

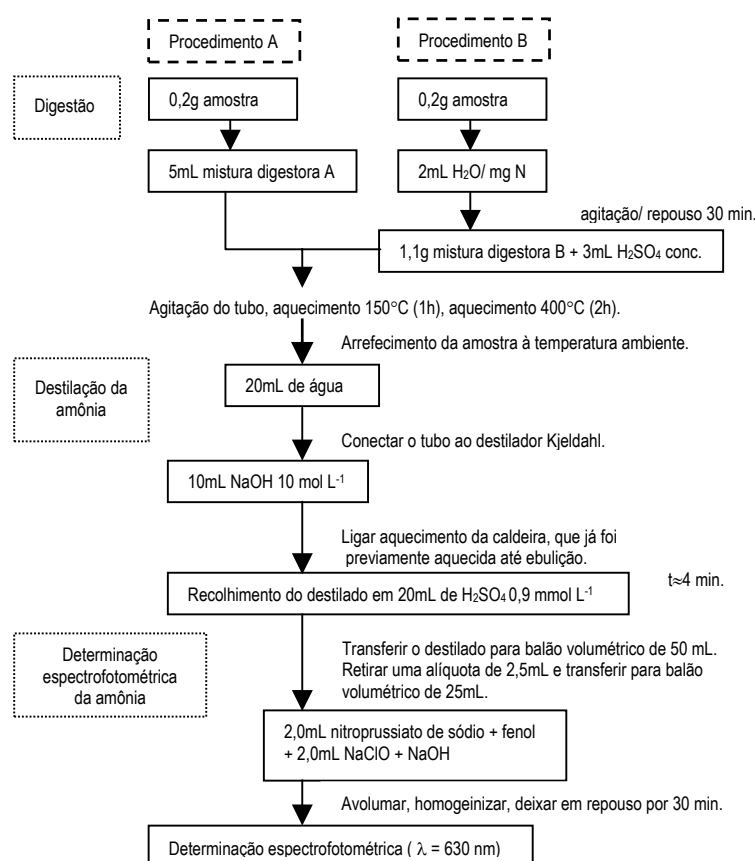


Figura 2. Procedimento para a determinação de NKT pelo método micro Kjeldahl/ indofenol.

4. Resultados e Discussão

4.1. Estudo de recuperação de NH₃ após as etapas de digestão e destilação para determinação de NKT

O estudo de recuperação de NH₃ após as etapas de digestão e/ou destilação foi realizado utilizando soluções-padrão de NH₄Cl, nas concentrações finais de 0,1; 0,2; 0,4 e 0,5 mg L⁻¹ N-NH₄⁺ em H₂SO₄ 0,036 mM. Foram utilizadas três condições: (a) soluções de NH₄Cl submetidas às etapas de digestão e destilação (b) soluções de NH₄Cl submetidas à etapa de destilação e (c) soluções de NH₄Cl não submetidas às etapas de digestão e destilação. Recuperações de 100% foram consideradas para as medidas de absorvância obtidas com as soluções-padrão não submetidas às etapas de digestão e destilação. Foram realizadas 3 replicatas de cada determinação. Todas as recuperações obtidas variaram de 100 a 110 %, indicando que não há perdas de NH₃ durante as etapas de digestão e destilação.

Tabela 1. Recuperação de NH₃ de soluções-padrão de NH₄Cl após as etapas de digestão e destilação pelo Método NKT (n=3)

Concentração de N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹) na solução final	Medidas de absorvância*			Recuperação de N-NH ₄ ⁺ (%)	
	SDI e SDE	CDE	CDE e CDI	CDE	CDE e CDI
0,1	0,15 ± 0,01	0,16 ± 0,02	0,16 ± 0,04	110	108
0,2	0,32 ± 0,01	0,32 ± 0,02	0,33 ± 0,01	102	105
0,4	0,62 ± 0,02	0,62 ± 0,02	0,62 ± 0,02	100	100
0,5	0,78 ± 0,01	0,80 ± 0,01	0,81 ± 0,02	102	103

*As medidas de absorvância foram subtraídas das absorvâncias das soluções-branco

SDI- sem digestão

CDI-com digestão

SDE sem destilação

CDE- com destilação

4.2. Estudo da influência do se na determinação de NKT

Os resultados de NKT obtidos pelo método micro Kjeldahl, adicionando-se ou não o catalisador Se na etapa de digestão das amostras, não apresentaram diferença significativa, quando foi aplicado o teste t-pareado, para um nível de confiança de 95%. Também, considerando os resultados do teste F, pode-se afirmar que ambos os procedimentos são igualmente precisos, conforme será mostrado na Tabela 2.

4.3. Determinação de N_{TOTAL} pelo procedimento de KJELDAHL

Os resultados de NKT das amostras certificadas NCS DC 73319, 73321 e 73326 não apresentaram diferença significativa dos valores certificados de N_{total}. O método utilizado apresentou boa precisão (RSD ≤ 8%).

Tabela 2. Concentração de NKT determinado pelo método micro Kjeldahl, em µg g⁻¹, com seus respectivos desvios-padrão.

Amostra	Concentração de N _{KT} *		Valor certificado de N _{total}
	Sem selênio	Com selênio	
7	647 ± 13 (5)	670 ± 13 (5)	
9	179 ± 10 (4)	156 ± 14 (3)	
73319	1846 ± 17 (3)	n.d.	1870 ± 54
73321	626 ± 21 (4)	629 ± 24 (4)	640 ± 40
73326	400 ± 32 (8)	n.d.	370 ± 43

Os valores entre parênteses se referem ao n^o de determinações

n.d. - não determinado

* < 150 mesh

5. Conclusões

- As determinações de NKT nas amostras de rocha petrolífera podem ser realizadas sem adição de Se, um elemento tóxico ao meio ambiente.
- As amostras de rocha petrolífera 7 e 9 apresentaram concentrações de N_{total} determinadas pelo método Kjeldahl, de 647 e 179 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

BREMNER J.M. Total Nitrogen. Methods of soil analysis Part 2- Chemical and Microbiological Properties, number 9 in the series Agronomy. **American Society of Agronomy**, Inc., Publisher USA, p.1149-1178, 1965.

FEEMA. Nitrogênio Kjeldahl total (micro Kjeldahl). **Manual do Meio Ambiente Volume II – Métodos FEEMA**, R.J., MF 421.R2, p.45, 1983.

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.

VAN STANDEN J.F., TALJAARD R.E. Determination of ammonia in water and industrial effluent streams with the indophenol blue method using sequential injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v.344, p.281-289, 1997.

YASUHARA T., NOKIHARA K. High-throughput analysis of total nitrogen content that replaces the classic Kjeldahl method. **Journal of agricultural and food chemistry**, v.49, p.4581-4583, 2001.