



ESTUDO DA VIABILIDADE DA ANÁLISE DE FÓSFORO EM ÁGUA BRUTA POR ICP-OES: COMPARATIVO COM COLORIMETRIA

Henrique Pereira do Carmo de Carvalho⁽¹⁾

Estudante de Química pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Estagiário do Departamento de Controle de Qualidade dos Produtos Água e Esgoto – TOQ SABESP

Sérgio Ricardo da Silva⁽¹⁾

Técnico em Química pelo E.E.P.S.G. “Dr. Felício Laurito”. Técnico de Sistema de Saneamento do Departamento de Controle de Qualidade dos Produtos Água e Esgoto – TOQ SABESP

Jairo da Silva Pinto⁽¹⁾

Bacharel em Química pela Universidade de Guarulhos. Químico do Departamento de Controle de Qualidade dos Produtos Água e Esgoto – TOQ SABESP

Izabel Cristina de Ernesto⁽¹⁾

Bacharel em Química pela Universidade Mackenzie. Supervisora do Departamento de Controle de Qualidade dos Produtos Água e Esgoto – TOQ SABESP

Endereço⁽¹⁾: Rua Conselheiro Saraiva, 519 – Santana – São Paulo - SP – CEP: 02037-021 – Brasil - Tel: +55 (11) 98486-4994 - e-mail: hpccarvalho@sabesp.com.br

RESUMO

Presente no ambiente como um nutriente para plantas, o fósforo pode ser prejudicial em excesso por causar crescimento desenfreado da vegetação e gerar custos adicionais na coleta e desinfecção da água, de forma que se faz necessária a determinação do composto segundo a legislação vigente.

O presente trabalho buscou comparar metodologias para análise de fósforo aplicável em água bruta. O método colorimétrico é utilizado há décadas por grande número de laboratórios, sendo recomendado por órgãos internacionais competentes (EPA, Standard Methods) e utiliza digestão ácida e uso de reagentes para conversão do fósforo à composto cromóforo passível de análise por espectrofotômetro UV-Vis.

Propõe-se o emprego de ICP-OES, equipamento costumeiramente utilizado para análise de metais, junto à digestão de amostras com ácido oxidante em forno micro-ondas e emissão de radiação após atomização e excitação por plasma de argônio. É uma metodologia que exige menor consumo de reagentes e manipulação de amostra, ganho de tempo analítico e possibilidade de automação.

Os resultados obtidos comprovam melhor mineralização de amostra com uso de digestão ácida em sistema fechado, baixa influência de interferentes adicionados em solução padrão e maior sensibilidade ao analito para o método proposto.

PALAVRAS-CHAVE: Fósforo, colorimetria, ICP-OES.

INTRODUÇÃO

O fósforo faz parte de um ciclo biogeoquímico natural, presente como componente estrutural de seres vivos, sendo sua forma solúvel (fósforo inorgânico presente na forma de ortofosfato, PO_4^{3-}) utilizada como adubo [1]. Sua presença em corpos d'água se dá pelo lançamento de insumos agrícolas e efluentes de indústrias, e sua alta solubilidade faz com que a água esteja excessivamente carregada de nutrientes, causando eutrofização da água, que é o crescimento desordenado de algas e outras plantas aquáticas. Além de alterações no ecossistema, a diminuição da oferta de oxigênio dissolvido (OD) por conta do aumento da floração de fitoplâncton e cianobactérias prejudica a vida aquática [3] e altera a operação de represas e estações de tratamento de águas (ETAs) e esgotos (ETEs), com controles adicionais por conta da alteração de outros parâmetros como cor, gosto e odor, turbidez, perda da eficiência no tratamento da água, necessidade de aplicação de volumes maiores de floculantes e outros materiais de tratamento, favorecimento do crescimento de cianobactérias, entre outros [4].



A legislação em vigor considera o fósforo como micropoluente inorgânico e limita sua concentração entre 0,02 e 0,10 mg/L à corpos d'água doce de classe 1 (utilizados para consumo humano após tratamento simples) e entre 0,05 e 0,15 mg/L à corpos d'água doce de classe 3 (para irrigação, pesca e consumo de animais) [5]. A tabela 1 abaixo resume os valores praticados por ambiente. A concentração oscila conforme um ambiente lântico (baixa velocidade de correnteza da água) e lótico (alta velocidade). A importância ambiental do controle da concentração de fósforo total também está em seu uso como um dos parâmetros para avaliar o Índice de Qualidade da Água (IQA), que avalia a adequação da água em trechos de rios [18]

Tabela 1: Valores permitidos pela legislação CONAMA 357 para fósforo em água doce

PARÂMETRO PARA FÓSFORO	CLASSE 1 (mg/L)	CLASSE 3 (mg/L)
Ambiente lântico	0,020	0,050
Ambiente intermediário	0,025	0,075
Ambiente lótico	0,100	0,150

Os vários métodos espectroquímicos e eletroquímicos sugeridos pela literatura [3] para a análise de fósforo iniciam-se, em geral, com uma conversão dos diferentes alótropos em ortofosfato solúvel [7], procedimento realizado com digestão em ácido ou outro reagente. Métodos colorimétricos exigem a adição de reagentes para formação de um composto cromóforo com fósforo e análise da absorção de radiação emitida por espectrofotômetro UV-Vis [2]. Já a análise por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) [6] dispensa essa última etapa, sendo um pequeno volume de amostra aspirado para sofrer nebulização do solvente e atomização por conta de exposição à tocha de argônio, alcançando temperaturas entre 6000 e 8000 K e realizando excitação eletrônica, de forma a quantificar a radiação emitida. Outras diferenças podem ser percebidas, como uso de diferentes reagentes, necessidade de derivatização (determinação indireta), custo econômico, toxicidade, conservação do analito, entre outros [3].

OBJETIVO

Fazer comparativo entre o método colorimétrico e espectroscópico para determinação de fósforo total de forma a implementar técnica analítica para amostras de água bruta (anterior ao tratamento) mais eficiente, visando redução de custos e automação.

METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS UTILIZADOS

• Instrumentação

Utilizou-se um espectrofotômetro UV-Vis Evolution 300 (Thermo Scientific) e um ICP-OES iCAP 7400 Duo (Thermo Scientific). A digestão (abertura) para análise colorimétrica foi realizada em chapa aquecedora L4500 (Láctea), enquanto que para análise espectrométrica esta foi aberta em forno micro-ondas Ethos Up (Milestone) utilizando vaso fechado sob pressão.

• Reagentes

Para análise colorimétrica utilizou-se água deionizada (reagente), persulfato de potássio 5%, ácido sulfúrico 30%, hidróxido de sódio 50%, fenolftaleína 0,5%, cloridrato de hidroxilamina 25%, molibdato de amônio 2,5% e cloreto estano 2,5%.

Para análise espectrométrica utilizou-se água reagente e ácido nítrico 60%. Para ambas as análises se utilizou solução padrão de fósforo inorgânico (fosfato) 1000 mg/L, fósforo orgânico (adenosina 5'-monofosfato sal dissódico) 1000 mg/L, ambas com certificado de rastreabilidade NIST.

• Amostras

Para o estudo comparativo 3 soluções padrão foram preparadas com água reagente e diluição da solução primária de fósforo inorgânico (0,05 mg/L; 0,5 mg/L; 2 mg/L) e 3 soluções padrão com solução primária de fósforo inorgânico e orgânico em proporção (40:1) (0,205 mg/L; 1,025 mg/L; 10,25 mg/L).

A partir da solução de fósforo orgânico, também se preparou solução padrão de trabalho (0,050 mg /L; 0,02 mg /L) por diluição do padrão primário, e padrões para curva de calibração (0,01 mg /L; 0,25 mg /L; 0,50 mg /L; 1,00 mg /L; 1,50 mg /L; 2,00 mg /L; 3,00 mg /L; 4,00 mg /L; 5,00 mg /L; 6,00 mg /L).



Foi realizada coleta de 10 amostras de água bruta. As amostras e os padrões foram conservados com adição de ácido sulfúrico 30% até pH < 2 e refrigeradas entre 2 e 6°C. A conservação permite análise em até 28 dias [7].

- Preparação colorimétrica

Para um Erlenmeyer de 250 mL, transferiu-se 50 mL de amostra, 2 mL de ácido sulfúrico e 10 mL de persulfato de potássio, aquecendo a solução em chapa aquecedora até redução do volume entre 10 e 15 mL. Acertou-se o volume do frasco entre 25 e 30 mL com água reagente, adicionou-se 2 gotas de fenolftaleína e alcalinizou-se o meio com hidróxido de sódio até surgimento de cor rosa. A base foi neutralizada com ácido sulfúrico até mudança de cor para incolor. Transferiu-se a solução para balão volumétrico de 100 mL, acertou-se o volume com água reagente e transferiu-se 20 mL para tubo de Nessler. Desse serão transferidas alíquotas

No tubo de Nessler adicionou-se 800 µL de molibdato de amônio e 100 µL de cloreto estânico de forma a gerar o azul de fosfomolibdênio (equações 1 e 2), um composto de composição indefinida [9], sendo feita a leitura da absorbância em duplicata à 690 nm e entre 10 e 12 minutos da adição dos dois últimos reagentes. O preparo e análise dos padrões da curva de calibração e as amostras foram feitos na mesma temperatura e intervalo de tempo por conta da sensibilidade da cor a esses parâmetros. Esse método é apropriado para determinações de baixas concentrações (< 7 µg/L) [8].



As medições foram feitas utilizando lâmpada de xenônio, abertura de fenda 4nm, velocidade de corrida 600 nm/min e intervalo de leitura 1nm. A curva de calibração foi construída com uma solução branco e 7 soluções padrão com concentração variando de 0,005 a 3,0 mg/L. O valor de $R^2 > 0,990$ obtido indica boa linearidade para quantificação das amostras.

- Preparação espectrométrica

45 mL de amostra e 5 mL de ácido nítrico foram transferidos para um vaso do micro-ondas, tampado, condicionado no carrossel e digerido no micro-ondas por 20 min, sendo 10 min de aquecimento até 170°C e 10 min mantendo essa temperatura [10]. Foram preparadas duplicatas de amostras de água bruta para digestão com ácido sulfúrico 30%.

Após aguardar o forno alcançar temperatura ambiente, a solução foi transferida para tubo Falcon e levada para leitura à 177,485 nm em duplicata. Antes da amostra é injetado um branco, 10 soluções padrão da curva com concentrações variando entre 0,01 a 6,00 mg/L um padrão (*check*) e outro branco. O valor de $R^2 > 0,995$ e a reprodução do *check* entre 80 e 120% obtidos, são condições necessárias do controle de qualidade para o prosseguimento das análises.

As medições foram feitas com a tocha no modo axial, utilizando potência de 1150 W, 15 s de tempo de exposição, 0,5 L/min de fluxo de gás auxiliar, 5 L/min de fluxo de gás principal, 0,5 L/min de fluxo de gás do nebulizador e 50 RPM de velocidade da bomba peristáltica.

- Teste do comprimento de onda

O banco de dados do ICP-OES sugere comprimentos de onda para cada analito, estimando a intensidade da radiação emitida do fósforo e possíveis interferentes que emitem em comprimento de onda próximo e causem sobreposição espectral [11]. Como o sistema permite a leitura de múltiplos comprimentos de onda em uma única análise, 7 comprimentos (Figura 1) de maior intensidade e menor interferência foram testados.



P			
	Line	Relative Intensity	State
☐	177.495 {490}	150000	I
☐	178.284 {489}	110000	I
☐	213.618 {458}	90000	I
☐	185.942 {481}	65000	I
☐	178.766 {489}	60000	I
☐	214.914 {457}	50000	I
☐	185.891 {481}	40000	I

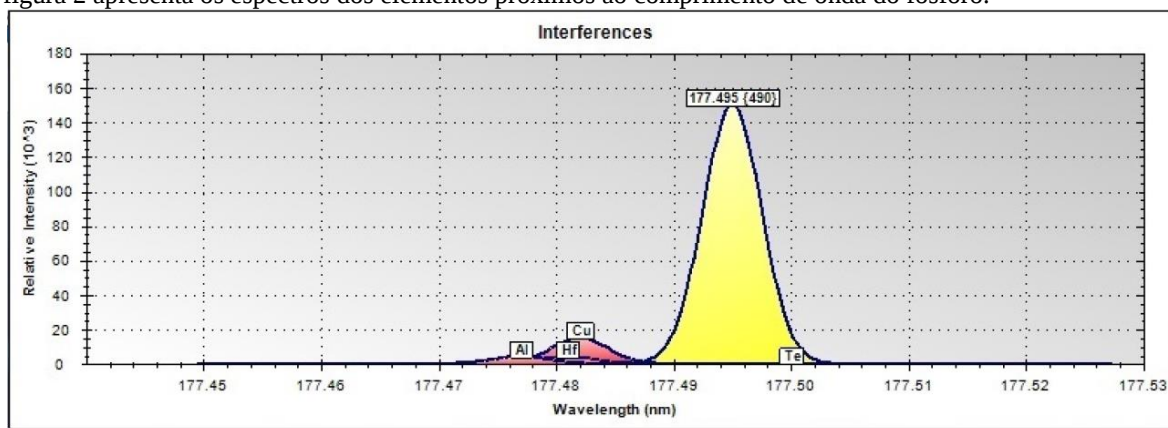
Figura 1: Comprimentos de onda analisados com suas respectivas intensidades.

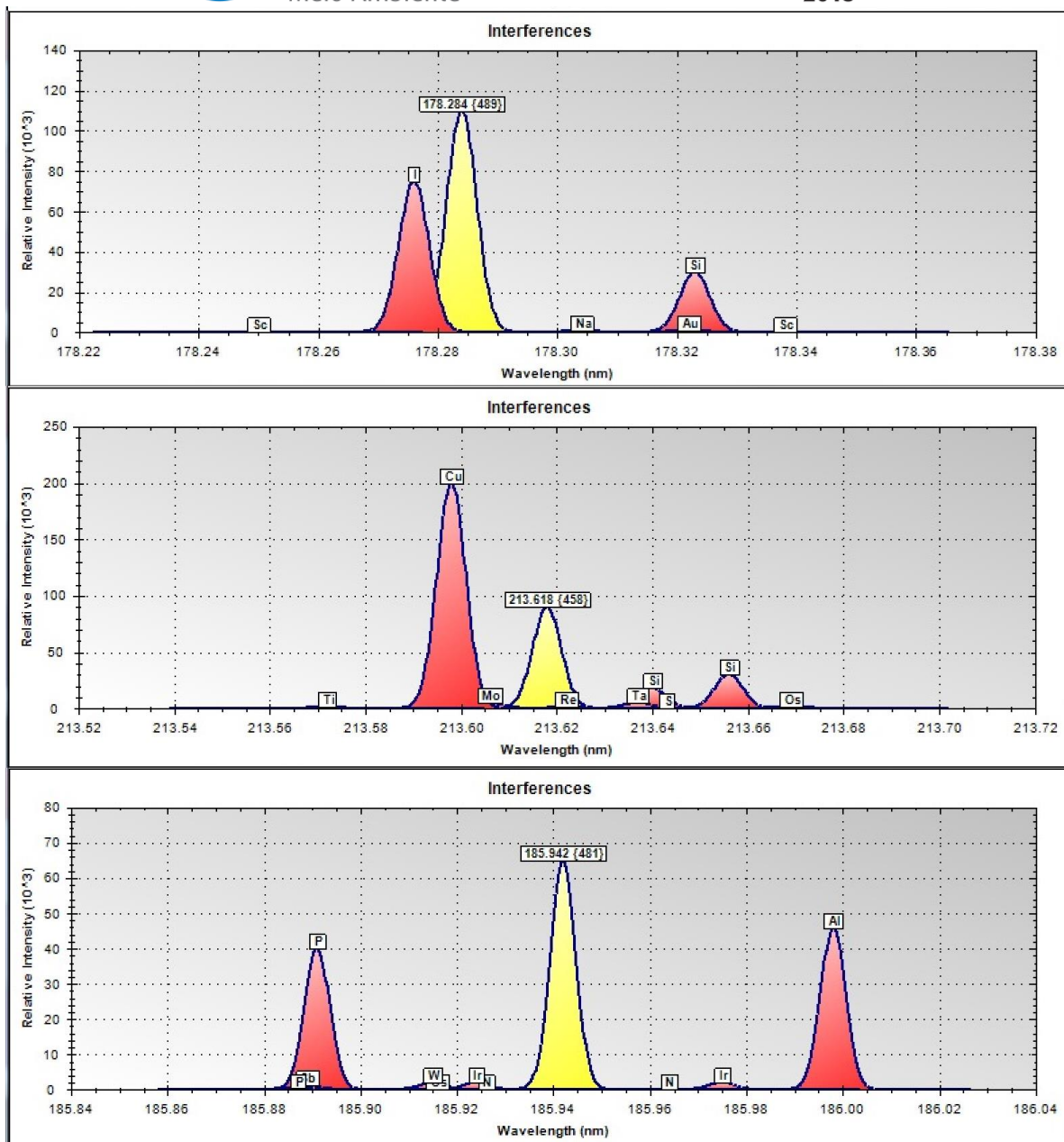
O valor entre colchete refere-se à ordem de difração, a posição onde a radiação emitida incide no detector. A coluna *State* indica se radiação emitida é atômica (I) ou iônica (II).

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

- Comprimento de onda e curva de calibração

A escolha do melhor comprimento de onda deve ser feita considerando critérios de linearidade (R^2), a reprodução do valor do *check* e baixo valor de branco (indicando a ausência de falsos positivos), a intensidade do analito (diretamente proporcional à sensibilidade) e a de interferentes, de forma a minimizar efeito de matriz [13]. A figura 2 apresenta os espectros dos elementos próximos ao comprimento de onda do fósforo.





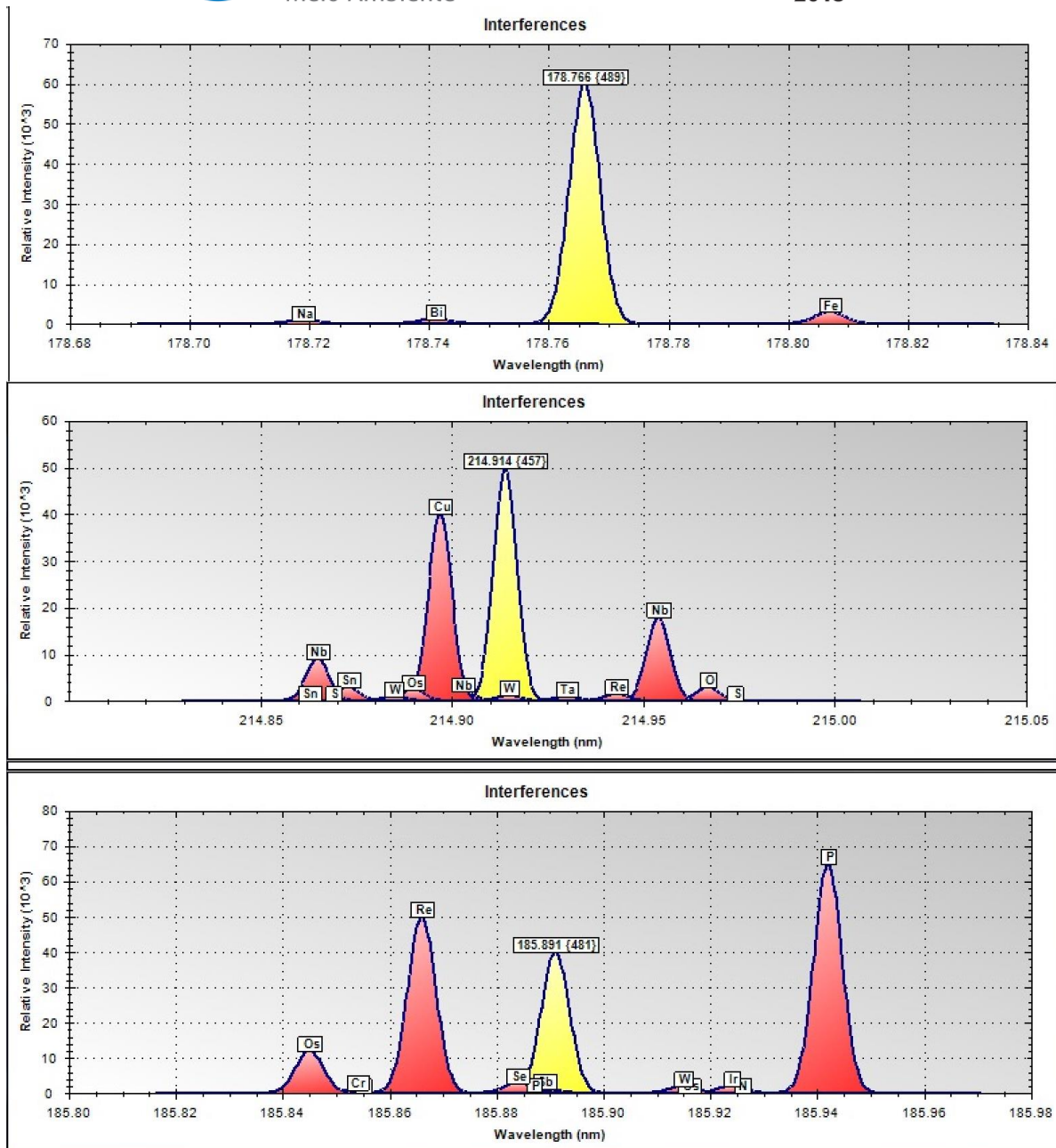


Figura 2: Espectros dos comprimentos de onda testados.

Possíveis contaminações podem ser causadas por interferência espectral (componentes que emitem radiação em comprimento de onda igual ou próximo do fósforo) [14]. No caso de haver sobreposição de espectros, deve-se eliminar o concomitante, enquanto que o erro causado por emissões próximas dependerá da abertura do monocromador que separa a linha de emissão, de forma que menores aberturas levam a uma leitura mais exata, porém a menor passagem de energia diminuirá a intensidade do sinal [16]. Dessa forma, alguns comprimentos de onda podem ser preteridos, como o 183,891 nm pela baixa intensidade e o 214,914 nm pela grande quantidade de interferentes.

As concentrações obtidas estão representadas abaixo (Tabela 2). Durante a construção da curva buscou-se ter em seu intervalo o menor valor máximo permitido para legislação (VMP), de forma a estar apta para o atendimento da resolução CONAMA. Como o *software* de quantificação utiliza os valores do Branco 1 como primeiro ponto da curva, o valor foi uniforme para todos os comprimentos de onda.



Tabela 2: Concentração obtida dos comprimentos de onda testados durante construção da curva de calibração.

Conc. Alvo (mg/L)	P	P	P	P	P	P	P
178.284	178.284	177.495	213.618	185.942	178.766	214.914	185.891
Branco 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,010	0,027	0,013	0,009	-0,011	0,032	0,007	-0,014
0,250	0,234	0,233	0,229	0,179	0,200	0,225	0,213
0,500	0,476	0,489	0,485	0,460	0,433	0,484	0,537
1,000	0,994	0,977	0,988	0,948	0,952	0,994	0,955
1,500	1,441	1,480	1,468	1,443	1,472	1,475	1,414
2,000	1,950	1,934	1,932	1,930	1,935	1,942	1,981
3,000	2,973	2,989	2,957	2,986	2,951	2,982	3,011
4,000	4,082	4,074	4,071	4,080	4,110	4,067	4,023
5,000	4,917	4,938	4,915	4,927	4,939	4,926	4,996
6,000	6,063	6,040	6,080	6,067	6,047	6,055	6,017
Check (3 mg/L)	3,080	3,040	3,060	3,013	3,049	3,038	3,032
Branco 2	0,035	0,006	0,002	-0,054	-0,045	0,001	0,047
R ²	0,999	1,000	0,999	0,999	0,999	1,000	1,000

A partir dos valores do Branco 2, pode-se verificar a contaminação externa (soluções, vidraria ou ambiente de trabalho) [15]. Valores negativos podem indicar contaminação do Branco 1 ou variações do equipamento. A Figura 3 compara os valores recuperados do *check* a partir da equação 3:

$$R = (VA * 100\%) / VT$$

(equação 3)

Sendo VA: Valor alcançado e VT: Valor teórico.

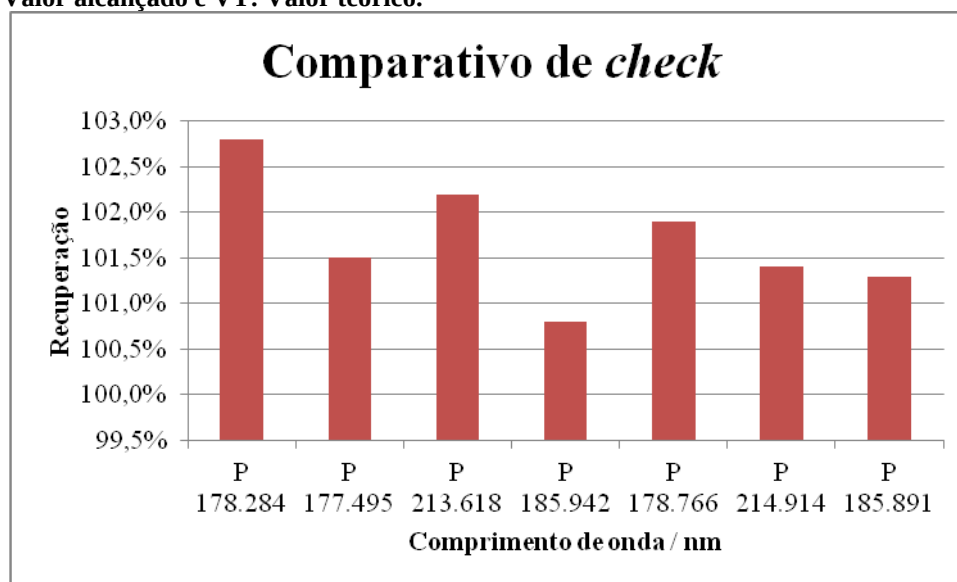


Figura 3: Valores de *check* recuperados nas curvas

Considerando os critérios estabelecidos, optou-se por trabalhar com o comprimento de onda 177,495 nm, por esse apresentar intensidade mais visível (a maior dentre os testados), poucos interferentes e com baixa intensidade de emissão, sua curva teve ótima linearidade ($R^2 = 1,000$), e o *check* apresentou a segunda melhor recuperação (próximo de 100%). Outros comprimentos de onda apresentaram resultados satisfatórios e podem ser utilizados alternativamente.



- Comparação entre oxidantes.

Para realizar a liberação do fósforo em ortofosfato e oxidação da matéria orgânica, podem-se utilizar vários reagentes como peróxido de hidrogênio, persulfatos e ácidos oxidantes [7]. Buscou-se fazer uma comparação entre agentes oxidantes para digestão de amostra em sistema fechado. Foi escolhido ácido sulfúrico pelo baixo preço e por ser utilizado como conservante após coleta de amostras, e ácido nítrico por este ser utilizado em medições multielementares de metais. Os resultados encontram-se na tabela 3.

Para o tratamento dos dados utilizou-se as equações 4 a 6, de forma a verificar resultados uniforme e que atendam ao controle de qualidade (dentro do limite de precisão).

$$LP = \{2^{[1-(0,5 \cdot \log C)]/100} \cdot CM \quad \text{(equação 4)}$$

Sendo LP: Limite de precisão (ou aceitação), C: Concentração ajustada e CM: Concentração média.

$$D = |C_1 - C_2| \quad \text{(equação 5)}$$

Sendo D: Diferença nas duplicatas, C₁: Conc. amostra 1 e C₂: Conc. amostra 2.

$$DC = Se -1 \leq (D / LP) \leq 1 \quad \text{(equação 6)}$$

Sendo DC: Duplicata conforme.

Tabela 3 – Avaliação da digestão com diferentes ácidos

Amostra	Ácido	Concentração / mg/L	CM / mg/L	D / mg/L	LP	Valor normalizado	Duplicata conforme?
AB ₁	H ₂ SO ₄	1,7037	1,737	0,0667	0,2558	-0,2608	SIM
	HNO ₃	1,7704					
AB ₂	H ₂ SO ₄	0,0128	0,012	0,0015	0,0037	0,4001	SIM
	HNO ₃	0,0113					
AB ₃	H ₂ SO ₄	2,3886	2,430	0,0822	0,3401	-0,2417	SIM
	HNO ₃	2,4708					
AB ₄	H ₂ SO ₄	5,5064	5,608	0,2026	0,6922	-0,2927	SIM
	HNO ₃	5,7090					
AB ₅	H ₂ SO ₄	0,0061	0,006	0,0003	0,0021	0,1457	SIM
	HNO ₃	0,0058					
AB ₆	H ₂ SO ₄	0,0284	0,025	0,0063	0,0070	0,8963	SIM
	HNO ₃	0,0221					
AB ₇	H ₂ SO ₄	0,0376	0,035	0,0051	0,0093	0,5492	SIM
	HNO ₃	0,0325					
AB ₈	H ₂ SO ₄	0,0194	0,020	0,0004	0,0057	-0,0706	SIM
	HNO ₃	0,0198					
AB ₉	H ₂ SO ₄	0,0091	0,009	0,0011	0,0028	0,3927	SIM
	HNO ₃	0,0080					
AB ₁₀	H ₂ SO ₄	0,0091	0,009	0,0006	0,0029	0,2090	SIM
	HNO ₃	0,0085					

Legenda: AB: Amostra de água bruta; CM: Concentração média; D: Diferença nas duplicatas; LP: Limite de precisão.

Como as duplicatas mostraram resultados próximos, percebe-se que ambos os ácidos podem ser utilizados para abertura de amostra. Optou-se por utilizar o ácido nítrico, pois a amostra de fósforo pode ser utilizada para análise de metais, e a conservação desta após coleta não poderia ser feita com H₂SO₄ por conta da precipitação de alguns metais como sulfatos. O ácido nítrico é um reagente menos reativo do que o sulfúrico, sendo de manuseio mais seguro para o analista.



- Comparação entre métodos.

Pela comparação das etapas de preparação de amostra (Figura 4), percebe-se que o método colorimétrico está sujeito a imprecisões por conta do maior manuseio e cinética da reação por conta do pouco tempo para leitura da amostra após formação do composto cromóforo. Enquanto que o método espectrométrico requer apenas a digestão, permitindo preparação mais ágil, com menos interferência do operador e de menos reagentes.

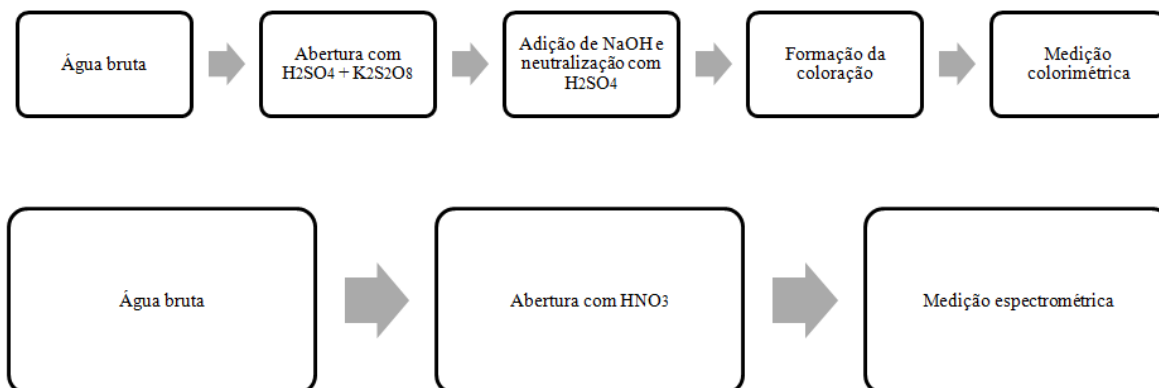


Figura 4: Fluxograma de análise por UV-VIS (acima) e ICP-OES (abaixo)

Outra diferença primordial está na curva de calibração. O espectrofotômetro é operado com uma faixa menor de trabalho se comparação com ICP-OES por conta de desvios da Lei de Beer em altas concentrações [19], requerendo diluições (causando aumento do tempo analítico) para medições.

Para verificar os resultados de ambos os métodos, foram feitas análises de padrões foram analisados por UV-Vis e ICP-OES (Tabela 3). Para o primeiro teste foi utilizado padrão de fósforo inorgânico para verificar a resposta do equipamento, já que esse composto não requer digestão para análise. O segundo teste foi feito com uma mistura de fósforo inorgânico e orgânico de forma a testar eficiência de digestão utilizando uma amostra fortificada (*spike*) [13].

A verificação das amostras também seguiu as equações 4 a 6.

$$LP = \{2^{[1-(0,5 \cdot \log C)]/100}\} \cdot CM \quad (\text{equação 4})$$

Sendo LP: Limite de precisão, C: Concentração ajustada e CM: Concentração média.

$$D = |C_1 - C_2| \quad (\text{equação 5})$$

Sendo D: Diferença nas duplicatas, C₁: Conc. amostra 1 e C₂: Conc. amostra 2.

$$DC = Se -1 \leq (D / LP) \leq 1 \quad (\text{equação 6})$$

Sendo DC: Duplicata conforme.



Tabela 3: Resultado do estudo intralaboratorial

Descrição da amostra	C / mg/L P	Limite de aceitação / %	Colorimetria Recuperação / %	ICP-OES Recuperação / %
Água reagente com padrão de fósforo inorgânico	0,01	± 32%	130%	112%
	0,05	± 25%	104%	88%
	0,50	± 18%	97%	86%
Água reagente c/ padrões de fósforo inorgânico e orgânico	0,205	± 20%	90%	103%
	1,025	± 16%	89%	88%
	10,25	± 11%	99%	90%

Como todas as concentrações obtiveram recuperação dentro do limite de aceitação, todos os padrões tiveram boa reprodução. O limite de aceitação é uma aplicação do teste de Horwitz, utilizado para comparações interlaboratoriais [20].

Pelos resultados também é possível verificar a eficiência da digestão de amostra para ambos os sistemas. O uso de forno micro-ondas permite controle da pressão e temperatura da reação (sistema fechado), fatores que podem alterar o potencial do agente oxidante e garantir a oxidação do analito e a degradação da matéria orgânica (MO), permitindo uma melhor mineralização da amostra. A digestão por chapa aquecedora (sistema aberto) está sujeita à contaminação de interferentes no ar e pode levar à perda de compostos voláteis [17]. Além disso, a digestão em chapa é individual, enquanto que o forno permite digestões simultâneas e sem necessidade da presença do operador.

Para o ensaio por ICP, é importante a degradação da MO. Como amostras de água bruta estão carregadas de compostos orgânicos, sua presença poderia levar a entupimento/contaminação dos capilares, alterações na viscosidade e tensão superficial do solvente (variando a taxa de nebulização), uma matriz mais complexa, entre outros.

CONCLUSÃO

Verifica-se pelos resultados obtidos o potencial do método de análise por ICP-OES, de forma que a otimização de parâmetros como a escolha do comprimento de onda adequado permite minimizar o impacto de interferentes e aumentar a sensibilidade ao analito. Ainda assim, diante das necessidades analíticas e da complexidade da matriz, os testes indicam que o uso de outros comprimentos de onda é viável.

O método de digestão por forno micro-ondas mostrou-se efetivo para oxidar o analito, mesmo com matrizes mais complexas (com presença de interferentes que prejudicam o ensaio por colorimetria), e para evitar perda de compostos. A manipulação humana e tempo analítico do método por ICP-OES são menores, diminuindo erros e aumentando eficiência do laboratório.

Além do menor consumo de reagentes, laboratórios que realizam análise de metais e outros micropoluentes inorgânicos podem se beneficiar do acoplamento de análises. Com a possibilidade de automação, essa análise é interessante para laboratórios com grande demanda. A redução na geração de resíduos para descarte, visto que a quantidade de reagentes utilizada na técnica por ICP-OES é muito menor com relação à técnica colorimétrica, também torna a opção mais atraente do ponto de vista de preservação do meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KLEIN, C., AGNE, S.A.A.. *Fósforo: de nutriente à poluente!*. Rev. Elet. em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v.8, n.8, p. 1713-1721, set. 2012.
2. MENDONÇA, F. *Avaliação dos métodos colorimétrico e espectrométrico (ICP-OES) na determinação de fósforo total em amostras ambientais. Trabalho de Conclusão de Curso*, UFABC, jun. 2013.
3. CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo). *Manual de Cianobactérias Planctônicas: Legislação, Orientações para o Monitoramento e Aspectos Ambientais*. 2013.
4. BROOKE, D., RIBEIRO, D., RODRIGUES, L., CAMPOS, M., MENDES, R. *Algas e seus impactos em sistemas de tratamento de águas para abastecimento: estudo de caso Sistema Guarapiranga. Apresentado na disciplina PHD5032 - Microbiologia Aplicada a Operações e Processos de Engenharia Sanitária e Ambiental*, jun. 2008.



5. Resolução CONAMA nº 357, mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em mai, 2018.
6. SANTOS, F.F. *Determinação de fósforo por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado em matrizes contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos*. Dissertação, UFC, fev. 2008.
7. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – Method 4500-P A. Introduction*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 23rd ed. Washington, 2017.
8. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – Method 4500-P D. Stannous Chloride Method*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 23rd ed. Washington, 2017.
9. MCKELVIE, I.D., PEAT, D.M.W., WORSFOLD, P.J. *Techniques for the quantification and speciation of phosphorus in natural waters*. *Anal. Proc. Incl. Anal. Commun.*, v.32, n.10, p. 437-445, oct. 1995.
10. EPA. *Method 3015a - Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts*. Revision 1, 2007.
11. MONTASER, A. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. Wiley-VCH, apr. 1998
12. TROVO, P.L.V., FREGOLENTE, L.G., AMARAL, C.D.B., GONZALEZ, M.H. *Determination of vanadium in water samples from Brazilian mineral spring (Ibirá Spa) using ICP-MS*. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 8, p. 48–52, dec. 2017.
13. TODOLI, J.L., GRAS, L., HERNANDIZ, V., MORA, J. *Elemental matrix effects in ICP-AES*. *J. Anal. At. Spectrom.* v. 17, p. 142-169, jan. 2002.
14. NAGATAM N., BUENO, M.I.M.S., PERALTA-ZAMORA, P.G. *Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X*. *Quim. Nova*, v.24, n.4, p. 531-539, jul-aug. 2001.
15. KINGSTON, H.M, HASWELL, S. *Microwave Enhanced Chemistry*. Eds. American Chemical Society (ACS), p. 223-349, 1997.
16. MELTZER, R.J. *Spectrographs and Monochromators*. *Applied Optics and Optical Engineering*, v.5, 1969.
17. KINGSTON, H.M, JASSIE, L.B. *Microwave energy for acid decomposition at elevated temperatures and pressures using biological and botanical samples*. *Anal. Chemistry*, v.58 p. 2534-2541, 1986.
18. CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo). *Apêndice D - Índice de Qualidade das Águas*. 2016. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2018/03/Ap%C3%AAndice-D-%C3%8Dndices-de-Qualidade-das-%C3%81guas-1.pdf>>. Acesso em mai, 2018.
19. EWING, G.E. *Métodos instrumentais de análise química*. Ed, Blücher, v.2, p. 50-51, 1972.
20. BOYER, K.W., HORWITZ, W., ALBERT, R. *Interlaboratory variability in trace element analysis*. *Anal. Chem*, v.57, n.2, p.454-459, fev.1985.