

Universidade Federal do ABC
Centro de Ciências Naturais e Humanas

Bacharelado em Química

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO:

“Avaliação dos métodos colorimétrico e espectrométrico (ICP-OES) na determinação de fósforo total em amostras ambientais.”

ALUNA: Fernanda de Mendonça

ORIENTADOR: Profa. Dra. Elizabete Campos de Lima

Santo André, junho de 2013

RESUMO

Em ambientes aquáticos, o fósforo é um elemento cumulativo e nutriente limitante ao crescimento dos organismos fitoplanctônicos. Seu acúmulo nestes ambientes pode resultar em florações excessivas de algas e consequentes prejuízos na qualidade da água.

O método mais utilizado na determinação de fósforo total é a colorimetria, onde utiliza-se ácido ascórbico e molibdato de amônio precedido de abertura de amostra em meio ácido (H_2SO_4). Alternativamente, pode-se utilizar a abertura em meio ácido (HNO_3) assistida por micro-ondas e quantificar este analito por ICP- OES (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado).

O presente estudo comparou estas duas metodologias analíticas de determinação de fósforo, a fim de estabelecer qual é a melhor proposta analítica. Para isso, alguns critérios de validação foram desenvolvidos e avaliados para os métodos: exatidão, precisão, limites de detecção e quantificação, utilizando protocolos de validação já estabelecidos.

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado apresentou melhores resultados para todos os parâmetros avaliados, mostrando-se melhor quando comparada à técnica colorimétrica. Esta última, apesar de realizável, exige uma maior atenção e automatização no processo analítico para que possa ser utilizada de forma eficiente.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	4
1.1. Fósforo no Meio Ambiente.....	4
1.2. Determinações Analíticas	5
2. OBJETIVO.....	8
3. MÉTODOS	8
3.1. Espectrofotômetro UV/ VIS	8
3.2. Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)	9
3.3. Parâmetros de Eficiência Analítica.....	10
3.4. Comparação da Precisão entre Métodos	12
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	12
4.1. Linearidade Analítica dos Métodos ICP-OES e Colorimétrico.....	12
4.2. Limites de Detecção e Quantificação das Metodologias Avaliadas	15
4.3. Precisão	15
4.4. Exatidão.....	16
4.5. Comparação da Precisão entre Métodos	17
5. CONCLUSÕES.....	17
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	18

1. INTRODUÇÃO

1.1. Fósforo no Meio Ambiente

Em razão do fósforo (P) ser um elemento de ciclo sedimentar, seu principal reservatório é a litosfera. Por meio de processos erosivos, é liberado na forma de fosfatos e parte deste material é carregado para oceanos, sendo perdido ou consumido pelo fitoplâncton.[1]

Apresenta-se na água de variadas formas, tais como: ortofosfatos (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$), a principal forma de fósforo encontrada nas águas, polifosfatos e fósforo orgânico.[2] É um importante macronutriente para os processos biológicos, logo, é um parâmetro imprescindível em programas de caracterização de efluentes industriais que se pretende tratar por processo biológico.

Quando descarregado em excesso nas águas ambientais, favorece o crescimento descontrolado de organismos fitoplanctônicos e algas, levando a eutrofização do meio. O crescimento exagerado de populações de algas reduz a concentração de oxigênio na água, elemento essencial para a manutenção de outras espécies neste ambiente. Causa poluição por morte e decomposição, além de gerar problemas para o uso que se possa fazer da água, prejudicando seriamente o abastecimento público, por exemplo. [3]

A Tabela 1 relaciona o nível trófico de lagos e reservatórios com as concentrações de fósforo total:

Tabela 1: Níveis tróficos de lagos e reservatórios. [4]

Nível	P _{total} (mg/L)	Clorofila (µg/L)
Oligotrófico	<0,010	<2,5
Mesotrófico	0,010 - 0,035	2,5 - 8,0
Eutrófico	0,035 - 0,100	8,0 - 25,0
Hipereutrófico	>0,100	>25

No nível hipereutrófico, é observado um crescimento desordenado de algas, bem como o surgimento de macrófitas. Pelas questões apresentadas, o fósforo tornou-se um importante componente no índice de qualidade de águas.

A Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 357/2005 [5] classifica as águas doces em cinco tipos: classe especial, classe 1, classe 2, classe 3 e classe 4. Nesta classificação, estabelece limites diferentes para a concentração de fósforo total nas águas doces classes 1 e 3 em função da forma em que ocorre o escoamento [3,4], conforme Tabela 2:

Tabela 2: Limite de fósforo para os diferentes ambientes de água doce.

Tipo de ambiente	Limite P (mg/L)	
	Classe 1	Classe 3
Água doce		
Ambientes lênticos	0,020	0,050
Ambientes intermediários	0,025	0,075
Ambiente lótico	0,100	0,150

Com a finalidade de se obter um maior controle sobre a concentração de fósforo liberada no meio ambiente e, considerando que uma parcela deste elemento provinha de detergentes em pó através do tripolifosfato de sódio (STPP), a resolução CONAMA Nº 359/2005 [5] regulamentou um limite deste elemento na formulação dos detergentes em pó. Esses novos critérios se fundamentaram no estado crítico de eutrofização, causado pelo excesso deste nutriente não-biodegradável e cumulativo.

Torna-se, portanto, essencial a determinação quantitativa deste elemento em águas ambientais.

1.2. Determinações Analíticas

A determinação de fósforo em águas é essencialmente feita através da espectroscopia. Um dos métodos mais utilizados para a determinação é o colorimétrico com quantificação utilizando espectrofotômetro UV/VIS. Há mais de 50 anos esta técnica analítica tem sido

utilizada para a identificação e determinação quantitativa de muitas espécies moleculares, inorgânicas ou orgânicas, incluindo espécies provenientes de matrizes biológicas. Graças à sua versatilidade analítica, permite um grande número de aplicações; ao seu baixo custo e robustez do método instrumental, a colorimetria é uma das técnicas analíticas mais utilizadas nos laboratórios de controle químico da qualidade. [6]

Aplica-se a substâncias que geram uma cor característica ao reagir com outra, a partir da qual é feita uma comparação entre a coloração da solução de concentração desconhecida desta substância e a coloração de uma ou mais soluções com concentrações conhecidas desta mesma substância. [7]

A espectrofotometria de absorção molecular para a determinação de fósforo total utiliza-se de duas etapas: a primeira trata da conversão do fósforo de interesse (total) em ortofosfato dissolvido, e a segunda estabelece a determinação colorimétrica do ortofosfato dissolvido.

O processo utilizado para conversão da forma de fósforo presente em ortofosfato dissolvido é através de uma digestão, onde se aquece a amostra em presença de oxidante forte, adequado para converter em ortofosfato solúvel as frações de fosfato orgânico em suspensão ou em combinação com matéria orgânica através da ligação C-P ou C-O-P, destruindo a matéria orgânica presente.

Existem basicamente três métodos de digestão preliminar para fósforo total [8]:

- Digestão com ácido perclórico;
- Digestão com ácido sulfúrico/ ácido nítrico;
- Digestão com persulfato.

Alternativamente, pode-se utilizar ainda outra digestão, com os mesmos princípios das anteriores, ácida e com poder oxidante, mas que é eficiente tanto para a determinação de

fósforo total quanto para nitrogênio orgânico. Essa digestão é feita utilizando-se ácido sulfúrico concentrado e sulfato de mercúrio como agente oxidante.

Realizada a digestão, utiliza-se o método do ácido ascórbico [8], que consiste em reagir o ortofosfato com o chamado reagente combinado: ácido ascórbico, molibdato de amônio e o antimônio tartarato de potássio. Ocorre então a redução do ácido fosfomolibdico formado à azul de molibdênio.

A quantificação da amostra digerida é feita em espectrofotômetro, com comprimento de onda definido para o elemento, e a intensidade da cor é proporcional à concentração de ortofosfato disponível.

Já na espectrometria de emissão atômica utiliza-se do princípio de que, quando um átomo sofre alteração de energia, por meio de altas temperaturas, pode ocorrer a promoção de elétrons para um nível de energia mais intenso, que é conhecido como *estado excitado do elétron*. Ao retornar para o estado fundamental, o elétron perde a energia ganha anteriormente através da emissão de fóton. A diferença entre os dois níveis de energia é quantizada, sendo liberada através de radiação eletromagnética. Por esta razão, emite-se luz em diferentes comprimentos de onda. [9]

Cada elemento químico possui seu próprio nível de energia característico, podendo assim ser identificado de acordo com o seu comprimento de onda. A partir disso, esta propriedade é utilizada pela espectrometria de emissão para a determinação analítica elementar.

A determinação de fósforo utilizando-se dessa técnica requer, assim como para os outros elementos químicos, um pré-tratamento da amostra. Este pré-tratamento também consiste em uma digestão ácida. [10] A digestão com ácido nítrico é eficiente para a maioria dos metais determinados por ICP-OES (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado), inclusive o fósforo. Utiliza-se de um forno micro-ondas, cujo

sistema é fechado, e por isso tem-se uma maior precisão se comparada às digestões em chapas de aquecimento. [8]

Após a digestão, as amostras são quantificadas no ICP-OES, onde determina-se a concentração do analito, mediante calibração do equipamento, levando-se em consideração potência, estabilidade do plasma, interferentes, limites de detecção, entre outros. [10]

2. OBJETIVO

Avaliar comparativamente os métodos colorimétrico e espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-OES) para determinação de fósforo total em amostras de água de interesse ambiental.

3. MÉTODOS

3.1. Espectrofotômetro UV/ VIS

A determinação colorimétrica de fósforo total foi realizada em um espectrofotômetro UV/VIS modelo DR 200 da marca HACH. O comprimento de onda selecionado foi de 880 nm [8] e a determinação foi feita em cubeta de quartzo de 7 mL com 20 mm de caminho óptico. O sinal analítico obtido foi em absorbância, o qual foi convertido posteriormente em concentração de fósforo total. Para esta técnica foi feita uma curva analítica de calibração com as seguintes concentrações: branco, S1 (0,4 mg/L), S2 (0,6 mg/L), S3 (0,8 mg/L), S4 (1,6 mg/L) e S5 (2,0 mg/L).

Para cada nível, foram preparados 25 mL de solução a partir de uma solução estoque com padrão de fósforo 10 mg/L. A digestão destes, bem como replicatas de uma amostra de água bruta e de um padrão de referência de fósforo total foi realizada na presença de 5 mL de solução digestora, composta por ácido sulfúrico concentrado e sulfato de mercúrio[8], por 2 horas em bloco digestor. Em seguida, ajustou-se o volume para 25 mL, bem como o pH para

posteriormente proceder com a reação colorimétrica e quantificação em espectrofotômetro UV/VIS.

3.2. Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

A quantificação de fósforo por ICP-OES foi feita no equipamento modelo **iCAP 6000 Series** da marca Thermo Scientific com software de aquisição e análise de dados Thermo iTEVA Control Center, versão 2.8.0.89. O método criado para esta análise possui as características descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Variáveis analíticas utilizadas nas análises por ICP-OES.

Variáveis	Valor
Potência da Radio Frequência	1300 W
Configuração	Axial
Vazão do gás auxiliar (argônio)	0,50 L/min
Vazão do gás de nebulização (argônio)	0,50 L/min
Comprimento de onda (λ)	178,284 nm

Segundo a EPA [10], o comprimento de onda recomendado para determinação de fósforo total no ICP é em 213,618 nm. Neste comprimento de onda, observa-se grande interferência de cobre (II). Por esta razão, foi utilizada outra linha (178,284 nm) que possui como principal interferente para o fósforo o elemento iodo, relevante apenas em águas marinhas, e não em águas brutas, enfoque deste trabalho.

Para a determinação de fósforo por ICP-OES foi construída uma curva analítica de calibração com 4 níveis de concentração a partir de uma solução estoque de 10 mg/L.

Foram estabelecidos os seguintes padrões para a curva analítica: branco, S1 (0,10 mg/L), S2 (1,00 mg/L) e S3 (5,00 mg/L).

Foi realizada a digestão ácida no forno de micro-ondas da marca ETHOS por 1 hora, adicionando-se 2,5 mL de ácido nítrico concentrado [8] em 25 ml destas concentrações, bem

como em 25 mL de replicatas de uma amostra de água bruta e de um padrão de referência de fósforo total.

Após o preparo (digestão), os pontos da curva, amostra e material de referência foram transferidos para frascos devidamente identificados, coletados e posteriormente analisados no ICP-OES.

3.3. Parâmetros de Eficiência Analítica

Baseado no DOQ – CGCRE 8 (Documento da Qualidade - Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro) [13], efetuou-se a avaliação dos métodos com a verificação das figuras de mérito do protocolo DOQ – CGCRE 8, que estão sumarizadas na Tabela 4. A comparação da precisão dos métodos foi feita através do uso de uma solução de fósforo certificada (material de referência) e uma amostra de água bruta. Um material de referência é aquele cuja característica é utilizada para calibrar um equipamento, verificar um método ou controlar a análise de outras amostras. [14]

Tabela 4: Figuras de Mérito, segundo DOQ-CGRE-008.

PARÂMETRO	NÚMERO DE REPLICATAS	MATRIZ	CÁLCULO	OBSERVAÇÃO
Faixa Linear	-	Padrões do analito em diferentes concentrações	$y = ax + b$	<p>y = resposta medida (absorbância); x = concentração; a = interseção com o eixo y, quando $x = 0$; b = inclinação da curva analítica = sensibilidade.</p>
Limite de Detecção (LD)	8	Branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito	$LD = 0 + t \times s$, onde s é o desvio padrão dos brancos da amostra com adição e t é o valor de t Student para $n-1$.	A “menor concentração aceitável” é aquela tida como a concentração mais baixa para a qual um grau aceitável de incerteza pode ser alcançado.
Limite de Quantificação (LQ)	8	Branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito	$LQ = X + 10 \times s$, onde X é a média dos valores de brancos e s é o desvio padrão dos brancos da amostra com adição.	A “menor concentração aceitável” é aquela tida como a concentração mais baixa para a qual um grau aceitável de incerteza pode ser alcançado.
Precisão	7	Material de Referência	$C.V. = DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100$	<p>DP = desvio-padrão; CMD = concentração média determinada.</p>
Exatidão	8	Material de Referência	$ER = \frac{C_i - C_{ref i}}{C_{ref i}} \times 100$ $\%R = \frac{C_i}{C_{ref}} \times 100$	<p>C_i = valor da concentração do elemento obtido experimentalmente. $C_{ref i}$ = valor aceito como verdadeiro (valor certificado do material de referência). C_{ref} = a melhor estimativa do valor verdadeiro.</p>

3.4. Comparação da Precisão entre Métodos

Efetuiu-se a comparação dos resultados obtidos através do teste F , a fim de se obter o grau de proximidade destes. [13]

O teste F baseia-se no cálculo da razão entre as variâncias das duas técnicas ($F_{calc} = \frac{s \times A^2}{s \times B^2}$), colocando-se a maior no numerador, de modo que a razão seja maior ou igual a 1. Em seguida, comparou-se este valor obtido com o valor tabelado de F , considerando-se o nível de significância adotado (5%), os graus de liberdade do numerador ($n-1$) e do denominador ($n-1$).

Quando F_{calc} é menor ou igual ao $F_{tabelado}$, os dois métodos não apresentam diferenças significativas entre si, relativamente às suas precisões.

Realizou-se o teste F para o material de referência de fósforo de 1 mg/L e para uma amostra de água bruta.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Linearidade Analítica dos Métodos ICP-OES e Colorimétrico

Na Figura 1 é mostrada a curva de calibração obtida por ICP-OES para o comprimento de onda estabelecido (178,28 nm).

É possível observar que a curva de calibração apresentou coeficiente de correlação (R^2) igual 0,9999 que é indicativo de boa linearidade analítica.

Verifica-se que com a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado a determinação de não metais em comprimentos de onda abaixo de 190 nm como o fósforo (P), bromo (Br), iodo (I) e enxofre (S) é possível, e com sensibilidade adequada. [16]

Por ter elevada energia e ionização quando comparada à maioria dos elementos, a ionização destes não metais no plasma de argônio é incompleta, levando à formação de um plasma

relativamente pobre em átomos excitados e, portanto, que podem gerar altos limites de detecção (LD).

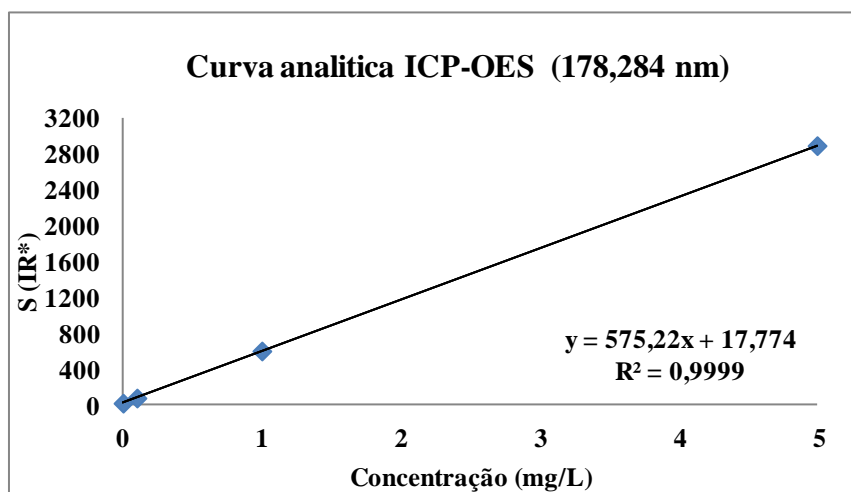


Figura 1: Curva analítica de calibração do Fósforo total em 178,284 nm.

*IR: Intensidade relativa de sinal.

Outros problemas seriam a absorção da radiação emitida na região vácuo ultravioleta (VUV) por componentes do ar, como oxigênio e vapor de água, e também a disponibilidade de um detector sensível nessa região. O desenvolvimento de sistemas ópticos purgados com gases, como o argônio (Ar), como o do equipamento utilizado neste trabalho, possibilita a remoção de espécies que absorvem a radiação e viabilizam a medida. Interfaces adequadas para a remoção da região mais fria do plasma possibilitam uma diminuição significativa de interferências no sistema axial e a determinação na região do VUV do espectro eletromagnético. [16]

Na Figura 2 é mostrada a curva de calibração obtida para a determinação colorimétrica do P para avaliação da linearidade da metodologia na faixa de concentração avaliada.

Pode-se verificar que curva analítica de calibração apresentou um menor coeficiente de correlação (R^2), igual a 0,9877, comparativamente indicando que a técnica por ICP-OES para este parâmetro apresentou melhor resultado.

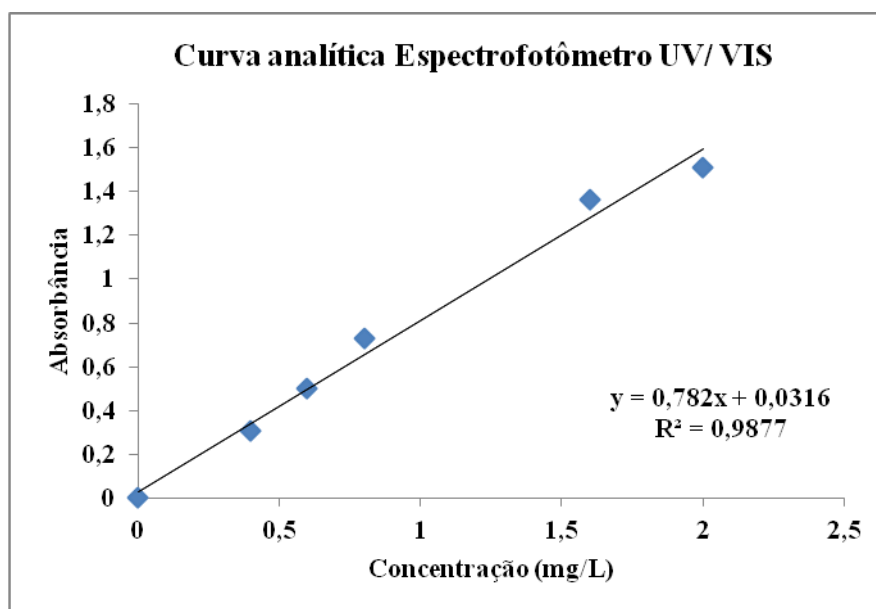
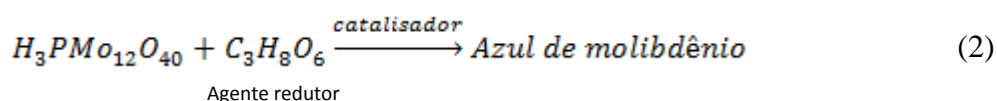
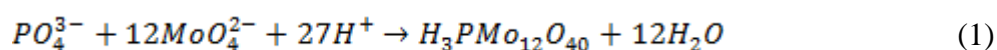


Figura 2: Curva analítica de calibração do Fósforo total em 880 nm.

Após a digestão ácida, adicionou-se solução de NaOH 6M [6] até atingir-se uma faixa de pH final entre 8 e 10, uma vez que em meio alcalino o complexo formado com o molibdato é reduzido pelo ácido ascórbico, formando um novo complexo de coloração azul. Esta diferença de pH entre os níveis de concentração pode ter causado possíveis diferenças na reação final que gera a cor característica do método, e é essencial para a análise espectrofotométrica em UV/ VIS.

As reações discutidas são apresentadas abaixo:



A solução digestora utilizada para a quantificação de fósforo também é eficiente para a determinação de nitrogênio total, o que torna a análise operacionalmente mais eficiente na rotina de um laboratório. Utiliza como agente oxidante sulfato de mercúrio. Uma opção como reagente oxidante seria a utilização de sulfato de cobre (II), porém, como este reagente possui coloração azulada, comprometeria a leitura final de fósforo total, que possui esta mesma coloração na reação com ácido ascórbico.

4.2. Limites de Detecção e Quantificação das Metodologias Avaliadas

Os valores de limite de detecção e quantificação de fósforo total obtidos para ambos os métodos foram calculados conforme mostrado na Tabela 4 e são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Cálculo de LD e LQ para a técnica em espectrofotômetro e em ICP-OES.

Parâmetros	Espectrofotômetro UV/VIS	ICP-OES
	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/L)
LD	0,032	0,003
LQ	0,105	0,011

De acordo com a Tabela 2, pode-se estabelecer que o menor valor de interesse para análise de fósforo total é de 0,02 mg/L. Para maior segurança na análise, é recomendável que o limite de quantificação analítico seja de, pelo menos, a metade deste valor, portanto, de 0,01 mg/L.

Através da Tabela 5, é possível verificar que os resultados obtidos pela espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) garantiu esta recomendação e apresentou limites dez vezes menores quando comparados à técnica colorimétrica. Isto pode ser justificado pelo fato da técnica colorimétrica exigir mais etapas no processo de preparo da amostra.

4.3. Precisão

A quantificação de fósforo total no material de referência para determinação da precisão foi realizada utilizando-se as duas técnicas em avaliação. Os valores dos coeficientes de variação são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Cálculo de precisão do material de referência pelas duas técnicas analíticas.

Técnica	Coefficiente de Variação (%CV)
ICP-OES	0,64
Espectrofotômetro UV/VIS	2,52

Os coeficientes de variação obtidos para os dois métodos são aceitáveis, porém o obtido em ICP apresentou-se menor, demonstrando maior homogeneidade, e conseqüentemente, maior precisão para os valores alcançados.

O ajuste de pH após a digestão, assim como para a linearidade, são os fatores que comprometeram o resultado final obtido pelo método colorimétrico. Uma forma de minimizar esta grande interferência é utilizar-se de um auto-analisador em fluxo, que automatizaria o processo de ajuste de pH, acréscimo de reagente e tempo de leitura, além de utilizar volumes muito menores. Sem a automatização do processo o erro operacional humano são fatores que interferem na análise.

Na técnica espectrométrica, o preparo da amostra é mais simples e gera resultados satisfatórios, como já apresentado nestes parâmetros de eficiência.

4.4. Exatidão

Uma vez que a exatidão é avaliada numericamente através da tendência ou recuperação analítica combinado com o critério de decisão de erro relativo [13], foi efetuado o cálculo para os dois métodos, de acordo com a Tabela 4. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Cálculo de exatidão do material de referência pelas duas técnicas analíticas.

Técnica Instrumental	Recuperação (%)	Erro Relativo
ICP-OES	105,88	5,88
Espectrofotômetro UV/VIS	133,7	33,7

A técnica espectrométrica de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado garantiu uma melhor recuperação, mostrando-se mais eficiente. O erro relativo para o método colorimétrico foi maior, indicando que a exatidão para este método é menor em comparação ao método de ICP-OES. Uma possível contaminação na digestão ou preparo das amostras pode ter propagado um erro falso positivo na recuperação.

4.5. Comparação da Precisão entre Métodos

Para a realização do teste F , utilizou-se dos resultados de replicatas do material de referência de concentração igual a 1,00 mg/L de fósforo total e de uma amostra de água bruta. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados de Teste F para material de referência e amostra de água bruta nas duas técnicas analíticas.

Concentração de Fósforo Total (mg/L)				
	UV-Vis	ICP-OES (178,284 nm)	UV-Vis	ICP-OES (178,284 nm)
Amostra	Mat. Referência		Amostra	
1	1,3253	1,0680	0,3217	0,4472
2	1,2997	1,0528	0,3113	0,4468
3	1,3867	1,0500	0,3266	0,4502
4	1,2959	1,0584	0,3049	0,4645
5	1,3381	1,0558	0,3164	0,4829
6	1,3432	1,0669	0,3253	0,4831
7	1,3701	1,0599	0,3266	0,4844
S	0,03372	0,00676	0,00844	0,01775
S ²	0,00114	0,00005	0,00007	0,00031
Teste F calculado	24,9		4,42	
Teste F tabelado	4,28		4,28	

O valor do Teste F , que compara a técnica espectrofotométrica UV/VIS com a técnica por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado foi maior que o F tabelado, tanto para o material de referência como para a amostra de água bruta, este último com uma menor diferença. Pode-se, portanto, considerar que os dois métodos apresentam diferenças significativas entre si, como demonstrado nos cálculos de limites de quantificação e detecção, exatidão e precisão.

5. CONCLUSÕES

Através deste estudo, foi possível realizar a avaliação comparativa dos métodos colorimétrico e de ICP-OES para determinação de fósforo total em amostra de água de interesse ambiental.

A técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado apresentou melhor resultado, uma vez que todos os parâmetros de eficiência analítica (linearidade analítica, limites de

detecção e quantificação, precisão e exatidão) atenderam aos limites estabelecidos pelos órgãos fiscalizadores. Através da aplicação do Teste *F* e comparação entre as duas metodologias estudadas para a determinação de fósforo total em amostras de água de interesse ambiental, observou-se a considerável diferença entre os resultados alcançados pelo uso e aplicação de ambas as metodologias.

A técnica colorimétrica, realizada da forma como apresentada neste trabalho, não foi satisfatória com relação aos limites de detecção e quantificação alcançados, comprometendo o método. O preparo de amostra, processo que despence o maior tempo de toda a análise, também se mostrou melhor para o ICP-OES. A digestão que precede a análise colorimétrica, além de utilizar-se de um metal tóxico, exige muitas etapas de contato com a amostra o que possibilita a ocorrência de uma maior propagação de erros comprometendo o resultado final. Já a digestão (preparo de amostra) para determinação por ICP-OES, além de mais rápida e simples, pode ser utilizada para a determinação de outros elementos.

Pode-se considerar, portanto, que a utilização do ICP-OES para a determinação de fósforo total foi eficiente e pode ser utilizada para este fim. A técnica colorimétrica é realizável, porém, exige uma maior atenção e automatização do processo para que possa atingir melhores resultados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRAGA, B. et. al. *Introdução à engenharia ambiental* – 2ª ed. São Paulo: Person Prentice Hall, 2005. p.31.
2. MACEDO, J.A.B. *Águas e águas* – 3ª ed. Minas Gerais: CRQ-MG, 2007. p 228.
3. MELO, A. C.; DIAS, V. *Por um sabão sem fósforo*. Jornal da USP. São Paulo. 06 a 12 de maio de 2002. Ano XV. n °596. Disponível em <<http://www.usp.br/jorusp/arquivo/2002/jusp596>>. Acesso em: 30/05/2013 às 15h00.

4. PIVELI, R.P.; KATO, M. T. *Qualidade da água e poluição: aspectos físico-químicos*. 1ª ed. São Paulo: ABES, 2005. p 241-242.
5. Resolução CONAMA 357-359. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em: 27/05/2013 às 20h00.
6. ALMEIDA, M.R.S., *Validação de um Método Analítico: Determinação de fósforo total*. 2012. 92f. Dissertação (Mestre em Química) - Área de Controle de Qualidade e Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra. 2012.
7. LEAL, A.A.X.; HENRIQUES, C.A.; LUNA, A.S. *Validação e estimativa da incerteza do método de determinação de fósforo por espectrofotometria UV-Vis*. Revista Analytica, nº32, p. 29, Dez/07-Jan/08.
8. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21thed. Washington, D. C.: American Public Health Association , 2005. p. 3-5-11. p. 4-130-135. p. 4-146-162.
9. CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D., *Análise Instrumental*. 1ª ed. Rio de Janeiro: Interiência, 2000. p. 189
10. U.S. EPA - Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry – United States Environmental Protection Agency – EPA 6010B, December, 1996. Disponível em <http://www.caslab.com/EPA-Method-200_7/>. Acesso em: 28/05/2013 às 17h00.
11. RIBEIRO, A.F.; VOLPATO, N.M. *Alendronato de sódio: metodologias para análise quantitativa*. Química Nova, v. 28(5), p. 857, 2005.
12. DESSUY, M.B. *Investigação do comportamento de modificadores químicos para fósforo em forno de grafite usando espectrometria de absorção atômica de fonte de linha e fonte contínua de alta resolução*. 2007. 73f. Dissertação (Mestre em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2007.
13. INMETRO – DOQ – CGCRE-008 – Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, Revisão 4, julho 2011. Disponível em

<http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_04.pdf>. Acesso em: 26/05/2013 às 18h00.

14. BOSTELMANN, E. Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do reservatório Billings, braço Rio Grande, São Paulo, Brasil. 2006. 116f. Dissertação (Mestre na área de tecnologia nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 2006.

15. LEITE, F. *Validação em análise química* – 5ª ed..Campinas – SP: Editora Átomo, 2008. p.258.

16. OLIVEIRA, A.A.; NÓBREGA, J.A.; FILHO, E.P; TREVISAN, L.C. *Avaliação de ICP-OES com configuração axial ou radial para determinação de iodo em sal de cozinha*. Química Nova, v. 35(7), p. 1299-1305, 2012.