



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
Campus Universitário de Gurupi - TO
Graduação em Química Ambiental

ALISSON SOARES DE SOUSA SANTOS
DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL EM ÁGUAS SUPERFICIAIS
COM O USO DE IMAGENS DIGITAIS OBTIDAS POR SMARTPHONE

Gurupi – TO
2018

ALISSON SOARES DE SOUSA SANTOS

**DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL EM ÁGUAS SUPERFICIAIS
COM O USO DE IMAGENS DIGITAIS OBTIDAS POR SMARTPHONE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Fundação
Universidade Federal do Tocantins UFT, Campus Universitário de
Gurupi, como parte das exigências para obtenção do título de Químico
Ambiental.

Orientador (a): Prof^ª.Dr. Carla Jovania Gomes Colares

Gurupi – TO

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

S237d Santos, Alison Soares de Sousa.
Determinação de fósforo total em águas superficiais com o uso de imagens obtidas por smartphone. / Alison Soares de Sousa Santos. – Gurupi, TO, 2018.
39 f.
Monografia Graduação - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Gurupi - Curso de Química Ambiental, 2018.
Orientadora : Carla Joviana Gomes
1. Fósforo. 2. Colorimetria. 3. Águas superficiais. 4. Smartphone e imagens digitais. I. Título

CDD 577.14

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizada desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(s) autor(s).

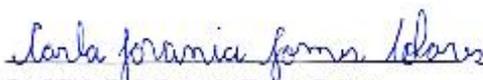
ALISSON SOARES DE SOUSA SANTOS

DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL EM ÁGUAS SUPERFICIAIS
COM O USO DE IMAGENS DIGITAIS OBTIDAS POR SMARTPHONE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Fundação
Universidade Federal do Tocantins UFT, Campus
Universitário de Gurupi, como parte das exigências para
obtenção do título de Químico Ambiental.

Data de aprovação 30 / 11 / 2018

BANCA EXAMINADORA



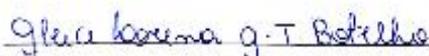
Prof. Dr^a. Carla Jovania Gomes Colares

Orientador



Prof. Dr. Edcarlos Moreira de Oliveira

Avaliador



Prof. Dr^a. Gleice Lorena Gonçalves Tavares Botelho

Avaliador

Gurupi – TO

2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e pela possibilidade de poder passar por experiências tão ricas de aprendizado. Em segundo lugar à minha família, meus pais João Araújo e Ana Maria, e ao meu irmão Anderson Luiz. À minha família do coração: Gabriel Leda, Kamylla Cristina, Karen Souza, Gabriela Milhomens, André Felipe, Bruna Zamboni, Murilo Augusto, Heloísa Ribeiro, Lenise Battistelli, Ruydylan Fonseca, e a minha melhor amiga, Mikely Ceruti que me enchem de alegria e força. Aos meus primos que tanto me apoiam e estão sempre presentes: Adria Letícia, Erika Nogueira, Eduardo Nogueira, e Luís Guilherme. Um agradecimento mais que especial a minha orientadora prof. Dra. Carla Jovania, pessoa de didática única, que sem dúvidas nasceu para ensinar, obrigada por toda ajuda, paciência, pelos momentos de riso e de explicações, amizade, e disponibilidade. Sou grato por ter essa pessoa maravilhosa na minha orientação. Gostaria de agradecer ao Eli, por nos auxiliar no desenvolvimento e adaptação de aparatos para que esse trabalho acontecesse. Agradecer a Damiana, pela paciência e gentileza ao nos ajudar a desenvolver parte deste trabalho, e ao Suetone, pela disponibilidade e ajuda, aos amigos que transformam nosso ambiente de estudo em um lugar alegre e divertido além de todos os meus professores, a UFT, e a todos que de maneira indireta e direta cooperaram pra que tudo isso acontecesse.

“Até quando Deus parecia ter me abandonado, ele estava vigiando, mesmo quando ele parecia indiferente ao meu sofrimento estava vigiando. E quando eu perdi toda a esperança de ser salvo, ele me deu um sinal pra eu continuar a minha jornada”.

As Aventuras de Pi

RESUMO

O fósforo é um elemento essencial como fonte de macronutriente para plantas e os animais. Contudo, pode existir a contaminação de águas superficiais pela ação antrópica, como exemplo, por meio de lançamento de esgoto sem tratamento adequado, efluentes industriais e áreas agrícolas fertilizadas. A ocorrência da contaminação por este elemento pode acarretar sérios problemas ambientais, como o processo de eutrofização, que ocasiona um rápido crescimento de algas e plantas aquáticas, prejudicando a qualidade das águas. Tendo em vista o exposto, este trabalho traz a quantificação de fósforo total em águas superficiais com a utilização de análise colorimétrica (conforme método de referência) e imagens digitais adquiridas por um smartphone e o uso do aplicativo Photometrix para obtenção das respostas e também a comparação com o uso do espectrofotômetro. As amostras de água foram coletadas na cidade de Gurupi - TO, em um córrego localizado no centro da cidade, no córrego na Universidade Federal do Tocantins (UFT), na represa que faz margem a entrada principal da UFT, em um córrego localizado numa região de chácaras próximo a BR 153 e na represa localizada a aproximadamente 5 km da entrada principal da UFT. A partir de curvas analíticas obtidas pelo método de adição de padrão, as concentrações de fósforo variaram entre 0,13 mg L⁻¹ a 0,23 mg L⁻¹ com a utilização do espectrofotômetro e entre 0,11 mg L⁻¹ a 0,92 mg L⁻¹ com a utilização do Photometrix, em que todas as amostras avaliadas tiveram suas concentrações acima do limite estabelecido pela legislação. Foi avaliada a exatidão com o teste de recuperação com nível de concentração de fósforo em 1 mg L⁻¹ e os valores variaram entre 89,0 % a 103,0 % e 32,0 % a 124,0 % para o espectrofotômetro e o aplicativo, respectivamente. Ao nível de 95 % de confiança, não foram observadas diferenças significativas entre os resultados obtidos com o espectrofotômetro e o baseado em imagens digitais. A partir dos resultados obtidos com o Photometrix foi possível concluir que este consiste em uma ferramenta de análise com potencial aplicação para determinar fósforo em águas superficiais, sendo promissora sua utilização nas mais diversas análises colorimétricas, sendo de baixo custo, possui linguagem acessível e de fácil entendimento.

Palavras-chaves: Fósforo, colorimetria, águas superficiais, smartphone, imagens digitais.

ABSTRACT

Phosphorus is an essential element as a source of macronutrients for plants and animals. However, contamination of surface water by anthropogenic action can occur, for example, through untreated sewage disposal, industrial effluents and fertilized agricultural areas. The occurrence of contamination by this element can lead to serious environmental problems, such as the eutrophication process, which causes a rapid growth of algae and aquatic plants, damaging the quality of the water. In view of the above, this work brings the quantification of total phosphorus in surface water with the use of colorimetric analysis (according to the reference method) and digital images acquired by a smartphone and the use of the Photometrix application to obtain the answers and also the comparison with the use of the spectrophotometer. The water samples were collected in the city of Gurupi - TO, in a stream located in the center of the city, in the stream located at the Federal University of Tocantins (UFT), in the reservoir that borders the main entrance, in a stream located in a region farms near BR 153 and at the dam located approximately 5 km from the main entrance of the UFT. Phosphorus concentrations ranged from 0.13 mg L⁻¹ to 0.23 mg L⁻¹ using the spectrophotometer and from 0.11 mg L⁻¹ to 0.92 mg L⁻¹ with the use of the Photometrix, in which all the samples evaluated had their phosphorus concentrations above the limit established by the legislation. The accuracy with the recovery test with a level of phosphorus concentration in 1 mg L⁻¹ was evaluated and the values found ranged from 89.0 % to 103.0 % and 32.0 % to 124.0 % for the spectrophotometer and the application, respectively. At the 95 % confidence level, no significant differences were observed between the results obtained with spectrophotometer and the one based on digital images. From the results obtained with the Photometrix, it was possible to conclude that this one consists of an analysis tool with potential application to determine phosphorus in surface waters, being promising its use in the most diverse colorimetric analyzes, being of low cost, it has accessible language and easy understanding.

Keywords: Phosphorus, colorimetric, surface water, smartphone, digital image.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração da radiação incidente sobre uma amostra e radiação transmitida.	16
Figura 2: Representação do cubo de cores RGB	19
Figura 3: Imagens iniciais do aplicativo (Photometrix)	22
Figura 4: Ambiente de luz controlada (caixa de Lab- made)	22
Figura 5: Gráfico desenvolvido pelo aplicativo (Photometrix).....	23
Figura 6: Ponto de coleta (A) “Mutuca Teto (MT)” e (B) “Mutuca Beira Rio (MBR)”	24
Figura 7: Ponto de coleta UFT – Gurupi, (C) “Represa (LU) e (D) Casadinho (UC)”.....	25
Figura 8: Pontos de coleta: (E) “Complexo de Chácaras as margens da BR” 153 (CBR), e (F) Represa (RF)”	25
Figura 9: a) Caixa lab-made com orifício externo e suporte para celular, b) suporte para amostra e iluminação interna com LED.	26
Figura 10: Ilustração de uma curva de adição de padrão	28
Figura 11: curva de calibração e valor da concentração da amostra	30
Figura 12: Amostras preparadas para leitura.....	30
Figura 13: Imagem gerada pelo Photometrix	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Volumes de amostra de água e de alíquotas de solução padrão de fósforo adicionados aos balões volumétricos de 10 mL com respectivas concentrações.	28
Tabela 2: Volume de solução padrão de fósforo adicionados aos balões volumétricos de 50 mL para fortificação das amostras analisadas	29
Tabela 3: Concentração média das amostras pelo método de adição de padrão, coeficiente de correlação, desvio padrão, coeficiente de variação e incerteza analítica das medidas no espectrofotômetro.	32
Tabela 4: Concentração média das amostras pelo método de adição de padrão, coeficiente de correlação, desvio padrão, coeficiente de variação e incerteza analítica das medidas no Photometrix.	32
Tabela 5: Teste de recuperação das medidas no espectrofotômetro.....	35
Tabela 6: Teste de recuperação das medidas com a utilização do Photometrix.....	36
Tabela 7: Valores da variância média para as metodologias avaliadas.....	37

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivos Geral	14
2.2 Objetivos Específicos	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Fontes de fósforo e sua implicação sobre a saúde humana.	15
3.2 Conceitos básicos da espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta visível.	16
3.3 Imagens Digitais	18
3.4 Quimiometria	20
3.5 Aplicativo Photometrix	21
3.6 Determinação de Fósforo Pelo Método do Molibdanovanadato.	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1Pontos de coleta	24
4.3 Preparo das soluções para análise de fósforo total pelo método do molibdanovanadato	26
4.3.2 Preparo de Soluções para o Desenvolvimento da Cor	27
4.3.3 Preparo e digestão das amostras	27
4.4 Curva analítica pelo método de adição de padrão	27
4.5 Avaliações da exatidão com a fortificação das amostras	28
5 RESULTADO E DISCUSSÃO	29
5.1 Curva analítica para análise de fósforo utilizando o aplicativo Photometrix.	29
5.2....Resultados da concentração das amostras a partir do aplicativo Photometrix e no espectrofotômetro com adição de padrão	31
5.3....Resultados da concentração das amostras a partir do aplicativo Photometrix e no espectrofotômetro com teste de recuperação	35
5.4Teste estatístico para a comparação entre as metodologias	36
6 CONCLUSÃO	38
REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

A água é de grande importância para a saúde humana e a qualidade da mesma também se torna uma preocupação devido à existência de fontes de contaminação, como descarga de esgotos domésticos e efluentes industriais em rios, lagos e mananciais. Constitui-se um desafio, controlar, e atribuir critérios para o descarte de todo esse líquido de forma controlada devido as mais variadas formas de contaminação. Dentre os diversos usos da água, destaca-se o abastecimento, irrigação, lazer, entre outros. Com o crescimento demográfico e o aumento das atividades industriais, tem-se a intensificação pela descarga de diversas substâncias nos sistemas aquáticos, sendo um ponto de preocupação ambiental, pois muitas podem apresentar risco aos seres vivos, à fauna e à flora, mesmo após seu descarte, devido ao fato da maioria destas substâncias não serem degradadas no meio ambiente (MACEDO; SIPAÚBA- TAVARARES, 2010).

A caracterização e classificação das águas são feitas através de suas características físicas, químicas e biológicas, as quais dão diretrizes ambientais para seu enquadramento, sendo assim classificadas em todo território nacional como águas doces, salobras e salinas, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes. Esses parâmetros possuem limites estabelecidos para determinado uso, e quando esses limites são ultrapassados, pode comprometer a sua particularidade. Existem inúmeros parâmetros que devem ser avaliados para estabelecer a qualidade das águas, tais quais os físicos, como materiais flutuantes, cor, odor, sabor e turbidez; biológicos pela avaliação dos coliformes termotolerantes e químicos pela avaliação de metais pesados, nitrogênio, fósforo, entre outros (CONAMA, 2005)

Com relação às substâncias que podem apresentar riscos em potencial à biota aquática, destaca-se o aporte de origem antrópica de fósforo e nitrogênio, que pode ocasionar o processo de eutrofização, sendo uma das principais modificações na qualidade dos recursos hídricos causadas pelo homem. Como consequências, tem-se o rápido desenvolvimento e crescimento excessivo de plantas aquáticas, alteração no padrão de oxigenação da água, floração de cianobactérias e de macrófitas aquáticas, restrição aos usos, efeitos sobre a saúde humana e aumento dos custos para o tratamento de água (MACEDO; SIPAÚBA-TAVARARES, 2010). Existem inúmeras técnicas analíticas aplicadas à análise dos parâmetros de qualidade de água, dentre as mais utilizadas tem-se a espectrofotometria de absorção no ultravioleta visível (UV-VIS) com ampla aplicação em diversos parâmetros, como por exemplo, para análise de fósforo e nitrogênio. Esta técnica consiste em utilizar a luz

para obter as concentrações de soluções através da interação da luz com a matéria. Devido às suas propriedades e características, este método apresenta-se como uma ferramenta útil em análises em diversas áreas, contudo, requer o uso de espectrofotômetros, que são instrumentos capazes de registrar dados, sendo realizadas em condições específicas em laboratórios.

Todavia, a utilização de procedimentos que possibilitem o uso de detecções alternativas apresenta alta relevância analítica. O uso de imagens digitais está diretamente associado ao uso de hardwares e softwares, sendo assim, imagens podem ser facilmente adquiridas por meio de equipamentos eletrônicos, como sensores para captura de imagens, que são encontrados em scanners e câmeras de aparelhos celulares e fotográficas digitais.

Os sistemas de captura de imagens são baseados nas cores visíveis, obtidas através da combinação das imagens em três componentes de cores distintas, criando um sistema aditivo: uma imagem utilizando intensidade da cor vermelha, uma imagem com a intensidade da cor verde e uma imagem com a intensidade da cor azul (RGB, do inglês *Red, Green, Blue*). Para a extração das informações que sejam capazes de estabelecer critérios de quantificação, é necessária a utilização de ferramentas matemáticas, com o emprego de análise multivariada de imagens ou o uso de aplicativos para realizar leituras colorimétricas, que padroniza e quantifica as cores, determinando métodos e escalas de medição (DAMASCENO et al., 2015).

Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho consiste em avaliar o uso de imagens digitais obtidas por smartphones para a determinação de fósforo total em águas superficiais por meio de medidas colorimétricas, como alternativa de baixo custo, rápida, não destrutiva que permite uma avaliação e controle de qualidade das águas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Geral

Avaliar a utilização imagens digitais obtidas por smartphones para determinação de fósforo total em águas superficiais.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar quantitativamente fósforo total em águas superficiais com a utilização de imagens digitais obtidas por smartphones.
- Realizar as análises pelo método espectrofotométrico e comparar com os obtidos com as imagens digitais.
- Avaliar a exatidão do uso de imagens digitais frente ao método espectrofotométrico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fontes de fósforo e sua implicação sobre a saúde humana.

O fósforo faz parte de ácidos nucleicos e dos conjuntos de transferência de energia, sendo um elemento vital para a manutenção dos sistemas biológicos de boa parte dos organismos vivos. Constitui-se matéria-prima de diversos produtos industrializados, como alimentos e bebidas, presente na produção de alguns sabões e detergentes além de fertilizantes, que podem ser utilizados em larga escala pelo homem, aliada à crescente exploração das fontes de fósforo pela mineração, pela ocupação desordenada do solo, pelo desmatamento e, principalmente, pelo desenvolvimento das atividades industrial e agrícola, que tem ocasionado a alteração da dinâmica e na forma em que tem se apresentado no meio ambiente (QUEVEDO; PAGANINI, 2011). Sendo assim, a quantidade desse nutriente que retorna ao seu ciclo biogeoquímico está cada vez mais reduzida em comparação com as suas perdas, com impactos na disponibilidade de suas fontes naturais e na qualidade das águas, em decorrência dos processos de eutrofização. Calcula-se que de 2 milhões de toneladas de fósforo que são gerados atualmente, apenas cerca de 60 mil retornam ao meio de origem.

Diante desses valores diversos países passaram a discutir as formas e alternativas viáveis para a aplicação de medidas preventivas, partindo inicialmente para a redução da quantidade de tripolifosfato de sódio presente nos detergentes (MACEDO; SIPAÚBA-TAVARARES, 2010).

O conjunto dessas ações tem sido considerado fundamental para a melhoria da qualidade das águas, para a preservação do ciclo natural do fósforo e para a garantia da saúde pública, uma vez que se trata de um nutriente indispensável à produção biológica, e que não pode ser substituído por qualquer outro elemento naturalmente disponível ou sintetizado pelo homem. O fósforo não é um elemento tóxico à saúde dos seres vivos, a presença demasiada no meio ambiente está relacionada com o aporte excessivo nas águas. Neste caso, o nutriente pode desencadear processos de eutrofização, ou fertilização, ocasionando, por exemplo, proliferação de algas e de outras plantas aquáticas superiores, como as macrófitas (KLEIN; AGNE, 2013).

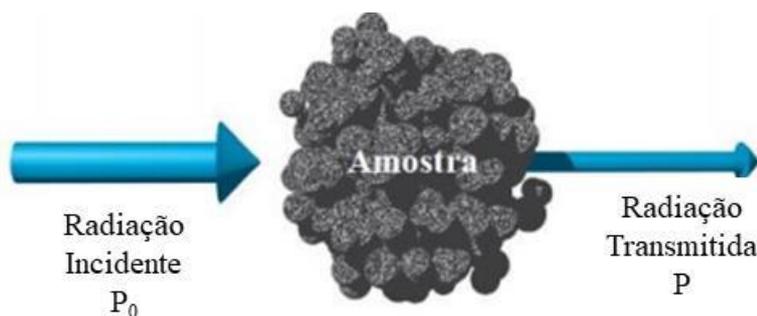
Tal situação pode inviabilizar diversos usos, comprometendo, inclusive, sua utilização para abastecimento público, visto que em ambiente eutrofizado, a geração de cianobactérias é especialmente perigosa, pois diversas espécies liberam toxinas, causando sérios prejuízos às águas utilizadas para abastecimento público. A presença delas que colaborou para a morte de 40 pacientes de uma clínica de hemodiálise de Caruaru, em Pernambuco, no ano de 1996 (QUEVEDO; PAGANINI, 2011).

A legislação brasileira não estabelece o elemento fósforo como contaminante de água e solo, e sim, sua especiação. Apresenta-se na água principalmente como ortofosfatos, polifosfatos e fósforo orgânico. Os ortofosfatos são diretamente disponíveis para o metabolismo biológico sem necessidade de conversões para formas mais simples. As principais fontes de ortofosfatos na água são o solo, detergentes, fertilizantes, despejos industriais e esgotos domésticos. A forma que os ortofosfatos se apresentam na água são H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} , dependendo do pH. Em esgotos domésticos típicos a forma predominante é o HPO_4^{2-} . Os polifosfatos são moléculas mais complexas, com um ou mais átomos de fósforo, que são transformados lentamente em ortofosfatos pelo mecanismo da hidrólise. O fósforo orgânico é normalmente de menor importância nos efluentes de esgotos domésticos típicos, mas pode ser importante em águas residuárias industriais. Durante o tratamento de esgotos e nos corpos d'água receptores, o fósforo orgânico é convertido a ortofosfatos. As duas formas de fósforo medidas normalmente para controle da qualidade da água em reservatórios são o fósforo reativo solúvel (ortofosfatos) e o fósforo total. O fósforo orgânico pode ser estimado pela diferença entre as duas formas (KLEIN; AGNE, 2013).

3.2 Conceitos básicos da espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta visível

Uma forma de determinação da concentração de diversas substâncias em água ocorre por espectrofotometria, que consiste em um método rápido e simples. A espectrofotometria na região ultravioleta e visível (UV-Vis) baseia-se na capacidade de absorção dos grupos absorventes que estão presentes nos compostos na faixa de comprimentos de onda entre 200-400 nm e 400-750 nm, respectivamente. Quando uma fonte de radiação eletromagnética incide sobre a amostra (Figura 1), parte dessa radiação incidente é transmitida, outra parte é absorvida e outra é refletida (SKOOG, 2006).

Figura 1: Ilustração da radiação incidente sobre uma amostra e radiação transmitida.



Fonte: (SKOOG, 2006).

Antes de aplicar a fonte de radiação, o analito se encontra predominantemente em seu estado de energia mais baixo ou estado fundamental. Após a aplicação, algumas das espécies do analito sofrem uma transição para um estado de maior energia ou estado excitado. Uma vez excitado, o excesso de energia pode ser perdido por emissão de um fóton. A emissão ocorre em todos os ângulos, e os comprimentos de onda emitidos correspondem às diferenças de energia entre os níveis, as quais podem ser calculadas pela equação 1 (SKOOG, 2006, 2009).

$$\text{Equação 1: } E = \frac{hc}{\lambda}$$

Em que:

E = energia do fóton (eV)

h = Constante de Planck (eV s⁻¹, J s⁻¹, erg s⁻¹)

λ = comprimento de onda (nm)

c = velocidade da luz (m s⁻¹)

Com as medidas da radiação eletromagnética que é emitida quando esta retorna do estado excitado para o estado fundamental, sendo possível obter informações sobre sua identidade e concentração. O processo de emissão consiste geralmente nos métodos em que a fonte de radiação aplicada é o calor ou a energia elétrica. Os resultados obtidos dessas medidas são expressos por meio do espectro, que se refere a um gráfico da potência da radiação emitida em função da frequência ou do comprimento de onda (SKOOG, 2006).

Com relação às medidas, estas são realizadas com o uso de espectrofotômetros, e a quantidade de luz que chega ao detector é a quantidade de luz transmitida. A fração de radiação incidente que é transmitida pela solução, denominada transmitância (T) é em porcentagem, a qual é comumente utilizada e denominada porcentagem de transmitância, sendo representadas pela equação 2 (SKOOG, 2006, 2009)

$$\text{Equação 2: } T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

Em que:

I₀ = radiação incidente

I = radiação transmitida

O logaritmo decimal do inverso da transmitância é denominado de absorbância (A) e é calculado pela equação 3 (SKOOG, 2006):

$$\text{Equação 3: } A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T = \log \frac{I_0}{I}$$

A criação de curvas de calibração torna-se de suma importância no processo de quantificação das concentrações de alguns compostos. Para obtenção dessa curva, é estabelecida uma relação entre a absorvância ou transmitância com a concentração de uma espécie absorvente quando um feixe de radiação monocromática atravessa um recipiente (não absorvente) contendo a espécie absorvente, sendo denominada como a Lei de Lambert-Beer. Ainda, pode ser extraído um coeficiente que expresse a confiabilidade da lei (NECKEL; ZAMBÃO; PESCADOR, 2013).

Os conceitos de transmitância e absorvância são validados pela lei de Lambert-Beer, pois a mesma prega que a equação deve ser linear para determinados intervalos de concentração. Caso a concentração do composto não tenha esse comportamento, o método empregado não estaria correto, necessitando de outro método para a quantificação. Dessa forma, sempre que houver o aumento na concentração de um analito a absorvância irá aumentar linearmente. Abaixo, a equação 3 descreve quando a concentração da espécie absorvente for expressa em mols por litro, a absorvância é denominada de absorvância molar (SKOOG, 2006):

$$\text{Equação 4: } A = \epsilon l C$$

Em que:

ϵ : coeficiente de absorção molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

l : percurso óptico (cm)

C : concentração da solução (mol L^{-1})

Ao interpretar um diagrama de dispersão, percebe-se a dificuldade de encontrar uma curva que passe pelos pontos dispostos no gráfico. Este método torna-se vantajoso, pois mediante ao seu uso consegue-se prever valores, com aproximação favorável e fora de um intervalo dado. Na Figura 2, existem duas formas de obtenção de uma função para dados pontos. Na Figura 2 a apresenta-se uma interpolação, a qual a função esta de acordo com todos os pontos. Na Figura 2 b como se comporta o ajuste de curvas, que no caso mostra como o ponto se aproxima da função obtida (GALO; COLOMBO, 2009).

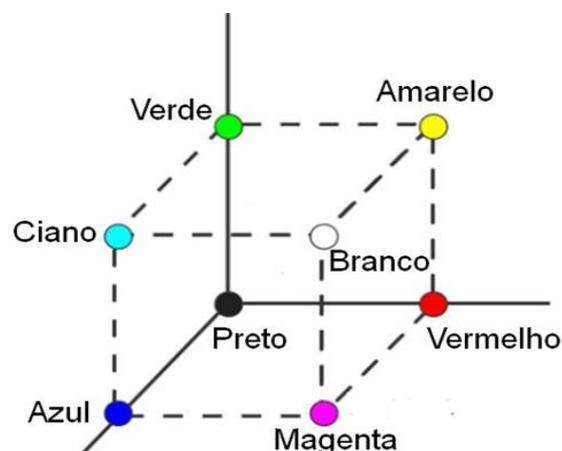
3.3 Imagens Digitais

Com o advento das tecnologias para a aquisição e processamento de imagens em telefones celulares também chamados de smartphones, tem sido possível realizar determinações colorimétricas sem a necessidade de instrumentos analíticos com a possibilidade da realização de medidas e análises *in situ* (PLÁCIDO, 2017).

Quando uma imagem é capturada por um dispositivo eletrônico, como uma câmera fotográfica, scanners, webcams ou smartphones, por exemplo, o sinal é convertido em uma forma numérica. Geralmente, a área capturada é dividida em milhares de pequenas partes situadas em um arranjo bidimensional, onde cada parte desse conjunto é chamado *pixel*. Para uma imagem digital ser o mais fiel possível à imagem real em um determinado tamanho, é necessário um número adequado de pixels que represente esta imagem quanto maior o número de pixel melhor será a sua resolução. Atualmente, os celulares são equipados com câmeras de alta resolução, além de várias opções disponíveis, tais como autofoco, zoom digital e balanço de branco (NETO; FONSECA, 2016).

As combinações de três componentes de cor distintos, sendo um componente na intensidade da cor vermelha, um componente com a intensidade da cor verde e um componente com a intensidade da cor azul, criando um sistema aditivo, são representadas por espaços de cores RGB (do inglês, *Red, Green, Blue*), em que esse é o espaço de cores mais comuns e usadas em TVs e câmeras. Geometricamente, os canais R, G e B podem ser visualizados em um cubo de cores (Figura 2), no qual os eixos representam essas três cores primárias, ou seja, a cor do pixel. O termo pixel é uma abreviação de *picture element* que é obtida pela combinação das cores vermelha, verde e azul (PLÁCIDO, 2017).

Figura 2: Representação do cubo de cores RGB



Fonte: <http://theworldofcolorjo.blogspot.com>

Dessa forma, cada ponto no cubo representa uma cor do pixel. Como os índices em cada eixo variam de 0 a 256 cores possíveis onde cada ponto representa uma matriz sequencial, ($R256 \times G256 \times B256 = 16.777.216$). Esse número dá uma ideia da sensibilidade na diferenciação de cores em uma imagem digital para o emprego, por exemplo, em

reconhecimento de padrões. Uma imagem RGB é então basicamente um arranjo tridimensional dessas cores primárias (DAMASCENO et al., 2015).

Nas imagens RGB, cada pixel contém três valores, que são referentes às cores vermelho, verde e azul. Este tipo de imagem representa um arranjo de matriz do tipo $i \times j \times 3$. A imagem é definida como uma função bidimensional $f(x,y)$ na qual x e y são coordenadas planas, e a amplitude de f em qualquer par de coordenadas (x,y) é chamada de intensidade de cor. Elas podem ser classificadas quanto à sua forma de armazenar as informações através da representação numérica dos pixels. No caso de imagens em escala de cinza, existe uma só matriz denominada univariada, com coordenadas (i, j) e a intensidade de cinza que varia de zero (cor preta) a 255 (cor branca). Quanto maior a quantidade de pixels por polegada, maior será a sua resolução, pois cada pixel representa uma intensidade (LINDGREN; GELADI, 1992; PRATT, 2001).

3.4 Quimiometria

A quimiometria é um ramo da química que faz uso de algoritmos computacionais de matemática e da estatística para planejar ou aperfeiçoar procedimentos experimentais. O principal objetivo é extrair o máximo de informações químicas mediante a análise de dados (SOUZA; POPPI, 2012)

Existem diversas denominações para a palavra “quimiometria”, dentre as quais podemos definir como uma área da química que emprega ferramentas matemáticas e estatísticas aplicadas à química para planejar ou otimizar procedimentos experimentais, extrair o máximo de informações relevantes através da análise de dados e obter o conhecimento sobre os sistemas químicos. A quimiometria é uma área a ser explorada e em desenvolvimento, pois com a diversidade de instrumentos e técnicas instrumentais aplicados em química, especialmente na química analítica, tem-se a necessidade da utilização de ferramentas matemáticas capazes de interpretar os dados de maneira eficaz e efetiva (MASSART et al., 1997).

Para estimar a concentração de uma ou mais espécies, a partir de uma série de medidas instrumentais, associando os valores à sua propriedade de interesse correspondente, é necessário construir um modelo de calibração, ou seja, determinar a relação entre propriedades e concentrações. O modelo mais simples de calibração é obtido a partir da correlação entre uma medida, por exemplo, a quantidade de luz absorvida por uma amostra em um único comprimento de onda e sua concentração. Este tipo de calibração é denominado univariado e os dados gerados são denominados dados de ordem zero. A calibração

univariada é o método mais simples aplicado em química e sua desvantagem está em requerer a total seletividade do detector para o analito quando há a presença de interferentes (NETO; SCARMINIO, 2006; FERREIRA et al., 1999)

Diferentemente, a calibração multivariada busca estabelecer um modelo que relacione uma série de medidas organizadas em um vetor, realizadas para cada amostra com uma determinada propriedade ou concentração de um analito. Medidas desta natureza são denominadas como dados de primeira ordem. Métodos cromatográficos e técnicas espectroscópicas são exemplos de instrumentos que realizam várias medidas para uma amostra em uma única leitura. A vantagem na utilização de dados multivariados de primeira ordem está na construção de modelos em que sinais não seletivos podem ser analisados e interferentes podem ser considerados com a utilização de ferramentas matemáticas (BRO, 2003; NETO; SCARMINIO, 2006; FERREIRA et al., 1999).

3.5 Aplicativo Photometrix

Um grupo de pesquisadores nacional desenvolveu e avaliou um aplicativo para determinações colorimétricas baseadas em imagens digitais obtidas por dispositivos móveis que permite a realização de análises quantitativas ou qualitativas, a partir de uma interface de fácil manuseio e intuitivas (NETO; FONSECA, 2016).

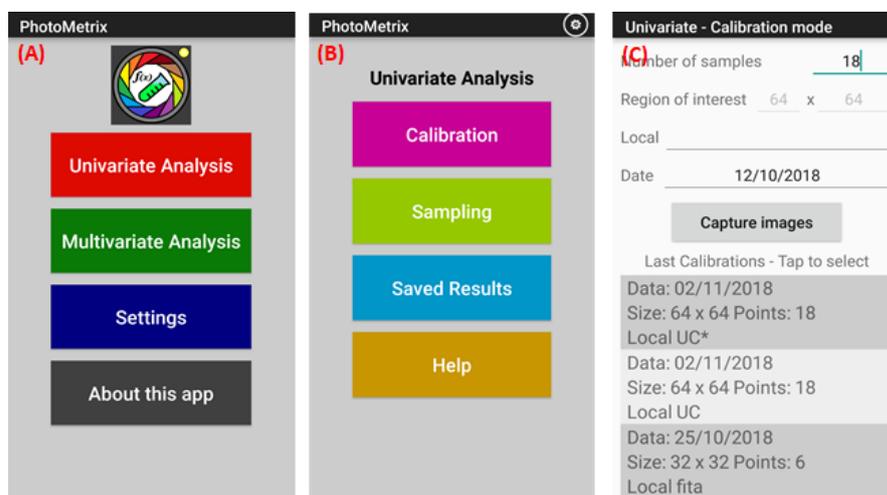
O aplicativo está disponível gratuitamente para sistema operacional Android e IOS (para aparelhos da marca Apple). Os autores disponibilizam também tutoriais na web que auxiliam em sua utilização. De maneira geral, para análises quantitativas univariadas, o usuário obtém imagens de soluções padrões de concentrações conhecidas em um ambiente de luz controlada e o aplicativo obtém, a partir dos valores de parâmetros da imagem como as cores RGB, curvas analíticas que são apresentadas ao usuário em função do seu coeficiente de correlação. Realizada a calibração, o usuário realiza as medidas para as soluções das amostras e, selecionando a curva analítica desejada, obtém os valores de concentração calculados pelo aplicativo.

Na interface principal do aplicativo, no idioma inglês, inclui opções de análise univariada, análise multivariada, configuração e informações sobre o aplicativo (Figura 3 (A)). A análise univariada foi à utilizada no presente trabalho e permite ao usuário, após acessá-la, executar as opções de calibração, amostragem, procurar uma análise previamente salva (Figura 3 (B)).

Ao acessar a opção *calibration*, o usuário deve adicionar o número de padrões desejados para a construção da curva analítica (Figura 3 (C)). Após isso, o usuário deve

indicar a concentração do padrão a ser medido para então realizar a medida colorimétrica da solução que já deve estar devidamente posicionada no aparato. Terminada as medidas individuais de cada padrão, o aplicativo lista os resultados para as calibrações lineares obtidas com diferentes parâmetros de imagem (RGB, HSV, HSL e HSI). A curva escolhida pode ser enviada por e-mail para o usuário.

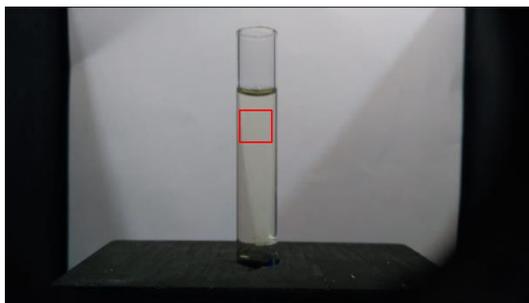
Figura 3: Imagens iniciais do aplicativo (Photometrix)



Fonte: Acervo do autor.

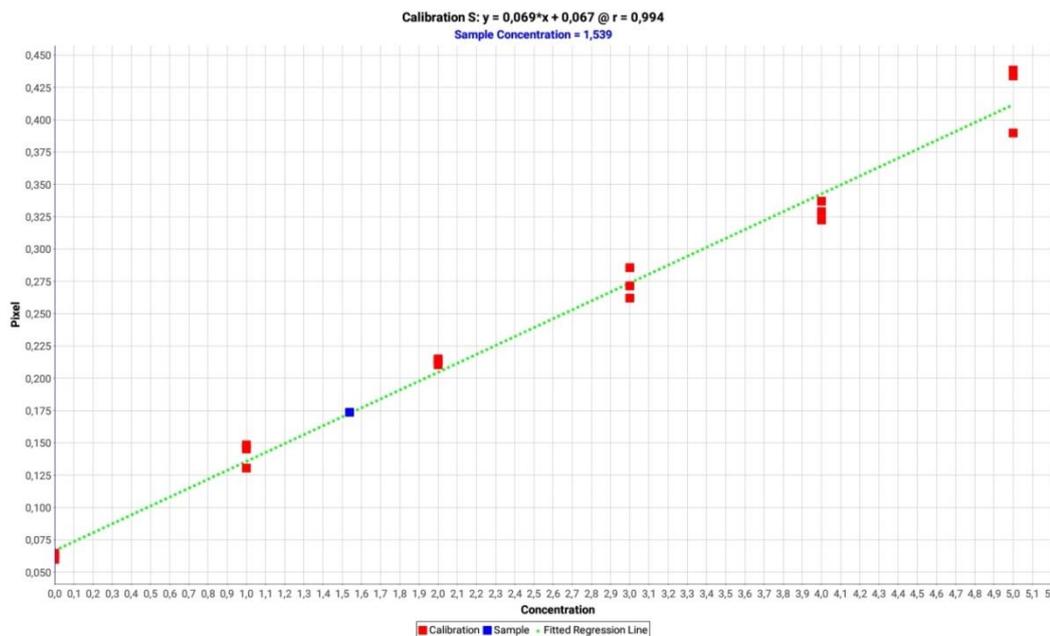
Finalizada a calibração, o usuário pode realizar a medida da concentração na amostra a partir de um modelo de calibração previamente selecionado. Nesse caso, o usuário deve acessar a função *sampling* (Figura 3(B)) e realizar a medida de forma semelhante à realizada com os padrões, em ambiente de luz controlada, como demonstrado na Figura 4. O aplicativo fornece ao final da leitura a concentração do analito na amostra diluída (Figura 5).

Figura 4: Ambiente de luz controlada (caixa de *Lab-made*)



Fonte: Acervo do autor.

Figura 5: Gráfico desenvolvido pelo aplicativo (Photometrix)



Fonte: <http://www.photometrix.com.br/>

O detalhe em vermelho (Figura 4) demonstra a região de interesse da amostra, ou seja, o aplicativo decompõe a imagem a partir da imagem obtida de 32 x 32, 64 x 64 e 96 x 96 (a unidade não é declarada no aplicativo), ficando a critério do analista escolher o tamanho.

3.6 Determinação de Fósforo Pelo Método do Molibdanovanadato.

O método espectrofotométrico usado para a determinação de fósforo é um método cujo complexo formado é o ácido molibdovanadofosfórico. A determinação do fósforo é feita na forma de íons ortofosfato, reagindo com vanadato de amônio (NH_4VO_3) e o molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) (Reação 1) com a formação do complexo amarelado do ácido molibdovanadofosfórico, medida no comprimento de onda de aproximadamente 400 nm, sendo que esta metodologia tem uma ótima amplitude de concentração do fósforo (APHA, 2005).



O tempo necessário para o desenvolvimento da cor é de aproximadamente 20 minutos, e a estabilidade da solução colorida é de aproximadamente 24 horas. O método apresenta sensibilidade as interferentes de outros elementos como silicatos, ferro, cloretos, fluoretos, óxidos de nitrogênio e citrato (APHA, 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Pontos de coleta

As amostras foram coletadas na cidade de Gurupi-TO no dia 11 de outubro de 2018. Conforme dados obtidos na estação pluviométrica de Gurupi TO (http://www.inmet.gov.br/sonabra/pg_dspDadosCodigo_sim.php?QTAxOQ) a média de precipitação entre os dias 01/10/18 a 15/10/18, data anterior e posterior as coletas foi de 7,8 mm, ou seja, período que representa a seca na região.

Os recipientes utilizados foram garrafas PET de 500 mL higienizadas e, no momento da coleta foi adicionado a solução de H_2SO_4 1:1 até atingir o $pH < 2,0$ e as mesmas foram mantidas em uma caixa térmica com gelo até o transporte para o laboratório. Foi necessária a realização deste procedimento para cumprir os prazos de validade estabelecidos para as análises físico-químicas e garantir a integridade da amostra, conforme estabelecido no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas (ANA, 2011).

Figura 6: Ponto de coleta (A) “Mutuca Teto (MT)” e (B) “Mutuca Beira Rio (MBR)”



Fonte: Acervo do autor

As amostras foram obtidas em seis pontos diferentes da cidade de Gurupi – TO, sendo eles no córrego no centro da cidade conhecido popularmente como “Mutuca” onde foram coletados em dois pontos distintos, um localizado no centro da cidade próximo na Avenida Goiás (MBR) (Figura 6 B) e a aproximadamente 1 km distante do centro da cidade (MT) (Figura 6 A)

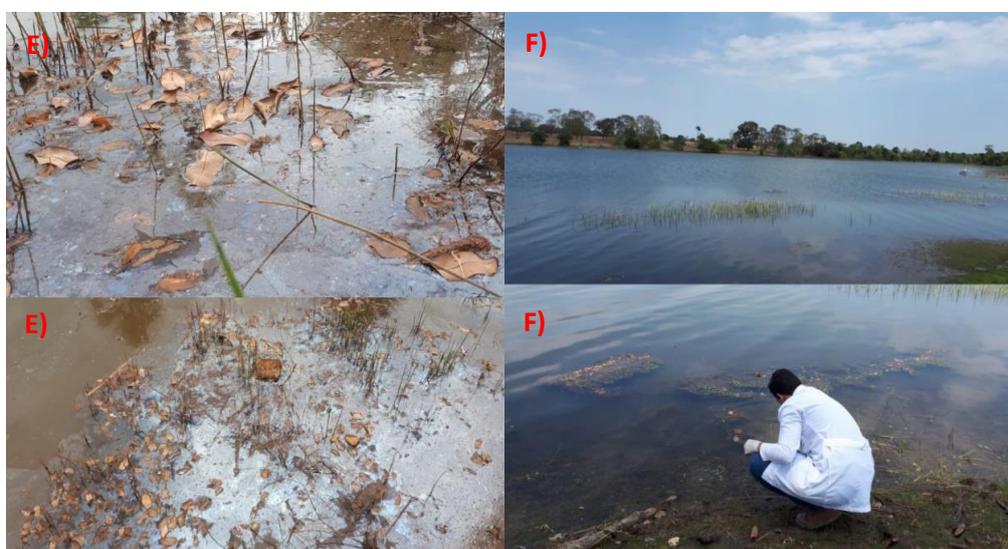
Nas dependências da Universidade Federal do Tocantins (UFT), foram coletados no córrego próximo ao prédio denominado como “Casadinho” (UC) (Figura 7 D) e na represa que faz margem a entrada principal da UFT (LU) (Figura 7 C). Em seguida foram coletadas amostras em um córrego localizado numa região de chácaras próximo a BR 153 (CBR) (Figura 8 E) e na represa localizada a aproximadamente 5 km da entrada principal da Universidade Federal do Tocantins (RF) (Figura 8 F).

Figura 7: Ponto de coleta UFT – Gurupi, (C) “Represa (LU) e (D) Casadinho (UC)”



Fonte: Acervo do autor

Figura 8: Pontos de coleta: (E) “Complexo de Chácaras as margens da BR” 153 (CBR), e (F) Represa (RF)”



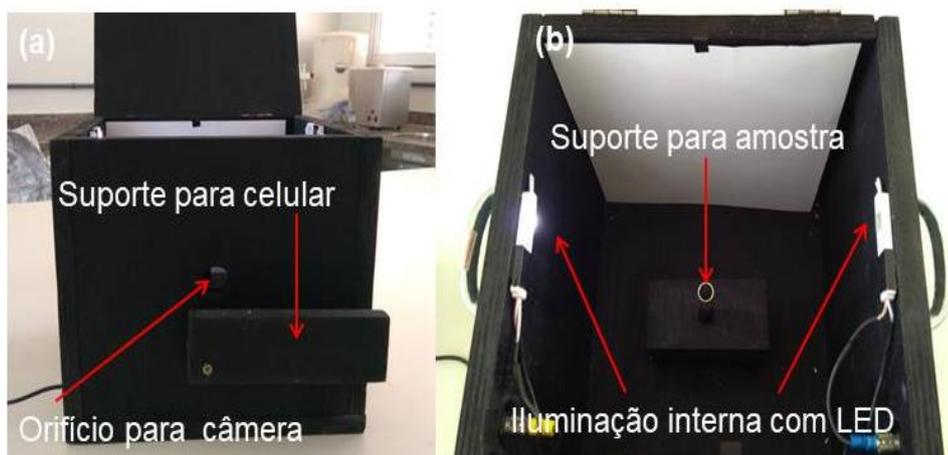
Fonte: Acervo do autor

Antes da realização das análises, todas as vidrarias utilizadas foram imersas em solução de ácido clorídrico 10%, por 48 horas. Decorrido este período, procedeu-se com lavagem com água destilada.

4.2 Desenvolvimento da caixa (*lab-made*) para controle de luminosidade

Foi construída uma caixa com ambiente de luz controlada, denominada de “*lab-made*”. O material utilizado foi madeira, sendo pintada na cor preta com dimensões 22 cm x 22 cm x 15 cm (largura x comprimento x altura). No seu interior foi fixada uma fita com dois diodos emissores de luz branca (LED) para iluminação do compartimento da amostra. Na parte externa foi feito um orifício de 1,5 cm de diâmetro para alinhamento da câmera e suporte para celular (Figura 9 a e b).

Figura 9: a) Caixa *lab-made* com orifício externo e suporte para celular, b) suporte para amostra e iluminação interna com LED.



Fonte: Acervo do autor

4.3 Preparo das soluções para análise de fósforo total pelo método do molibdanovanadato

As soluções descritas a seguir estão conforme metodologia descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater para análise de fósforo total em água (APHA, 2005).

4.3.1 Solução padrão

A solução padrão estoque de 100 mg L⁻¹ de fósforo: foi pesado exatamente 0,4399g de fosfato de potássio monobásico (KH₂PO₄), previamente seco em estufa em 110° C por 2 horas. Transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL. Esta solução é equivalente a 100 mg L⁻¹ de fósforo.

4.3.2 Preparo de Soluções para o Desenvolvimento da Cor

A- Solução de 5 % de molibdato de amônio: pesou-se 5,0 g de $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$, dissolveu-se em aproximadamente 50 mL de água quente, em seguida a solução foi deixada em repouso por 24 horas. Decorrido o tempo, realizou-se a filtração e diluição com água destilada até a marca de 100 mL e foi estocado num frasco de polietileno.

B- Solução de 0,25 % em metavanadato de amônio: pesou-se 0,250 g de (NH_4VO_3) e dissolveu-se em aproximadamente 50 mL de água quente. A solução foi deixada em repouso até atingir temperatura ambiente. Adicionou-se com HNO_3 concentrado até o volume de 100 mL.

Então a solução contendo a mistura de partes iguais da solução A + B foi denominada como “reagente misto”.

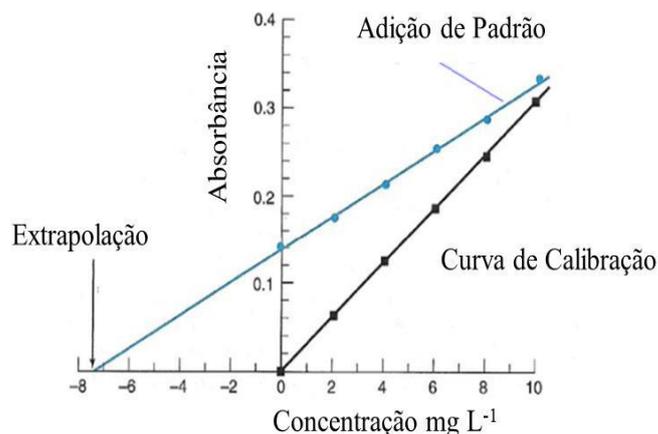
4.3.3 Preparo e digestão das amostras

Todas as amostras foram previamente acidificadas, e levadas para o laboratório. Fez-se necessária a acidificação para preservar a amostra por até 28 dias. Vale ressaltar que em todos os pontos avaliados, foram coletados 3 frascos de amostra para realizar a análise em triplicata.

Alíquotas de 16 mL de amostra foram transferidas para tubos com tampa e posterior adição de 2 mL de solução de persulfato de sódio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. As amostras foram digeridas, em uma autoclave por um período de 45 min a temperatura de $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Após a digestão, as mesmas atingiram a temperatura ambiente para posterior análise.

4.4 Curva analítica pelo método de adição de padrão

A forma mais simples de adição de padrão é através da fortificação da amostra, onde alíquotas do padrão, em concentrações crescentes, são adicionadas a alíquotas da amostra em seguida medidas instrumentais são realizadas na amostra original e nas amostras fortificadas. A partir dos dados obtidos é traçado um gráfico da concentração de padrão adicionado em função do sinal instrumental, considera-se que a amostra original tenha concentração de analito adicionada igual a zero. Para quantificação do analito na amostra original, a reta obtida é extrapolada até tocar o eixo x (quando y é igual a zero), o que matematicamente significa igualar y a zero na equação da reta obtida (Figura 10) e calcular o valor de x (SKOOG, 2006, 2009).

Figura 10: Ilustração de uma curva de adição de padrão

Fonte: Adaptado de SKOOG, 2006.

Para a determinação, foi construída uma curva de adição de padrão nas concentrações conforme descrito na Tabela 1, obtidas a partir de diluições da solução estoque 100 mg L⁻¹ de fósforo em balões volumétricos de 10 mL. O procedimento foi realizado em triplicata e os respectivos volumes do padrão foram adicionados com o auxílio de uma bureta com volume de 10 mL.

Tabela 1: Volumes de amostra de água e de alíquotas de solução padrão de fósforo adicionados aos balões volumétricos de 10 mL com respectivas concentrações.

Balão (volume 10 mL)	Volume da amostra (mL)	Volume adicionado (mL) de solução estoque de fósforo (100 mg L ⁻¹)	Concentração de fósforo adicionado (mg L ⁻¹)
1	5,00	0,1	1,0
2	5,00	0,2	2,0
3	5,00	0,3	3,0
4	5,00	0,4	4,0
5	5,00	0,5	5,0
Branco	5,00	0,00	0

Após a adição da amostra e dos padrões, foi adicionado 0,2 mL do reagente misto e completou-se o volume com água ultra purificada. Em seguida, todos os balões foram deixados em repouso por 20 minutos para posterior leitura utilizando o aplicativo e o espectrofotômetro.

4.5 Avaliações da exatidão com a fortificação das amostras

Para avaliar a exatidão do uso do aplicativo Photometrix, foi realizado o teste de recuperação com nível de concentração do analito de 1 mg L⁻¹, em que a partir da solução

estoque de 100 mg L^{-1} de fósforo, retirou-se uma alíquota de 0,5 mL e transferiu-se para balão volumétrico de 50 mL, conforme descrito na Tabela 2. Em seguida, realizou-se a adição de 2 mL do reagente misto e completou-se o volume com as amostras de água coletadas e os balões foram deixados em repouso por 20 minutos para posterior leitura. Ressalta-se que o mesmo procedimento foi realizado no espectrofotômetro e em triplicata.

Tabela 2: Volume de solução padrão de fósforo adicionados aos balões volumétricos de 50 mL para fortificação das amostras analisadas

Ponto de Coleta*	Volume do balão (mL)	Volume da solução estoque de fósforo (100 mg L^{-1})	Concentração teórica (mg L^{-1})
UC			
RF			
LU			
CBR	50	0,5	1,0
MT			
MBR			

*MBR: Córrego Mutuca, MT: Córrego Mutuca e a aproximadamente 1 km distante do centro da cidade (MT), UC: córrego localizado na UFT, LU: represa que faz margem a entrada principal da UFT, CBR: córrego localizado na região de chácaras próximo a BR 153, RF: represa localizada a aproximadamente 5 km da entrada principal da UFT (Observação: esta legenda segue para as demais tabelas listadas no decorrer do texto)

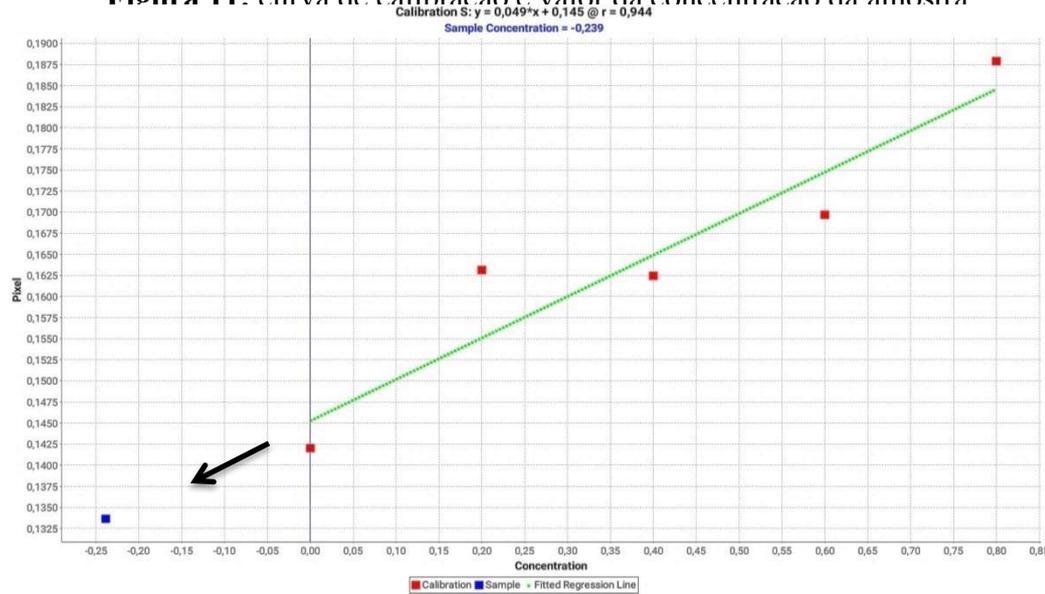
5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 Curva analítica para análise de fósforo utilizando o aplicativo Photometrix.

Para a obtenção das imagens, foi utilizado um celular equipado com câmera fotográfica que possui resolução de 16 Mp. Inicialmente foi avaliada uma faixa ampla de concentrações, devido ao não conhecimento sobre as concentrações de fósforo presentes nas amostras coletadas, de forma a estabelecer a região linear de calibração. Sendo assim trabalhou-se com concentrações de fósforo que variavam entre $0,2 \text{ mg L}^{-1}$; $0,4 \text{ mg L}^{-1}$; $0,6 \text{ mg L}^{-1}$; $0,8 \text{ mg L}^{-1}$; $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 11).

Contudo, os resultados provindos dessa medida não foram satisfatórios, observando-se a perda de linearidade com $R^2 = 0,944$. Outro fator importante foi que a cor amarela proveniente do complexo formado pelo fósforo e o molibdanovanadato (Figura 12) não foi efetiva devido às baixas concentrações analisadas, sendo que este fator pode ter influenciado nas análises via aplicativo.

Figura 11: curva de calibração e valor da concentração da amostra

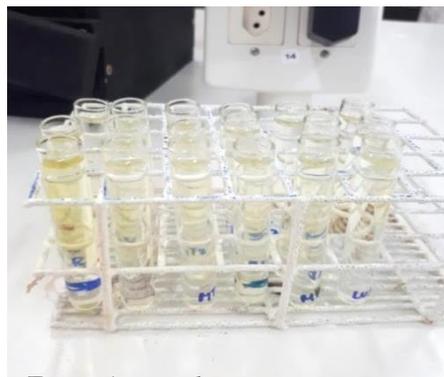


Fonte: Acervo do autor

Com as informações obtidas através da curva de calibração, também foi observado que ao analisar alguns pontos coletados os valores das amostras ficaram abaixo da curva de trabalho (como demonstrado na Figura 11 pela seta indicando o ponto e o valor negativo), devido a esse fato, foi necessário avaliar uma nova faixa linear satisfatória.

Uma possível explicação para a perda de linearidade pode ser evidenciada pelas baixas concentrações do analito, não apresentando uma cor muito intensa nas amostras, que faz com que o aplicativo e o espectrofotômetro não interprete de forma efetiva, além de outras variáveis como a interferência da luz externa que possivelmente poderia ter agido sobre a mesma, causando desvio nos valores apresentados. Para solucionar a possível interferência da luz externa, foi colocado na caixa *lab made* um fundo branco e optou-se por deixar apenas duas luzes das lâmpadas de *led* acessas ao realizar as análises.

Figura 12: Amostras preparadas para leitura



Fonte: Acervo do autor

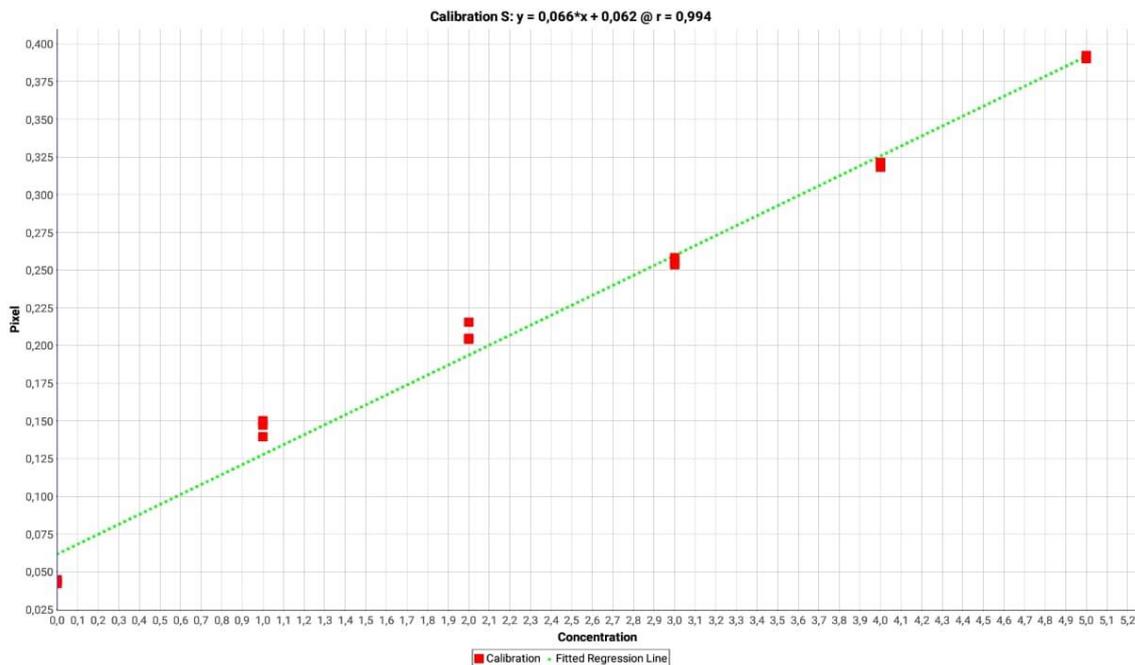
Devido a esses fatores, se fez necessário a realização do procedimento de adição de padrão para obter os resultados da concentração das amostras, em que esta avaliação é abordada nos próximos tópicos.

5.2 Resultados da concentração das amostras a partir do aplicativo Photometrix e no espectrofotômetro com adição de padrão

Como discutido anteriormente, devido ao fato do não conhecimento da concentração de fósforo nas amostras, foi necessário realizar o método de adição de padrão para determinar a concentração devido à perda de linearidade. O método de adição de padrão é comumente empregado quando é difícil reproduzir uma cópia da matriz da amostra. Assim, geralmente na amostra é adicionado uma quantidade conhecida de uma solução padrão contendo o analito, no caso do presente estudo, a solução estoque de fósforo (SKOOG, 2006, 2009).

Com a utilização do espectrofotômetro e do Photometrix, a partir dos valores das concentrações descritas na Tabela 1, foram construídas curvas analíticas, que apresentaram linearidade descritas nas Tabelas 3 e 4, para as análises realizadas no espectrofotômetro e no Photometrix, respectivamente. A Figura 13 ilustra como a resposta é fornecida pelo aplicativo com a curva de calibração e as devidas legendas.

Figura 13: Imagem gerada pelo Photometrix



Fonte: Acervo do autor

Tabela 3: Concentração média das amostras pelo método de adição de padrão, coeficiente de correlação, desvio padrão, coeficiente de variação e incerteza analítica das medidas no espectrofotômetro.

Ponto de Coleta	R ²	Média [mg L ⁻¹]*	Desvpad**	CV (%)***
UC	0,9816	0,20	5,80.10 ⁻³	2,90
RF	0,9931	0,17	1,00.10 ⁻²	5,88
LU	0,9991	0,19	1,00.10 ⁻²	5,26
CBR	0,9924	0,23	1,53.10 ⁻²	6,65
MT	0,9910	0,16	1,00.10 ⁻²	6,25
MBR	0,9894	0,13	5,80.10 ⁻³	4,46

Tabela 4: Concentração média das amostras pelo método de adição de padrão, coeficiente de correlação, desvio padrão, coeficiente de variação e incerteza analítica das medidas no Photometrix.

Ponto de Coleta	R ²	Média [mg L ⁻¹]*	Desvpad**	CV (%)***
UC	0,970	0,15	5,80.10 ⁻³	3,87
RF	0,996	0,12	1,00.10 ⁻²	8,33
LU	0,995	0,11	1,00.10 ⁻²	9,09
CBR	0,994	0,92	2,00.10 ⁻²	2,17
MT	0,997	0,11	5,80.10 ⁻³	5,27
MBR	0,993	0,13	5,80.10 ⁻³	4,46

* média da medida em triplicata das amostras coletadas

** desvio padrão: obtido pela raiz quadrada da média aritmética dos quadrados dos desvios (esses tomados a partir da média aritmética).

*** coeficiente de variação

Com os resultados obtidos pelo espectrofotômetro, as amostras UC e MBR apresentaram R² inferior a 0,99 e com o Photometrix, foi observado este desvio de linearidade apenas para a amostra denomina UC. Ao comparar as medidas das concentrações para ambos

os métodos, percebe-se que as mesmas estão próximas para as amostras analisadas. Também foi observado que o coeficiente de variação (CV), que é expresso pela divisão do desvio padrão pela média dos resultados (dado em percentual), usado para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios de uma mesma amostra ou padrões em condições definidas, estiveram faixas entre 2,9 % a 6,65 % e 2,17 a 8,33 % para as análises realizadas no espectrofotômetro e Photometrix, respectivamente, demonstrando uma baixa dispersão entre os resultados.

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, classifica as águas como doces salinas e salobras.

A resolução dispõe que os valores máximos admissíveis dos parâmetros relativos às formas químicas de nitrogênio e fósforo, poderão ser alterados em decorrência de condições naturais, ou quando estudos ambientais específicos, que considerem também a poluição difusa, comprovem que esses novos limites não acarretarão prejuízos para os usos previstos no enquadramento do corpo de água (CONAMA, 2005).

Para as águas Doces de Classe II, esta resolução descreve que o valor máximo de fósforo total em ambientes lênticos é de 0,030 mg L⁻¹. Já para fósforo total ambiente intermediário, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lêntico é de 0,050 mg L⁻¹ (CONAMA, 2005).

Ao observar os valores obtidos nos pontos avaliados e fazendo referência a esta resolução, que considera enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces serão consideradas classe 2, tem-se que os pontos avaliados tiveram valores de fósforo total entre 0,13 mg L⁻¹ a 0,23 mg L⁻¹ e 0,11 mg L⁻¹ a 0,92 mg L⁻¹ para as análises realizadas no espectrofotômetro e o Photometrix, respectivamente, estando acima do limite estabelecidos em ambientes lênticos, que é de 0,030 mg L⁻¹.

Tendo em vista os transtornos causados pela presença de fósforo em águas superficiais, que pode ocasionar o fenômeno de eutrofização, trazendo várias consequências, como o excessivo crescimento de plantas aquáticas e alteração no padrão de oxigenação da água, é possível inferir que nos locais avaliados pode existir alguma fonte de contaminação, como por exemplo, nos pontos denominados CBR e RF, onde existem pequenos sítios nas regiões circunvizinhas, que porventura podem lançar esgoto doméstico sem o prévio tratamento.

Os pontos denominados MT e MBR estão localizados no centro da cidade de Gurupi, em que foram observados resíduos sólidos jogados no local e mau cheiro. Para os pontos

avaliados nas dependências da UFT, é possível destacar que na Lagoa da UFT (LU), em época de seca há a floração e aparecimento de algas em maior quantidade, o que pode evidenciar o possível excesso de nutrientes.

Estudo semelhante para a avaliação da concentração de fósforo em águas superficiais com a utilização do Photometrix foi desenvolvido por Parckert *et al.* (2017) que analisou que flúor e fósforo em amostras de águas tratadas e em Santa Cruz do Sul – RS. Os autores utilizaram o aplicativo e método convencional (espectrofotômetro) e realizaram a comparação dos resultados obtidos. As curvas analíticas dos procedimentos realizados pelo método convencional e utilizando o aplicativo não foram apresentadas diferenças significativas quando comparadas aos valores obtidos pela metodologia de referência. O método proposto utilizou o mesmo procedimento analítico que o método de referência e o PhotoMetrix não representou uma redução significativa na sobreposição de reagentes e materiais. Os autores também concluíram que houve um ganho no tempo de análise e mobilidade, comprovando a eficiência desta nova ferramenta de análise.

Com relação a outros parâmetros de qualidade de água, Plácido (2017), analisou amônia em águas naturais com medidas realizadas pelo uso de imagens digitais, a partir do aplicativo Photometrix em um ambiente de luz controlada em amostras retiradas do Lago Paranoá - DF, comparando com um espectrofotômetro e um fotômetro de LED. A autora obteve faixa de concentração linear para a identificação de amônia e concluiu que o método tem exatidão frente a métodos de referência a partir do uso de imagens digitais, utilizando-se de um espectrofotômetro comercial, fotômetro e o Photometrix.

Silva *et al.* investigaram a viabilidade do uso do PhotoMetrix como ferramenta de detecção para determinação de íons Lítio em meio aquoso em comparação com um fotômetro de chama, em que o celular utilizado no estudo foi adaptado e posicionado no fotômetro na posição e ângulo de incidência de luz para garantir a reprodutibilidade das imagens coletadas. Foram obtidos resultados promissores por meio do tratamento de imagens digitais para calibração univariada na determinação de Lítio em solução aquosa, com valores de R^2 de 0,996. Os autores reportaram a necessidade da avaliação de outros parâmetros de validação, para alcançarem os objetivos futuros do trabalho de quantificar o teor de Lítio em medicamento ansiolíticos.

O presente trabalho corrobora com estas aplicações, pois demonstra a aplicabilidade do uso do aplicativo em comparação com a metodologia clássica para análise de fósforo total em água na região do Gurupi - TO.

5.3 Resultados da concentração das amostras a partir do aplicativo Photometrix e no espectrofotômetro com teste de recuperação

Para avaliar a exatidão da utilização do Photometrix, foi realizado um teste de recuperação com nível de concentração de fósforo em 1 mg L⁻¹. Concomitante, as mesmas medidas foram realizadas com o espectrofotômetro. Ressalta-se que este procedimento foi realizado em triplicata e utilizou-se a média para o cálculo. A recuperação foi calculada a partir da equação 5.

$$\text{Equação 5: } \% \text{ rec} = \frac{\text{conc.da amostra fortificada} - \text{conc.da amostras}}{\text{conc.esperada relacionada a fortificação}} \times 100\%$$

Os resultados obtidos para o teste de recuperação com a utilização do espectrofotômetro e do Photometrix são apresentados nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5: Teste de recuperação das medidas no espectrofotômetro.

Ponto de Coleta	Amostras Fortificadas (mg L ⁻¹)	Concentração média (mg L ⁻¹)	Valor esperado (mg L ⁻¹)	% Recuperação
UC	1,22	0,20	1,0	102,0
RF	1,06	0,17		89,0
LU	1,19	0,19		100,0
CBR	1,25	0,23		102,0
MT	1,19	0,16		103,0
MBR	1,11	0,13		98,0

Pelos resultados obtidos, observa-se que as recuperações para a determinação de fósforo com a utilização do espectrofotômetro (Tabela 5) variaram de 89,0 % e 103,0 %, ou seja, apresentou boa concordância e proximidade da medida experimental com um nível de referência ou valor conhecido de padrão adicionado (1 mg L⁻¹), corroborando com a metodologia clássica para determinação de fósforo em águas.

Tabela 6: Teste de recuperação das medidas com a utilização do Photometrix

Ponto de Coleta	Amostras Fortificadas (mg L ⁻¹)	Concentração média (mg L ⁻¹)	Valor esperado (mg L ⁻¹)	% Recuperação
UC	1,16	0,15		101,0
RF	1,11	0,12		99,0
LU	1,21	0,11		110,0
CBR	1,24	0,92	1,0	32,0
MT	1,16	0,11		105,0
MBR	1,37	0,13		124,0

As recuperações para a determinação de fósforo com a utilização das imagens obtidas pelo Photometrix (Tabela 6) variaram de 32,0 % a 124,0 % demonstrando uma grande variação. Observa-se que o ponto denominado CBR, teve o valor de recuperação em 32,0 %, muito inferior quando comparado ao obtido pelo espectrofotômetro. Tal fato pode ser atribuído a erros durante a realização do preparo da amostra e na diluição, prejudicando a avaliação neste ponto.

Analogamente as comparações acima descritas, observa-se que o percentual de recuperação do ponto MBR se destacou por apresentar um valor muito acima do esperado, com 124,0 %. A explicação para esta variação também está relacionada os erros inerentes ao analista nas etapas de preparo de amostra ou possíveis contaminações dos balões volumétricos utilizados.

5.4 Teste estatístico para a comparação entre as metodologias

Tendo em vista os resultados obtidos com o Photometrix para fins de comparação com o método clássico, fez necessário certificar a validade dos resultados com a aplicação do teste F, que é utilizado quando se está desenvolvendo um novo método analítico ou adaptando um método já existente. O valor de F é calculado pela equação 6:

$$\text{Equação 6: } F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

Em que S representa a variância e $S_1^2 > S_2^2$, ou seja, o valor de F sempre será maior que 1.

O valor de F calculado é comparado com o valor crítico de F. Se $F < F_{\text{crítico}}$, as variâncias são estatisticamente iguais, ou seja, ambos os métodos têm a mesma precisão. Se $F > F_{\text{crítico}}$, as precisões são diferentes, dentro do nível de confiança do teste.

A tabela 7 traz as variâncias médias obtidas para as análises realizadas com o espectrofotômetro e o Photometrix.

Tabela 7: Valores da variância média para as metodologias avaliadas

Método	Variância média (S)	Grau de Liberdade (n-1)	F (calculado)	F _{crítico} (95 % de confiança)
Espectrofotômetro	$9,20 \cdot 10^{-5}$	5	2,07	5,05
Photometrix	$6,40 \cdot 10^{-5}$			

A partir dos dados evidenciados na Tabela 7, $F < F_{\text{crítico}}$, portanto, os dois métodos são estatisticamente iguais ao nível de 95 % de confiança, ou seja, os desvios aleatórios encontrados para as medidas com o smartphone e com o espectrofotômetro são estatisticamente semelhantes.

6 CONCLUSÃO

Os valores obtidos neste trabalho demonstram que a metodologia estudada permitiu a quantificação de fósforo total em águas superficiais por meio de medidas colorimétricas, sem a necessidade de instrumentos sofisticados e de alto custo.

Com a construção de um ambiente de luz controlada (caixa de *lab-made*) foi possível eliminar os efeitos causados pela variação de luz ambiente sobre as amostras durante as análises, sendo assim, esta determinação pôde ser feita de maneira eficiente, com valores aceitáveis, quando comparado com a técnica de referência. Com a realização do teste F, conclui-se que, ao nível de 95 % de confiança, a metodologia para a determinação de fósforo em águas superficiais com a utilização da metodologia clássica e o Photometrix não são estatisticamente diferentes entre si.

Adaptações no sistema podem ser feitas a fim de aumentar a sensibilidade do método para o monitoramento da quantidade de fósforo em águas superficiais, como a utilização de recipientes padronizados para a obtenção das imagens das amostras, assim como o ajuste da luminosidade e uma possível padronização da resolução da câmera do celular utilizado.

A estratégia pode ser uma alternativa para complementar as fontes de metodologias clássicas já utilizadas, representando uma nova perspectiva para a verificação preliminar de concentrações significativas de fósforo em águas superficiais, efluentes industriais, esgotos sanitários, entre outros.

Vale ainda lembrar que os valores obtidos com o Photometrix e o espectrofotômetro foram próximos, e que puderam ser controlados e analisados de forma sucinta, apresentando resultados satisfatórios, para esse tipo de análise colorimétrica.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), Brasília, 2011.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard methods for the examination of water and wastewater, 21 th ed. Washington, 2005.

BRO, R.; Multivariate calibration: What is in chemometrics for the analytical chemistry **Analytica Chimica Acta**, v. 500, n. 1-2, p. 185-194, 2003.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n 430, 13 de maio de 2005. **Diário Oficial da União**, v. 92, p. 89, 2011.

DAMASCENO, D.; TOLEDO, T. G.; GODINHO, M. S.; SILVA, C. P.; OLIVEIRA, S. B.; OLIVEIRA, A. E. Análise multivariada de imagens na química: Um experimento para determinação do pH de águas potáveis. **Química Nova**, v. 38, n. 6, p. 836–841, 2015.

FERREIRA M.M.C.; ANTUNES A.M.; MELGO, M.S.; VOLPE P.L.O.; Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v.22, p.724–731, 1999.

GALO, A. L.; COLOMBO, M. F.; Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa. **Química Nova**, Vol. 32, No. 2, 488-492, 2009.

JÚNIOR, J. M.; BERTOL, I.; BARBOSA, F. T.; OSELAME, G. S. Erosão hídrica influenciada por uma aplicação de dejetos líquidos de suínos no solo cultivado em semeadura direta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 5, p. 1601–1611, 2014.

KLEIN, C.; AGNE, S. A. A. Fósforo: De Nutriente á poluente! **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, n. 8, p. 1713–1721, 2013.

LINDGREN, F.; GERALDI, P. Multivariate spectrometric image analysis An illustrative study with two constructed examples of metal ions in solution. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v.14, p.397–412, 1992.

MACEDO, C. F.; SIPAÚBA- TAVARARES, L. H. Eutrofização e qualidade da água na piscicultura: Consequências e Recomendações. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 36, n. 2, p. 149–163, 2010.

MASSART, L.; VANDEGINSTE, B.G.M.; BUYDENS, L.M.C.; JONG, S.; LEWI P.J.; J.Smeyers-Verbeke. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics. Part A.Elsevier **Science B.V.** Amsterdam, 1997.

NECKEL, V. E. P.; ZAMBÃO, P. H.; PESCADOR, A. Ajuste linear simples para curva de calibração do fósforo e nitrogênio. **Revista Eletônica Alto do Vale Itajaí**, v. 2 p. 9 2013.

NETO, G. F. S.; FONSECA, A. Classificação de águas minerais baseada em imagens digitais obtidas por smartphones. **Quím. Nova**, v. 39, n. 7, p. 876–881, 2016.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 ANOS DE QUIMIOMETRIA NO BRASIL. **Química Nova**, Vol. 29, No. 6, p. 1401-1406, 2006.

OLIVEIRA, P.A.C.; Medidas colorimétricas com smartphones para identificação de amostras de cocaína e quantificação de alguns adulterantes. 2017, Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília-DF, 69 p.

PARCKET, A. B.; TISCHER, B.; FILODA, P. F.; HELFER, G. A; COSTA, A.B. Photometrix: Nova ferramenta para análise de flúor e fósforo em amostras de água através de um smartphone. In: IX Seminário de iniciação científica. 2017, Santa Cruz do Sul - RS. Anais... Rio Grande do Sul. p. 1-2.

PLÁCIDO, K. M. Avaliação do uso de imagens digitais obtidas por smartphones para determinação de amônia total em águas. Monografia (Graduação em Química), Universidade de Brasília-DF, 35 p.

PRATT W.K.; Digital image processing. **Jonh Willey & Sons, INC.**: New York, 2001

QUEVEDO, C. M. G. DE; PAGANINI, W. D. S. Impactos das atividades humanas sobre a dinâmica do fósforo no meio ambiente e seus reflexos na saúde pública. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 16, p. 3539–3539, 2011.

SILVA, J. R.; Avaliação do uso do photometrix como ferramenta de detecção em medida espectrofotométrica de lítio em solução aquosa, 2018, In: III CONAPES, Campina Grande, Anais... Paraíba-PB p. 1-4.

SOUZA A.M.; POPPI R.J.; Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**. 35, 223–229, 2012.

SKOOG D.A.; WEST D.M.; HOLLER F.J.; CROUCH S.R.; . Fundamentos de Química Analítica. Editora Thomson, tradução da 8ª ed., 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.