



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**MONITORAMENTO DE RIOS URBANOS UTILIZANDO ENSAIOS DE BAIXO
CUSTO**

GIOVANNA JULIANA GHELLERE

Foz do Iguaçu
2023



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

MONITORAMENTO DE RIOS URBANOS UTILIZANDO ENSAIOS DE BAIXO CUSTO

GIOVANNA JULIANA GHELLERE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a. Marcela Boroski

Coorientadora: Prof^a Me. Silvia Sônia da Silva

Foz do Iguaçu
2023

GIOVANNA JULIANA GHELLERE

MONITORAMENTO DE RIOS URBANOS UTILIZANDO ENSAIOS DE BAIXO CUSTO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof. Dr^a. Marcela Boroski
ILAVCN - UNILA

Profa Dra. Andreia Cristina Furtado
ILATIT - UNILA

Prof. Dr. Jiam Pires Frigo
ILATIT - UNILA

Foz do Iguaçu, 25 de maio de 2023.

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo da autora: Giovanna Juliana Ghellere

Curso: Engenharia Química.

	Tipo de Documento
(X) graduação	(.....) artigo
(.....) especialização	(X) trabalho de conclusão de curso
(.....) mestrado	(.....) monografia
(.....) doutorado	(.....) dissertação
	(.....) tese
	(.....) CD/DVD – obras audiovisuais
	(.....)

Título do trabalho acadêmico: MONITORAMENTO DE RIOS URBANOS UTILIZANDO KITS DE BAIXO CUSTO.

Nome da orientadora: Marcela Boroski

Data da Defesa: ____ / ____ / ____

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, ____ de _____ de _____.

Assinatura do Responsável

Aos meus pais, Lourdes e Celso.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus pais, Lourdes e Celso, e aos meus irmãos, Christian e Juliano por todo o esforço, tempo, dinheiro e todas as renúncias que foram necessárias para me proporcionar uma boa educação, e por apoiarem minhas decisões de vida. Ao meu namorado Gabriel, pelo apoio incondicional e pela parceria de vida, vamos juntos colher os frutos do nosso esforço. Obrigada, família, por acreditarem na minha capacidade nos momentos em que eu não acreditei.

À minha dupla da faculdade, Mateus, que levo para a vida como um grande amigo, por todos os trabalhos e dificuldades que passamos juntos. À minha amiga Daniela, pelo companheirismo dividindo dias difíceis no laboratório.

Aos meus amigos de vida, Bruna, Renata, Larissa, Monike, Manuele e Vinicius, por nossos momentos planejando nossa vida universitária e por nos mantermos presentes uns aos outros mesmo após o diploma.

À professora Marcela, pelos dois anos de orientação na Iniciação Científica, pelos ensinamentos, correções e conselhos que levarei para a vida. À Sílvia, por compartilhar experiências no laboratório, orientar meu trabalho e dividir a aventura das análises nos rios.

À UNILA por toda a experiência que é ser unileiro e por proporcionar uma imersão do universo acadêmico. E a todos que contribuíram de alguma forma com minha formação profissional, meu muito obrigada.

RESUMO

Uma das formas de mensurar os impactos do desenvolvimento das cidades é o monitoramento da qualidade da água dos rios urbanos. Através dessas análises, é possível identificar as formas e os causadores da poluição dos rios. A qualidade da água de rios urbanos é um fator importante de saúde pública, já que são eles que costumam abastecer as cidades. Este trabalho buscou realizar o monitoramento de nove rios urbanos no município de Foz do Iguaçu/PR, por meio de ensaios de baixo custo desenvolvidos a partir da miniaturização e adaptação de metodologias clássicas e do uso do aplicativo de *smartphone* AQUA. Este aplicativo utiliza de imagens digitais de analitos de concentrações conhecidas para gerar uma equação da reta, a qual por extrapolação pode-se aplicar a análise de amostras reais. Foram utilizadas metodologias de colorimetria para avaliação da concentração de íons nitrito (NO_2^-), íons amônia (NH_4^+), ferro (Fe^{+3}) e íons ortofosfato (PO_4^{-3}), utilizando o aplicativo AQUA. As metodologias foram submetidas a validação analítica, estudando-se os parâmetros de limite de detecção, limite de quantificação, repetibilidade e precisão intermediária. Ao avaliar os parâmetros de validação das adaptações, ficou perceptível que no caso do ortofosfato e da amônia, os valores de limite de quantificação ficaram acima do limite estabelecido pela CONAMA n.357 (classe 3), portanto, os íons podem somente ser detectados, e não quantificados. No caso do espectrofotômetro UV-VIS, todas as análises apresentaram baixos limites de quantificação e puderam ser quantificadas abaixo dos limites da legislação. As análises *in loco* da qualidade dos rios urbanos utilizando o aplicativo AQUA foram comparadas com as metodologias espectrofotométricas clássicas. Adicionalmente realizaram-se análises utilizando sonda multiparamétrica e por cromatografia de íons (HPIC). Comparando os dados obtidos no monitoramento ambiental, foi possível avaliar por meio de uma classificação, quais rios urbanos são os mais poluídos e por quais analitos se deve essa maior concentração. A aplicação dos ensaios de baixo custo e do aplicativo AQUA apresenta como vantagens a possibilidade de realizar um monitoramento trabalhando diretamente no local da coleta das amostras, e ainda, sendo a miniaturização dos ensaios de baixo custo, uma alternativa flexível aos equipamentos convencionais, que podem ser pouco acessíveis em espaços fora dos ambientes de pesquisa nas universidades.

Palavras-chave: monitoramento; ensaio; baixo custo; colorimetria; rios urbanos; tecnologias aplicadas ao monitoramento ambiental.

RESUMEN

Una de las formas de medir los impactos del desarrollo de las ciudades es monitorear la calidad del agua de los ríos urbanos. A través de estos análisis, es posible identificar las formas y las causas de la contaminación de los ríos. La calidad del agua de los ríos urbanos es un factor importante para la salud pública, ya que suelen abastecer a las ciudades. Este estudio tuvo como objetivo monitorear nueve ríos urbanos en el municipio de Foz do Iguaçu, Brasil, mediante ensayos de bajo costo desarrollados a partir de la miniaturización y adaptación de metodologías clásicas, y utilizando la aplicación de smartphone AQUA. Esta aplicación utiliza imágenes digitales de analitos con concentraciones conocidas para generar una ecuación lineal, que puede extrapolarse para analizar muestras reales. Se utilizaron metodologías colorimétricas para evaluar la concentración de iones nitrito (NO_2^-), iones amonio (NH_4^+), hierro (Fe^{+3}) e iones ortofosfato (PO_4^{-3}), utilizando la aplicación AQUA. Las metodologías se sometieron a validación analítica, estudiando parámetros como límite de detección, límite de cuantificación, repetibilidad y precisión intermedia. Al evaluar los parámetros de validación de las adaptaciones, se notó que en el caso del ortofosfato y el amonio, los límites de cuantificación estaban por encima del límite establecido por CONAMA n.357 (Clase 3), lo que significa que los iones solo pueden detectarse, no cuantificarse. En el caso del espectrofotómetro UV-VIS, todos los análisis mostraron límites de cuantificación bajos y pudieron cuantificarse por debajo de los límites de la legislación. Se compararon los análisis in situ de la calidad de los ríos urbanos utilizando la aplicación AQUA con metodologías espectrofotométricas clásicas. Además, se realizaron análisis utilizando una sonda multiparamétrica y cromatografía de iones (HPIC). Al comparar los datos obtenidos del monitoreo ambiental, fue posible evaluar, mediante clasificación, cuáles ríos urbanos están más contaminados y qué analitos contribuyen a esta mayor concentración. La aplicación de ensayos de bajo costo y la aplicación AQUA ofrecen ventajas como la posibilidad de realizar un monitoreo en el lugar de recolección de muestras. Además, la miniaturización de los ensayos de bajo costo proporciona una alternativa flexible a los equipos convencionales, que pueden ser menos accesibles fuera de los entornos de investigación en las universidades.

Palabras clave: monitoreo; ensayo; bajo costo; colorimetría; ríos urbanos; tecnologías aplicadas al monitoreo ambiental.

ABSTRACT

One way to measure the impacts of urban development is by monitoring the water quality of urban rivers. Through these analyses, it is possible to identify the sources and causes of river pollution. The water quality of urban rivers is an important factor in public health, as they are often the water sources for cities. This study aimed to monitor nine urban rivers in the municipality of Foz do Iguaçu, Brazil, using low-cost assays developed through the miniaturization and adaptation of classical methodologies, along with the use of the smartphone application AQUA. This application utilizes digital images of analytes with known concentrations to generate a linear equation, which can be extrapolated to analyze real samples. Colorimetric methodologies were used to evaluate the concentration of nitrite ions (NO_2^-), ammonia ions (NH_4^+), iron (Fe^{+3}), and orthophosphate ions (PO_4^{-3}), using the AQUA application. The methodologies underwent analytical validation, studying parameters such as detection limit, quantification limit, repeatability, and intermediate precision. When evaluating the validation parameters of the adaptations, it was noticeable that in the case of orthophosphate and ammonia, the quantification limits were above the limit established by CONAMA n.357 (Class 3), meaning that the ions can only be detected, not quantified. In the case of the UV-VIS spectrophotometer, all analyses showed low quantification limits and could be quantified below the limits of legislation. In-situ analyses of the urban river quality using the AQUA application were compared with classical spectrophotometric methodologies. Additionally, analyses were performed using a multiparametric probe and ion chromatography (HPIC). By comparing the data obtained from environmental monitoring, it was possible to evaluate, through classification, which urban rivers are the most polluted and which analytes contribute to this higher concentration. The application of low-cost assays and the AQUA application offer advantages such as the possibility of conducting on-site monitoring at the sample collection location. Furthermore, the miniaturization of low-cost assays provides a flexible alternative to conventional equipment, which may be less accessible outside research environments in universities.

Keywords: monitoring; assay; low cost; colorimetry; urban rivers; environmental monitoring technologies.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Caixa desenvolvida para captura de imagens	28
Figura 2 – Uso da caixa para registros de imagens <i>in loco</i>	28
Figura 3 – Etapas para a construção da curva analítica no aplicativo AQUA	29
Figura 4 – Etapas para a leitura de uma análise no aplicativo AQUA	30
Figura 5 – Tubo da amostra na caixa desenvolvida para captura de imagens	31
Figura 6 – Visor do aplicativo no momento da análise	32
Figura 7 – Etapas para exportação dos resultados	33
Figura 8 – Exportação de um resultado	33
Figura 9 – Curvas analíticas para amônia utilizando o aplicativo AQUA (a) e o espectrofotômetro (b).	37
Figura 10 – Curvas analíticas para nitrito utilizando o aplicativo AQUA (a) e o espectrofotômetro (b).	38
Figura 11 – Curvas analíticas para ferro utilizando o aplicativo AQUA (a) e o espectrofotômetro (b).	39
Figura 12 – Curvas analíticas para ortofosfato utilizando o aplicativo AQUA (a) e o espectrofotômetro (b).	40
Figura 13 – Colorações obtidas para as curvas analíticas correspondentes às análises de a) nitrito; b) ortofosfato; c) amônia; d) ferro.	42
Figura 14 – Curva analítica do nitrito para uso <i>in loco</i> utilizando o aplicativo AQUA	43
Figura 15 – Curva analítica do ortofosfato para uso <i>in loco</i> utilizando o aplicativo AQUA	43
Figura 16 – Curva analítica da amônia para uso <i>in loco</i> utilizando o aplicativo AQUA	44
Figura 17 – Curva analítica do ferro para uso <i>in loco</i> utilizando o aplicativo AQUA	44
Figura 18 – Análise <i>in loco</i> de amostra de rio urbano	48
Figura 19 – Georreferenciamento do monitoramento no município de Foz do Iguaçu/PR.	49

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Reagentes para a construção da curva analítica de ortofosfato	24
Quadro 2 – Reagentes para a construção de curva analítica de amônia	25
Quadro 3 – Reagentes para a construção de curva analítica do ferro	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Validação das metodologias colorimétricas empregadas no monitoramento de rios urbanos.	36
Tabela 2 – Resultados da qualidade da água em rios urbanos no município de Foz do Iguaçu/PR	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
ONU	Organização das Nações Unidas
ODS	Objetivos do Desenvolvimento Sustentável
HPIC	<i>High pressure ion chromatography</i>
CAS	Número <i>Chemical Abstracts Service</i>
P.A.	Para Análise (alto grau de pureza)
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
CV	Coefficiente de Variação
R ²	Coefficiente de Determinação
pH	Potencial Hidrogeniônico
OD	Oxigênio Dissolvido
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
ORP	Potencial de Oxirredução

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	3
AGRADECIMENTOS	6
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	11
LISTA DE QUADROS	12
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	13
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 JUSTIFICATIVA	18
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
5 METODOLOGIA	22
5.1 ANÁLISES QUÍMICAS	22
5.1.1 Nitrito	22
5.1.2 Ortofosfato	23
5.1.4 Amônia	24
5.1.5 Ferro	25
5.2 VALIDAÇÃO DAS METODOLOGIAS	26
5.3 AQUA	27
5.4 CAPTURA DE IMAGENS E TUBOS	27
5.4.1 Caixa para captura de imagens	27
5.4.2 Curva analítica	29
5.4.3 Aplicação nas amostras reais	30
5.4.4 Tratamento dos resultados	32
5.5 GEORREFERENCIAMENTO	33
5.6 MONITORAMENTO DE RIOS URBANOS	34
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
6.1 DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA	36
6.2 MONITORAMENTO DE RIOS URBANOS	42
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das cidades trouxe impactos ambientais que podem ser mensurados de formas distintas, uma delas é pela análise da qualidade da água dos rios urbanos (MARQUES *et al.*, 2017). Com o aumento populacional, da industrialização e marginalização de comunidades, a qualidade dos rios é imediatamente afetada e é através de seus indicativos que se pode estimar a causa e a consequência da poluição. Em geral, mananciais de maior porte e que abastecem a cidade são monitorados devido a sua importância, e os rios urbanos acabam sendo esquecidos e consumidos pela cidade.

A contaminação de rios urbanos se deve principalmente pelo escoamento de esgoto doméstico e efluentes industriais, que podem causar diversas doenças, e por isso, a qualidade da água dos rios é também relevante para a saúde pública (PIRES, *et al.*, 2015). Assim, surgiu a necessidade de analisar rios urbanos de forma independente e empregando análises de baixo custo, para que seu monitoramento seja acessível.

Desta forma, uma das maneiras mais efetivas e convenientes de analisar estas águas é através das técnicas colorimétricas. Para simplificar o processo de análise e diminuir os custos operacionais, foram adaptadas técnicas em um projeto de Iniciação Científica sob título “Validação de metodologias de baixo custo para monitoramento ambiental de rios”, para a construção de ensaios de baixo custo, em que as análises acontecem em campo, por meio de adequações e uso de aplicativo de celular.

A importância desse estudo pode ser viabilizada quando observam-se os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS), desenvolvidos pela Organização das Nações Unidas (ONU), relacionados à água. O primeiro deles é a ODS 2, que tem como foco “erradicar a fome, alcançar a segurança alimentar, melhorar a nutrição e promover a agricultura sustentável” (ONU, 2015), diretamente ligado à qualidade d’água de rios urbanos que abastecem as casas e sofrem influência da agricultura local. A ODS 3, trata da saúde e bem-estar, que devem ser garantidos para todos, incluindo a redução de mortes por poluição de solo e água. Com tema de água potável e saneamento, a ODS 6 visa garantir a gestão e proteção d’água e

melhorar sua qualidade, minimizando a porcentagem de águas residuais não tratadas. De maneira geral, também apresentam-se como consequência da importância do estudo de rios urbanos, as ODS 11 e 15, tratando de cidades/comunidades sustentáveis, e, vida terrestre, respectivamente.

A partir disso, propõe-se a aplicação dos ensaios de baixo custo em rios urbanos no município de Foz do Iguaçu/PR para avaliar a qualidade da água por meio dos parâmetros de íons nitrito (NO_2^-), íons amônia (NH_4^+), ferro (Fe^{+3}) e íons ortofosfato (PO_4^{-3}), utilizando o aplicativo de *smartphone* AQUA, que possibilita análises colorimétricas através de registros digitais de imagens e georreferenciamento.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar a qualidade da água de rios urbanos em Foz do Iguaçu/PR utilizando ensaios colorimétricos de baixo custo e de fácil manuseio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diminuir os custos operacionais do monitoramento de rios urbanos;
- Miniaturizar ensaios de baixo custo a partir de metodologias consolidadas;
- Simplificar o processo de análise de uma amostra de água de rio;
- Propor uma alternativa do uso de equipamentos espectrofotométricos para análises de nitrito, amônia, ferro e ortofosfato em água;
- Realizar ensaios de nitrito, amônia, ferro e ortofosfato *in loco* (na margem dos rios) utilizando um aplicativo de *smartphone*;
- Comparar os resultados obtidos pelo monitoramento com o HPIC e com a sonda multiparâmetros.

3 JUSTIFICATIVA

Os rios e mananciais têm grande responsabilidade na história da humanidade. A presença de um manancial era símbolo de fertilidade ao solo, irrigação às plantações, locomoção, pesca e abundância. Vilarejos, cidades e impérios foram construídos às margens de mananciais, e por consequência, a área industrial de grande parte das cidades também passou a ser vinculada a presença de um curso d'água (ZANUSO, 2002, *apud* CORAZZA, 2008).

No atual momento, as margens de rios e corpos d'água são ocupadas por uma população marginalizada, sem acesso a saneamento básico, e ainda, estes mananciais compõem grandes centros urbanos e industriais, sujeitos a poluição ambiental e contaminação por efluentes, rejeitos e despejo de lixo. A água é de extrema importância para manutenção da qualidade de vida e do meio ambiente, dessa forma, sua relevância para o meio urbano, para a saúde pública e para o desenvolvimento industrial e tecnológico. No município de Foz do Iguaçu/PR, é notória a influência da agricultura próxima às nascentes e do despejo de efluentes domésticos no perímetro urbano para a qualidade da água dos rios urbanos.

Para garantir que a qualidade da água seja preservada, é necessário realizar um monitoramento, operando uma série de análises para identificar possíveis contaminações do manancial. Usualmente as análises ocorrem em um laboratório, utilizando protocolos que demandam grandes volumes de reagentes e equipamentos espectrofotométricos. O uso de grandes volumes de reagente implica na geração de resíduos de laboratório, os quais são de difícil tratamento final.

Monitorar as condições de um rio ou manancial é imprescindível ao trabalho do engenheiro químico, principalmente quando o corpo d'água é receptor de efluente industrial ou esgoto tratado. A engenharia química trás consigo uma responsabilidade ambiental da qual o profissional é diretamente responsável, além do desafio de produzir cada vez mais gerando menos impacto ambiental.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Uma Bacia Hidrográfica é o conjunto de mananciais, nascentes, afluentes, rios pequenos e grandes que convergem para um rio principal de uma região específica. Os rios urbanos de Foz do Iguaçu pertencem a Bacia Hidrográfica do Paraná III, região em que 24,5% da atividade econômica é industrial e 21,2% é agropecuária (ANA, 2020). Toda ação humana, seja atividade industrial, agrícola ou urbanização na região afeta diretamente a bacia hidrográfica do local, como uma relação de causa-efeito. Dessa forma, cada bacia possui suas especificidades e necessidades de monitoramento.

A Bacia Hidrográfica do Paraná III engloba todos os rios em território paranaense que desaguam no Rio Paraná (Lago de Itaipu) com área total de 8389 km² (ANA, 2020). Para conservação dessas águas, se faz necessário proteger as cabeceiras, criar unidades de conservação e garantir o tratamento de esgoto e efluentes industriais.

A Resolução n. 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (Brasil, 2005) define as classificações dos corpos d'água e é referência em âmbito nacional ao conjunto de condições e padrões de qualidade, de acordo com a finalidade. Para fins deste estudo, serão considerados os rios urbanos como águas doces, que possuem salinidade igual ou inferior a 0,5%.

As águas doces são classificadas em:

Classe especial – águas destinadas ao abastecimento para consumo humano com desinfecção, preservação de ambientes aquáticos em unidades de conservação e equilíbrio de comunidades aquáticas.

Classe 1 – destinadas a consumo humano com tratamento simplificado, preservação de comunidades aquáticas, irrigação de hortaliças consumidas cruas e frutas que crescem rente ao solo, recreação de contato primário (piscinas e locais de mergulho) e proteção de comunidades aquáticas de reservas indígenas.

Classe 2 – destinadas a atividades de pesca, irrigação de hortaliças e frutas, parques, campos, jardins, recreação de contato primário, além de proteção de comunidades aquáticas e consumo humano (após tratamento convencional).

Classe 3 – abastecimento ao consumo humano após tratamento convencional, irrigação de culturas, proteção de comunidades aquáticas, recreação de contato secundário, pesca amadora e dessedentação de animais.

Classe 4 – são águas destinadas à navegação e harmonia paisagística.

Os padrões de qualidade das águas descritos na Resolução n. 357 do CONAMA (Brasil, 2005) estabelecem os valores limite para cada substância de acordo com a classe analisada. Cabe ao Poder Público realizar monitoramentos periódicos em laboratório próprio ou conveniado, se adequando às normas descritas na resolução vigente.

No ano de 2000 a União Europeia criou, como principal documento do território para proteção do meio ambiente, a Diretiva Europeia para Definição do Estado da Água (*European Water Framework Directive - WFD*). O objetivo do WFD é atribuir classificação e proteção para as águas de superfície interiores, águas de transição, águas costeiras e águas subterrâneas. Os parâmetros levados em conta dizem respeito à qualidade biológica, hidromorfológica e físico-química (SOBRAL, 2008). O WFD enquadra os corpos d'água visando proteção do ecossistema em que há ausência de interferência humana, enquanto a CONAMA n. 357 classifica a água como uma ferramenta de gestão dos recursos hídricos disponíveis.

Os rios urbanos possuem características únicas, e por isso, é inviável avaliar a qualidade por meio de um único indicador padrão para qualquer corpo hídrico. A partir das interações entre os parâmetros, é possível prever quais as intervenções que o leito sofreu. A presença de elevada concentração de amônia e ortofosfato no rio são importantes indicativos de poluição por resíduos agrícolas e urbanos (TOLEDO, 2002), afetando a concentração de oxigênio dissolvido na água. O nitrito se trata da presença intermediária de nitrogênio, entre a amônia e nitrato, e indica processos biológicos ativos ocasionados por poluição recente. Altas concentrações de ferro podem estar associadas ao tipo de solo, às características das águas subterrâneas, distribuição da matéria orgânica e atividade microbiana (PEREIRA, *et.al.*, 2013).

A fim de tornar acessível o monitoramento de rios urbanos tal qual sua relevância, têm-se desenvolvido metodologias alternativas aos equipamentos intra-laboratoriais. Uma dessas tecnologias é o PhotoMetrix®, que é um software livre a partir de imagens digitais utilizando modelos matemáticos, que permite a análise por colorimetria de uma gama de compostos com o uso de um aplicativo de *smartphone* (HELFER, 2017).

Com a necessidade de se realizar um monitoramento com georreferenciamento em rios urbanos no município de Foz do Iguaçu, foi

desenvolvido o aplicativo AQUA, que permite a análise colorimétrica por meio de registro de imagens digitais, de maneira que, em laboratório, são registrados os pontos da curva analítica enquanto o aplicativo gera a equação da reta a ser utilizada para análise *in loco*. Como diferencial, o aplicativo coleta informações de coordenadas geográficas em tempo real (BALDASSO, 2021). Para uso do AQUA, tornou-se necessário o desenvolvimento de ensaios de baixo custo para que pudesse ser levado à campo de maneira miniaturizada e otimizada, que se trata deste trabalho.

5 METODOLOGIA

O desenvolvimento desta pesquisa foi composto por duas etapas. No primeiro foi realizada a miniaturização das análises químicas de nitrito, amônia, ortofosfato e ferro, a partir de metodologias clássicas (APHA, 2017 e NBR 12772), empregando o aplicativo AQUA para acompanhamento das reações colorimétricas, seguido da validação analítica dos ensaios. As metodologias foram minuciosamente selecionadas para evitar que fossem manuseados reagentes tóxicos ou que fossem aplicadas reações à quente e que pudessem colocar em risco o analista ou o possível participante do monitoramento. Na segunda etapa procedeu-se a análise da água de rios urbanos, constituindo a aplicação da ferramenta de monitoramento desenvolvida, avaliando-se sua robustez e a função de georreferenciamento do aplicativo AQUA. Durante o monitoramento, também foram analisadas as amostras dos rios urbanos em cromatografia de íons HPIC (*high pressure ion chromatography*) e sonda multiparamétrica.

Todas as reações colorimétricas foram monitoradas no aplicativo de smartphone AQUA e no espectrofotômetro UV-VIS. Utilizou-se água destilada obtida do ultra purificador (Reservoir 25L, Elga); balança analítica (ATY224, Marte Científica) e espectrofotômetro UV-VIS (Evolution 201, Thermo Scientific).

5.1 ANÁLISES QUÍMICAS

5.1.1 Nitrito

A metodologia para análise de nitrito foi adaptada da seção 4500 - NO₂ - B (APHA, 2017), com as modificações descritas a seguir.

O método baseia-se na formação de um complexo de coloração rosada a partir da reação do nitrito com o reagente colorido, o qual foi produzido a partir de uma massa de 1,20 g de sulfanilamida (CAS n.63-74-1, Synth, P.A.) e 17,0 mL de ácido fosfórico (CAS n.7664-38-2, Neon, 85% (v/v)) dissolvidos em 160 mL de água destilada em um balão volumétrico de 200 mL. Após a dissolução, foram adicionados 0,199 g de N-(1-naftil)-etilenodiamina dicloridrato (CAS n.1465-25-4, Dinâmica, P.A.) e o volume do balão de 200 mL foi aferido com água destilada.

Foi preparada uma solução estoque de nitrito de sódio (CAS n. 7632-00-0, Neon, P.A.) de 0,01786 mol L⁻¹ e foram adicionados ao balão volumétrico do preparo

da solução 0,200 mL de clorofórmio (CAS n.67-66-3, Chemco, $\geq 99\%$ (v/v)), e em seguida, foi aferido o volume final em 200 mL com água destilada. Para a construção da curva analítica, foram preparadas soluções em balões volumétricos de 5 mL, a partir da diluição da solução estoque, nas concentrações de 0,246 mg L⁻¹ a 1,23 mg L⁻¹. Para a repetibilidade e precisão intermediária, foram preparadas soluções nas concentrações de 0,370 mg L⁻¹; 0,864 mg L⁻¹; 1,110 mg L⁻¹. Estas foram preparadas em balões de 5 mL e transferidas para um tubo de ensaio, e adicionados 0,200 mL de reagente colorido em cada tubo. Após 10 min, as soluções foram monitoradas no aplicativo AQUA, e, no espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda de 543 nm.

Na análise de amostras de rios urbanos, homogeneizou-se a amostra e, com o auxílio da micropipeta, foram transferidos 5 mL de amostra no tubo de análise com tampas. Adicionados 200 μ L do Reagente Colorido. Tampado, agitado e aguardados 10 minutos para a leitura. A análise foi realizada em triplicata. No branco analítico, procedeu-se de forma análoga, com água destilada ocupando o volume que seria destinado às amostras de rios.

5.1.2 Ortofosfato

A análise de ortofosfato foi realizada de acordo com o Método A - NBR 12772 (ABNT, 1992), com as seguintes modificações.

A solução padrão de ortofosfato foi preparada numa concentração de 0,00162 mol L⁻¹ de fosfato de potássio monobásico (CAS n.7778-77-0, Neon, P.A.). A solução diluída de 0,0000405 mol L⁻¹ foi utilizada na construção da curva analítica.

O reagente que deu cor ao analito foi preparado a partir de 0,0130 g de tartarato de potássio e antimônio (CAS n.7732-18-5, Alphatec, P.A.) e 0,559 g de molibdato de amônio (CAS n.12027-67-7, P.A.), dissolvidos em 70,0 mL de água destilada. Foram acrescentados 7,00 mL de ácido sulfúrico concentrado e após o resfriamento, a solução foi transferida e aferida em um balão de 100 mL, sendo denominada Solução A. Para finalizar o preparo do reagente colorido, foram dissolvidos 0,0500 g de ácido ascórbico (CAS n.50-81-7, Neon, P.A.) em 10,0 mL de Solução A. Adicionados os reagentes diretamente nos tubos de ensaio de fundo achatado, conforme o Quadro 1. Cada tubo teve sua coloração analisada a 880 nm no espectrofotômetro UV-VIS e no aplicativo AQUA.

Quadro 1 - Reagentes para a construção de curva analítica de ortofosfato

tubo	Volume (μL) Padrão (II)	Volume (μL) água destilada	Volume (μL) reagente colorido	$[\text{PO}_4^{3-}] \text{ mg L}^{-1}$
1	0,00*	5000	1000	0,0000
2	50	4950	1000	0,0208
3	100	4900	1000	0,0416
4	200	4800	1000	0,0833
5	400	4600	1000	0,1666
6	700	4300	1000	0,2916

Fonte: a autora.

* No tubo 1, por se tratar do branco analítico, são adicionados 5 mL de água destilada no lugar da solução de fósforo.

Foi homogeneizada a amostra de cada rio e, com o auxílio da micropipeta, transferiu-se 5 mL de amostra no tubo de ensaio com fundo achatado. Adicionados 1 mL da solução de reagente colorido, tampado, agitado e aguardados 10 minutos para a leitura. A análise foi realizada em triplicata.

5.1.4 Amônia

Utilizou-se o método de Nessler de acordo com Lindner (1944), com as modificações que seguem. O Reagente Nessler foi produzido a partir de 20,0 g de iodeto de mercúrio (CAS n.77474-29-0, Dinâmica, P.A.), 14,0 g de iodeto de potássio (CAS n.7681-11-0, Neon, P.A.) diluídos em 20,0 mL de água destilada. Adicionou-se lentamente a mistura em um béquer contendo 32,0 g de hidróxido de sódio (CAS n.1310-73-2, Neon, $\geq 97,0\%$ (m/m)) diluído em 100 mL de água destilada. O conteúdo do béquer foi transferido para um balão volumétrico de 250 mL e seu volume foi aferido com água destilada.

Para a solução estoque de amônia, foi preparada uma solução de 0,00935 mol L⁻¹ de cloreto de amônio (CAS n.12125-02-09, Neon, P.A.). Desta solução, foi realizada uma diluição para 0,000935 mol L⁻¹. Os pontos da curva analítica foram preparados pela diluição da solução em tubos de fundo achatado, com no mínimo cinco níveis de concentração e o branco da análise, variando de 0 a 28,0 mg L⁻¹, de acordo com o Quadro 2. Adicionados os reagentes no volume e na ordem indicada no quadro. Deve-se aguardar 10 minutos para realizar a leitura em espectrofotômetro UV-VIS a 425 nm e no aplicativo AQUA.

Quadro 2 - Reagentes para a construção de curva analítica de amônia

tubo	Volume (μL) NH_4Cl (50 mg L^{-1})	Volume (μL) água destilada	Volume (μL) reagente nessler	$[\text{NH}_4^+]$ mg L^{-1}
1	0,00*	5000	250	0,00
2	400	4600	250	20,00
3	500	4500	250	22,00
4	600	4400	250	24,00
5	700	4300	250	26,00
6	800	4200	250	28,00

Fonte: a autora.

* No tubo 1, por se tratar do branco analítico, são adicionados 5 mL de água destilada no lugar da solução de cloreto de amônio.

Para análise de amostra, foram homogeneizadas as amostras e, com o auxílio da micropipeta, transferidos 5 mL de cada amostra para tubos de análise. Foram adicionados 250 μL da solução de reagente nessler. Tampado, agitado e aguardados 10 minutos para a leitura. A análise foi realizada em triplicata.

5.1.5 Ferro

A análise de ferro (Fe^{+3}) foi realizada através da reação de complexação com tiocianato, publicada recentemente pelo grupo de pesquisa (LOURENÇO, et.al., 2020). A solução padrão de Fe^{+3} (250 mg L^{-1}) foi preparada a partir de 0,121 g de cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ CAS n.10025-77-1, P.A. 99% (m/m)) dissolvido em um béquer com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O conteúdo foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL e o menisco foi aferido utilizando a mesma solução de ácido.

A partir dessa solução, foi preparada uma solução padrão estoque de Fe^{+3} (10 mg L^{-1}). Com o auxílio de uma pipeta, foi transferido 1 mL da solução padrão de concentração 250 mg L^{-1} para um balão volumétrico de 25 mL, e o volume foi aferido utilizando a solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Para quantificar o íon ferro de maneira colorimétrica, foi preparada uma solução de tiocianato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (KSCN , CAS n.333-20-0, P.A. 99% (m/m)), a partir de 1,944 g de KSCN transferido para um balão volumétrico de 200 mL e o volume completado com água destilada.

A partir da solução padrão de ferro 10 mg L^{-1} , foram preparados seis padrões de concentração: $0,00 \text{ mg L}^{-1}$, $0,33 \text{ mg L}^{-1}$, $0,67 \text{ mg L}^{-1}$, $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, $1,33 \text{ mg L}^{-1}$, $2,33 \text{ mg L}^{-1}$ e $3,00 \text{ mg L}^{-1}$. Adicionados os reagentes dos padrões diretamente nos tubos

de ensaio, conforme o Quadro 3.

Quadro 3 - Reagentes para a construção de curva analítica do ferro

tubo	Volume (μL) Fe^{3+} (10 mg L^{-1})	Volume (μL) HCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$)	Volume (μL) KSCN ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$)	$[\text{Fe}^{3+}] \text{ mg L}^{-1}$
1	0,00*	2000	2000	0,00
2	200	3800	2000	0,33
3	400	3600	2000	0,67
4	600	3400	2000	1,00
5	800	3200	2000	1,33
6	1400	2600	2000	2,33
7	1800	2200	2000	3,00

Fonte: a autora.

* No tubo 1, por se tratar do branco analítico, são adicionados 2 mL de água destilada no lugar da solução de ferro.

Deve ser homogeneizada a amostra e, com o auxílio da micropipeta, transferidos 2 mL de amostra no tubo de ensaio com fundo achatado. Adicionaram-se 2 mL da solução de ácido clorídrico e 2 mL da solução de tiocianato de potássio. Os tubos em triplicata foram tampados, agitados e lidos após 10 minutos.

5.2 VALIDAÇÃO DAS METODOLOGIAS

A fim de avaliar o limite de detecção e quantificação, foram preparados nas mesmas condições, sete replicatas do branco analítico, sendo determinado 3 e 10 vezes o sinal/ruído, respectivamente.

A avaliação da curva analítica foi feita por meio de um comparativo de curvas, preparadas em triplicata, do aplicativo AQUA e do espectrofotômetro UV-VIS utilizando o coeficiente de determinação (R^2). A repetibilidade foi avaliada através do coeficiente de variação (CV) % médio de três concentrações diferentes de analito, utilizando seis replicatas de cada concentração. Na precisão intermediária foi efetuado o mesmo procedimento que na repetibilidade, porém, as replicatas das três concentrações são preparadas e lidas dentro de um período de uma semana, comparando os dois resultados com o auxílio do CV médio (INMETRO, 2020).

As amostras dos rios urbanos foram homogeneizadas e, foram pipetados 2 mL de cada amostra para tubos de ensaio com fundo achatado. Adicionaram-se 2

mL da solução de ácido clorídrico e 2 mL da solução de tiocianato de potássio em cada tubo. Os tubos em triplicata foram tampados, agitados e lidos após 10 minutos.

5.3 AQUA

O aplicativo de *smartphone* AQUA foi desenvolvido para aprimorar a técnica de uso de registro de imagens utilizando modelos matemáticos em ensaios de colorimetria (BALDASSO, 2021).

O *app* registra a coloração corresponde a cada ponto da curva analítica e gera a equação da reta, que é utilizada como referência no cálculo na concentração de uma amostra. Ao realizar um ensaio, o AQUA registra a imagem referente à amostra e relaciona a coloração com os pontos inseridos na curva analítica, e a concentração da amostra é calculada por meio da equação da reta.

O ensaio pode ser realizado *in loco*, devido às configurações do software permitirem o registro da localização no momento da análise. Desse modo, é possível rastrear o ponto de coleta, além de informações poderem ser inseridas manualmente, como a temperatura da água e identificação do local de análise.

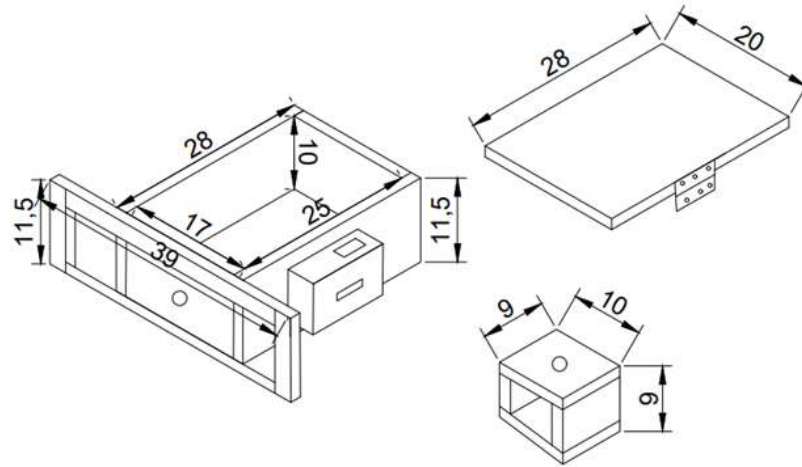
Os dados contidos no aplicativo podem ser exportados sob formato de planilha, possibilitando o tratamento de dados. Assim, o aplicativo pode ser utilizado em monitoramento participativo de forma escalar, em que vários *smartphones* registram as análises e os dados exportados possam ser tratados. As análises são diferenciadas entre si por analito e coordenadas do local, compiladas de maneira colaborativa.

5.4 CAPTURA DE IMAGENS E TUBOS

5.4.1 Caixa para captura de imagens

Para realizar o registro das imagens, foi necessário desenvolver um aparato para padronizar a iluminação e enquadramento dos tubos. O equipamento consiste em uma caixa de madeira tipo MDF com tampa, de coloração preta na parte interior, com exceção do lado correspondente ao plano de fundo da captura de imagem. O orifício da parte oposta permite o acesso da câmera de celular ao interior, e as hastes de metal que compõem o mesmo lado da caixa, para fixar o *smartphone* de maneira imóvel (Figura 1).

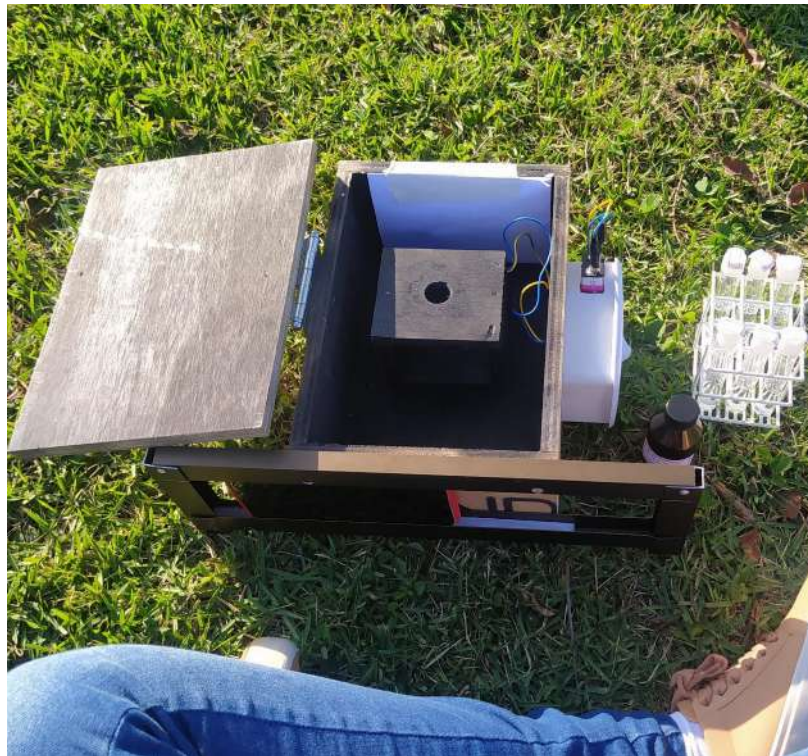
Figura 1 - Caixa desenvolvida para captura de imagens



Fonte: a autora.

A caixa conta com uma fita de led na parte interior, alimentada por bateria recarregável 9 V para que o aparato possa ser usado sem a necessidade de conexão com rede elétrica. O uso da caixa pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Uso da caixa para registros de imagens *in loco*

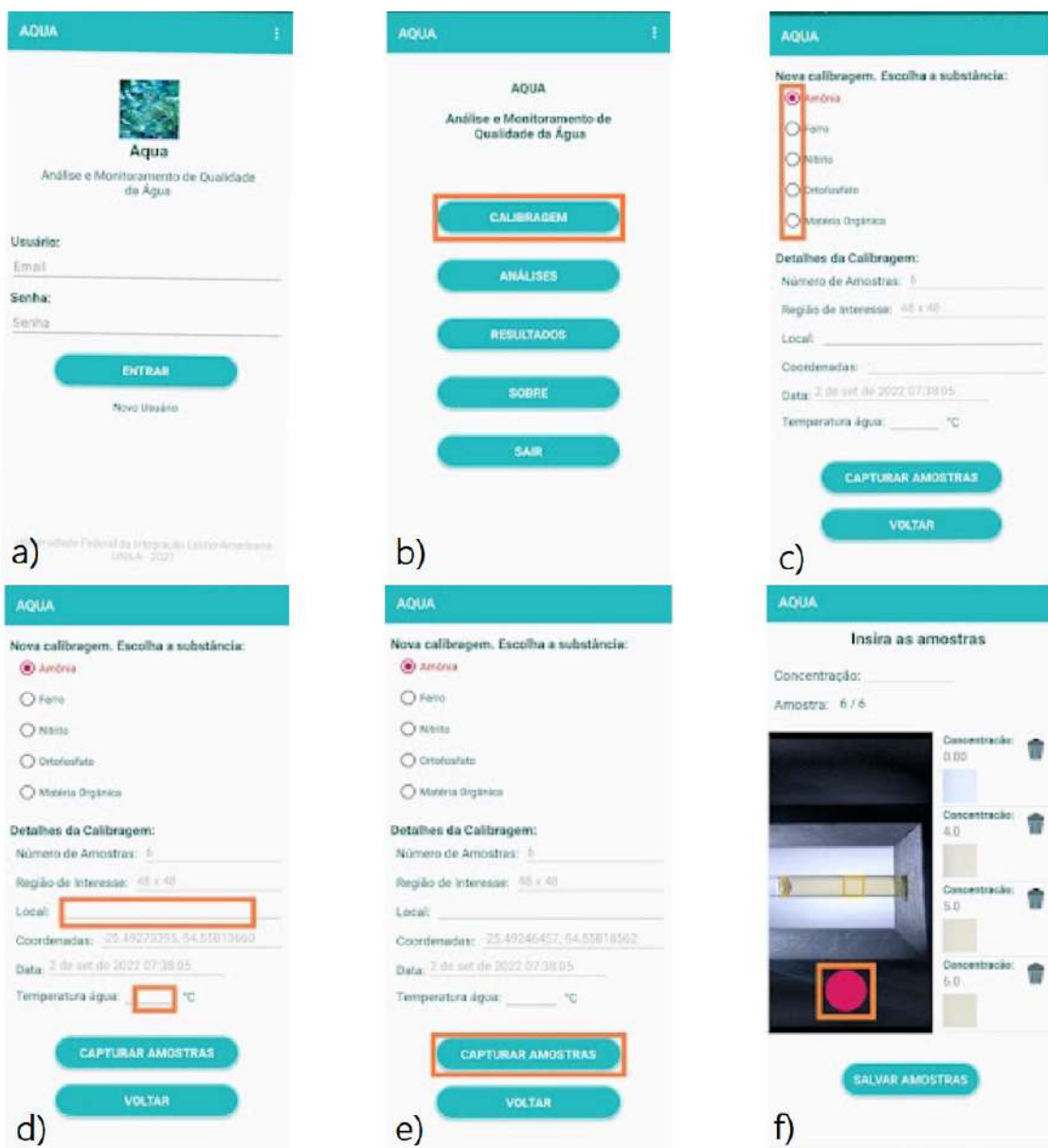


Fonte: a autora.

5.4.2 Curva analítica

Para a construção da curva analítica, foi cadastrado um login de acesso ao aplicativo (Figura 3 a). Ao selecionar a opção Calibragem (Figura 3 b) e escolher o analito (Figura 3 c), é possível descrever o local e a temperatura da água no momento da coleta (Figura 3 d) Quando for selecionada a opção Capturar Imagens (Figura 3 e) o aplicativo irá solicitar o registro da imagem de cada ponto da curva (Figura 3 f).

Figura 3 - Etapas para a construção da curva analítica no aplicativo AQUA



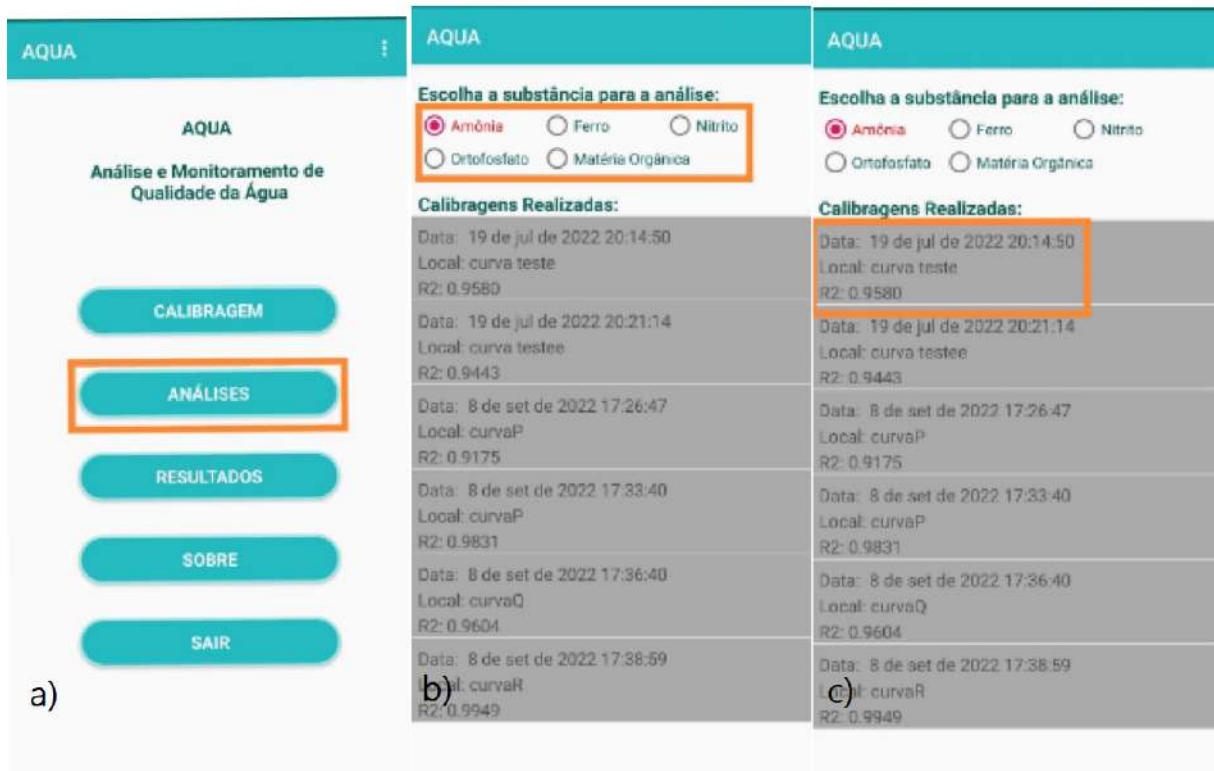
Fonte: a autora.

Em que a) tela do login, b) seleção de calibragem, c) escolha da análise, d) indicação do local, e) tela de captura de amostras, f) registro dos pontos da curva.

5.4.3 Aplicação nas amostras reais

Para realizar um ensaio em amostras de rio é necessário, após realizar *login* no aplicativo, selecionar a opção Análises, conforme a Figura 4 a). Em seguida é possível escolher a análise a ser analisada (Figura 4 b) e a curva analítica desejada (Figura 4 c).

Figura 4 - Etapas para a leitura de uma análise no aplicativo AQUA

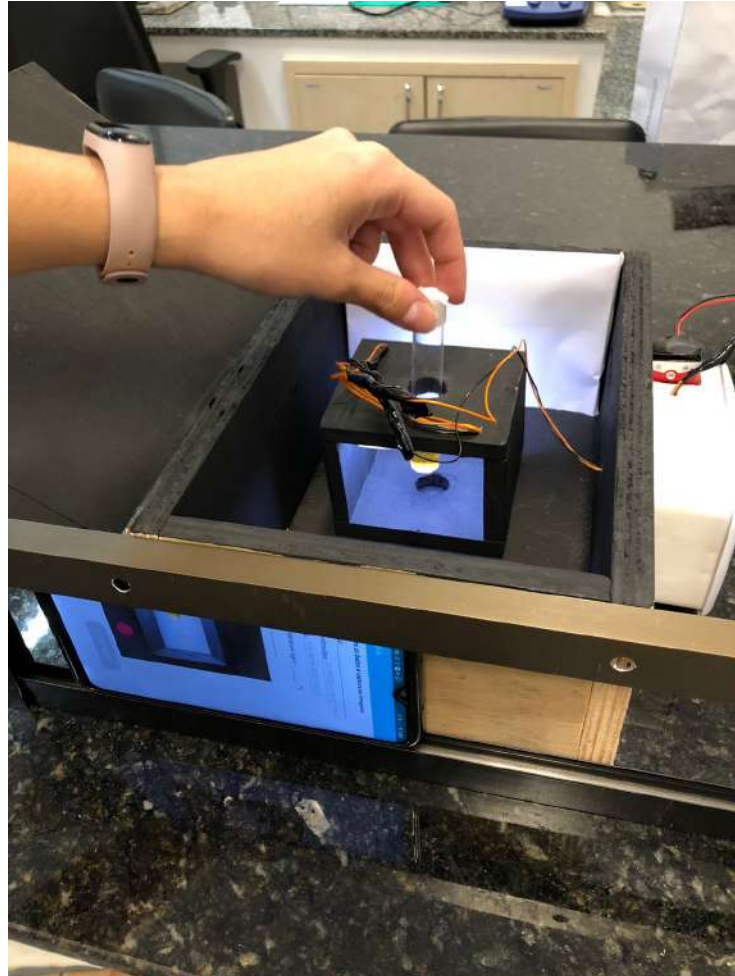


Fonte: a autora.

Em que a) seleção de análise, b) seleção da substância, c) escolha da curva para análise.

A Figura 5 ilustra como deve ser o posicionamento do tubo contendo amostra dentro da caixa de captura de imagens. O registro da imagem deve acontecer somente com a luz interna da caixa acesa e com a tampa fechada, a fim de evitar influência de iluminações externas no ensaio.

Figura 5 - Tubo da amostra na caixa desenvolvida para captura de imagens



Fonte: a autora.

A Figura 6 permite visualizar a tela do aplicativo AQUA no momento do registro da análise, contendo informações pertinentes, como o pH, temperatura da água e local.

Figura 6 - Visor do aplicativo no momento da análise



Fonte: a autora.

5.4.4 Tratamento dos resultados

Para exportar os resultados é necessário, com base na Figura 7, selecionar a aba Resultados (Figura 7 a) e escolher o analito (Figura 7 b) bem como qual análise será exportada (Figura 7 c).

Figura 7 - Etapas para exportação dos resultados

a) AQUA
Análise e Monitoramento de Qualidade da Água
CALIBRAGEM
ANÁLISES
RESULTADOS
SOBRE
SAIR

b) AQUA
Selecione a substância para visualizar os resultados:
 Amônia Ferro Nitrato
 Ortofosfato Matéria Orgânica
Análises Realizadas:
Data: 20 de jul de 2022 15:45:29
R2: 0.9580
Concentração: 1.9585918344
Local: Matias Almada 1
Data: 20 de jul de 2022 15:47:43
R2: 0.9580
Concentração: -1.4113939767
Local: Matias Almada 2
Data: 20 de jul de 2022 15:48:16
R2: 0.9580
Concentração: -0.8403591797
Local: Matias Almada 2
Data: 20 de jul de 2022 15:48:45
R2: 0.9580
Concentração: -0.4957417828
Local: Matias Almada 3
Data: 20 de jul de 2022 15:49:34
R2: 0.9580
Concentração: -0.0720032898
Local: Matias Almada 3
Data: 20 de jul de 2022 15:50:15
R2: 0.9580
Concentração: 1.7607944716
Local: Matias Almada 3

c) AQUA
Selecione a substância para visualizar os resultados:
 Amônia Ferro Nitrato
 Ortofosfato Matéria Orgânica
Análises Realizadas:
Data: 20 de jul de 2022 15:45:29
R2: 0.9580
Concentração: 1.9585918344
Local: Matias Almada 1
Data: 20 de jul de 2022 15:47:43
R2: 0.9580
Concentração: -1.4113939767
Local: Matias Almada 2
Data: 20 de jul de 2022 15:48:16
R2: 0.9580
Concentração: -0.8403591797
Local: Matias Almada 2
Data: 20 de jul de 2022 15:48:45
R2: 0.9580
Concentração: -0.4957417828
Local: Matias Almada 3
Data: 20 de jul de 2022 15:49:34
R2: 0.9580
Concentração: -0.0720032898
Local: Matias Almada 3
Data: 20 de jul de 2022 15:50:15
R2: 0.9580
Concentração: 1.7607944716
Local: Matias Almada 3

Fonte: a autora.

Em que a) seleção de resultados, b) seleção de substância, c) escolha da análise realizada.

A Figura 8 ilustra a tela de resultado da análise. Por meio da opção Enviar Resultado, é gerado uma planilha com os dados do ensaio. Em seguida, o arquivo será direcionado para uma forma de compartilhamento.

Figura 8 - Exportação de um resultado



Fonte: a autora.

5.5 GEORREFERENCIAMENTO

Para incluir os dados na plataforma de georreferenciamento é necessário

realizar a análise de controle de qualidade, ao registrar uma análise de água destilada, como amostra real, no início e final das análises, dentro de um mesmo dia, e ainda, ao realizar a análise do controle, utilizando uma concentração intermediária da curva de cada análise como padrão cheque. As análises devem ser registradas como amostras reais. Desta maneira, é possível assegurar a checagem do sistema de análise (aparato e aplicativo) observando os resultados obtidos nesta etapa.

As coordenadas geográficas registradas referentes às análises, foram identificadas e plotadas em um mapa, utilizando o software livre QGIS®.

5.6 MONITORAMENTO DE RIOS URBANOS

Com a finalidade de monitorar os principais rios urbanos da cidade de Foz do Iguaçu, foram selecionados 9 rios, sendo eles o Rio Tamanduá, Rio M'Boicy, Rio Mathias Almada, Rio Tamanduázinho, Arroio Dourado, Rio Claro, Rio Monjolo, Arroio Jupira e Arroio Pé Feio, que possuem uma parte representativa do território da cidade como curso do rio.

Foi realizado o monitoramento com as curvas preparadas em laboratório. As análises das amostras foram realizadas em locais próximos ao leito dos rios, como por exemplo nas margens do rio, dentro de um automóvel, em uma mesa alocada para descanso em uma trilha próxima às margens, entre outros locais de fácil acesso. As análises foram executadas durante o mês de agosto de 2022. Paralelamente, foram realizadas as análises em espectrofotômetro UV-VIS.

Adicionalmente realizou-se a medições *in loco* dos parâmetros pH, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos, ORP e turbidez utilizando sonda multiparâmetros (Série U-50, Horiba).

Para a análise de íons por cromatografia de íons, amostras de água foram coletadas (150 mL), acondicionadas sob refrigeração a entre 0-410 °C e levadas ao Laboratório de Cromatografia da Unila para análise imediata. A análise dos íons de lítio (Li^+), sódio (Na^+), amônia (NH_4^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}) e nitrito (NO_2^-) foi realizada em cromatografia de íons (HPIC) (Modelo 930 compact IC flex e 919 IC autosampler plus, Metrohm) de acordo com a metodologia . de troca

iônica (HPIC) (Metrohm, 930 Compact IC). Empregou-se o método 300.1 de USEP (1997). Para as análises de cátions, foram utilizadas como condições do equipamento a coluna Metrosep C4 (100 mm x 4 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de tamanho de partícula), foi empregado como fase móvel 1,7 mmol L⁻¹ de ácido nítrico e 0,7 mmol L⁻¹ de ácido dipicolínico. O fluxo da fase móvel foi de 1,8 mL min⁻¹. Foi utilizado o detector de Condutividade IC, com pressão de 7,55 MPa e temperatura de 50 °C. Para as análises de ânions, foi utilizada uma coluna Supp 7, Metrosep A (150 mm x 4 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de tamanho de partícula), sendo o gradiente de fase móvel um solvente composto de 1,00 mmol L⁻¹ de carbonato de sódio e 15 mmol L⁻¹ de hidróxido de sódio, e um segundo solvente com 15 mmol L⁻¹ de carbonato de sódio. O fluxo foi de 0,8 mL min⁻¹, o detector utilizado foi de Condutividade IC, com pressão de 15 MPa e 50 °C de temperatura.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA

Ao alterar, adaptar ou otimizar uma metodologia cientificamente creditada, se faz necessário passar pelo processo de validação da metodologia modificada, para obter resultados confiáveis. Após a adaptação das metodologias, foi realizada a etapa de validação, com foco nos parâmetros de linearidade da curva analítica, repetibilidade, precisão intermediária, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). Dentro de cada parâmetro, os ensaios foram monitorados no aplicativo AQUA e no espectrofotômetro UV-VIS, para fins comparativos. A Tabela 1 apresenta os dados de validação das metodologias.

Tabela 1 - Validação das metodologias colorimétricas empregadas no monitoramento de rios urbanos.

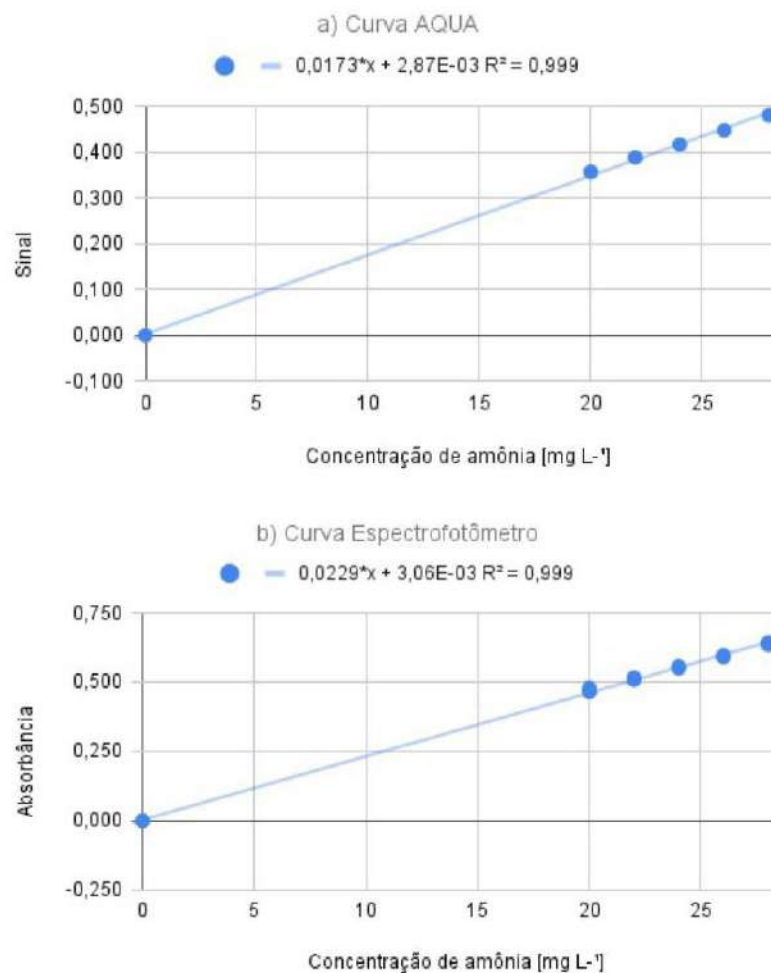
Análise	Parâmetros	Aplicativo AQUA	Espectrofotômetro UV-VIS	CONAMA n. 357 (classe 3) (mg L ⁻¹)	Faixa de trabalho (mg L ⁻¹)
Amônia	LD (mg L ⁻¹)	5,63	0,62	13,3 para pH ≤ 7,5 5,6 para 7,5 < pH ≤ 8,0 2,2 para 8,0 < pH ≤ 8,5 1,0 para pH > 8,5	20 - 28
	LQ (mg L ⁻¹)	18,78	2,08		
	Precisão intermediária (CV)	15,70	3,32		
	Repetibilidade (CV)	4,19	2,36		
Ferro	LD (mg L ⁻¹)	0,04	0,15	5,0	0,33 - 2,33
	LQ (mg L ⁻¹)	0,14	0,50		
	Precisão intermediária (CV)	21,70	3,48		
	Repetibilidade (CV)	15,08	0,72		
Ortofosfato	LD (mg L ⁻¹)	0,16	0,01	0,15	0,6 - 1,0
	LQ (mg L ⁻¹)	0,52	0,02		
	Precisão intermediária (CV)	32,55	15,36		
	Repetibilidade (CV)	6,67	7,07		
Nitrito	LD (mg L ⁻¹)	0,00	0,01	1,0	0,25 - 1,23
	LQ (mg L ⁻¹)	0,00	0,04		
	Precisão intermediária (CV)	8,58	6,97		
	Repetibilidade (CV)	10,15	6,74		

Fonte: a autora.

Para interpretar os dados obtidos com os ensaios, remeteu-se à Resolução CONAMA n. 357, que dispõe a classificação de corpos d'água e direciona sua caracterização, além de promover a padronização do lançamento de efluentes. Foi estabelecido o uso da tabela de limite de concentração de analitos correspondente à água doce de classe 3.

A linearidade foi obtida através da curva analítica. Para o espectrofotômetro UV-VIS, a curva foi plotada com pontos em triplicata e, para o aplicativo AQUA, cada ponto da curva foi calculado a partir da média entre a triplicata. Para o ensaio de amônia, a curva analítica do aplicativo AQUA (Figura 9 a) apresentou valores de coeficiente de determinação $R^2 = 0,999$, enquanto no espectrofotômetro UV-VIS, (Figura 9 b) foi de $R^2 = 0,999$.

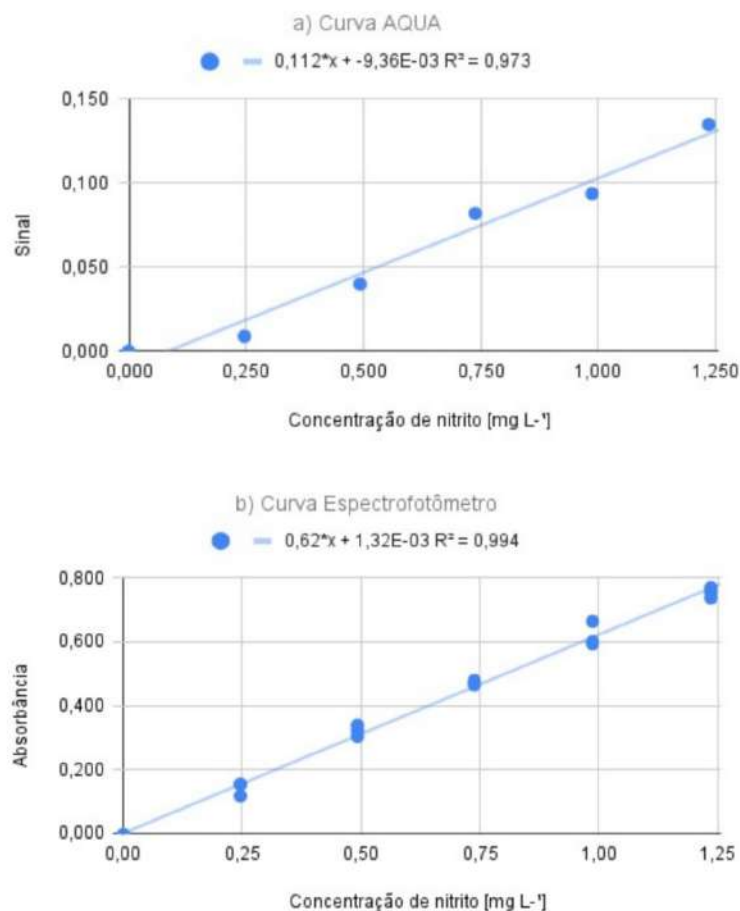
Figura 9 - Curvas analíticas para a análise de amônia utilizando o aplicativo AQUA (a) e o espectrofotômetro (b).



Fonte: a autora.

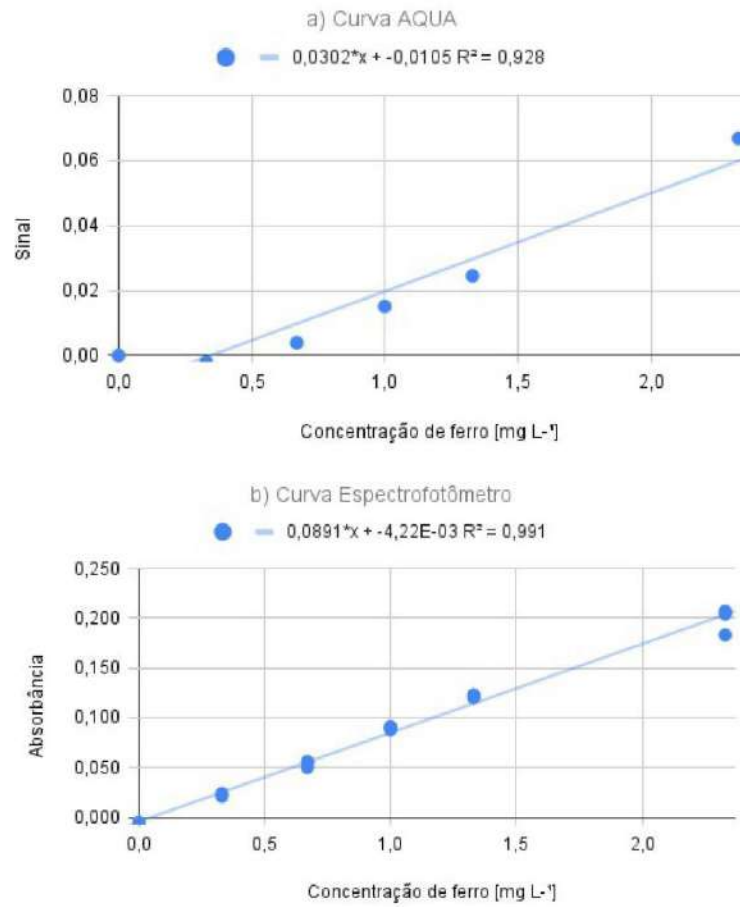
Os ensaios dos outros analitos tiveram linearidade inferior ao encontrado pela amônia, em que o nitrito apresentou o coeficiente de determinação da curva analítica encontrada pelo aplicativo AQUA de $R^2 = 0,973$ (Figura 10 a), e pelo equipamento, apresentou valor de $R^2 = 0,994$ (Figura 10 b). No caso do ferro (Figura 11 a, b), a curva analítica do AQUA apresentou coeficiente de determinação igual a $R^2 = 0,928$, enquanto isso, o valor apresentado pelo equipamento foi de $R^2 = 0,991$. Para o ortofosfato, o coeficiente de determinação pôde ser expresso por $R^2 = 0,954$ (Figura 12 a) e para o espectrofotômetro UV-VIS (Figura 12 b), foi de $R^2 = 0,997$.

Figura 10 - Curvas analíticas para nitrito utilizando o aplicativo AQUA (a) e o espectrofotômetro (b).



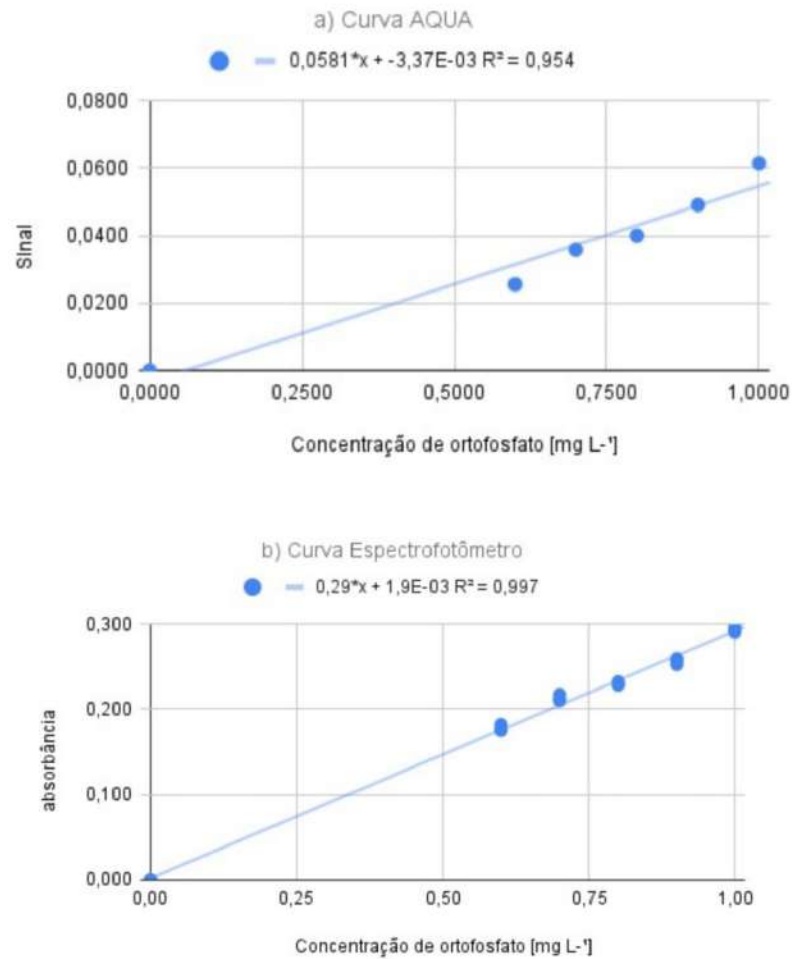
Fonte: a autora

Figura 11 - Curvas analíticas para ferro utilizando o aplicativo AQUA (a) e o espectrofotômetro (b).



Fonte: a autora

Figura 12 - Curvas analíticas para ortofosfato utilizando o aplicativo AQUA (a) e o espectrofotômetro (b).



Fonte: a autora

O limite de detecção (LD) trata-se da menor quantidade de analito que pode ser detectada pela sensibilidade do equipamento, e, o limite de quantificação (LQ), torna conhecida a menor parcela que pode ser quantificada pelo equipamento. Ao confrontar os valores obtidos pelo aplicativo e espectrofotômetro UV-VIS, ficou evidente que, com exceção do nitrito, as análises tiveram valores de LD mais baixos no espectrofotômetro, que é justificável pela sensibilidade do equipamento. Por consequência, os valores de LQ mostraram-se com a mesma tendência. Observando a tabela 1, é notório que, utilizando o aplicativo AQUA, o limite de quantificação da amônia e ortofosfato se encontram acima do limite da legislação, ou

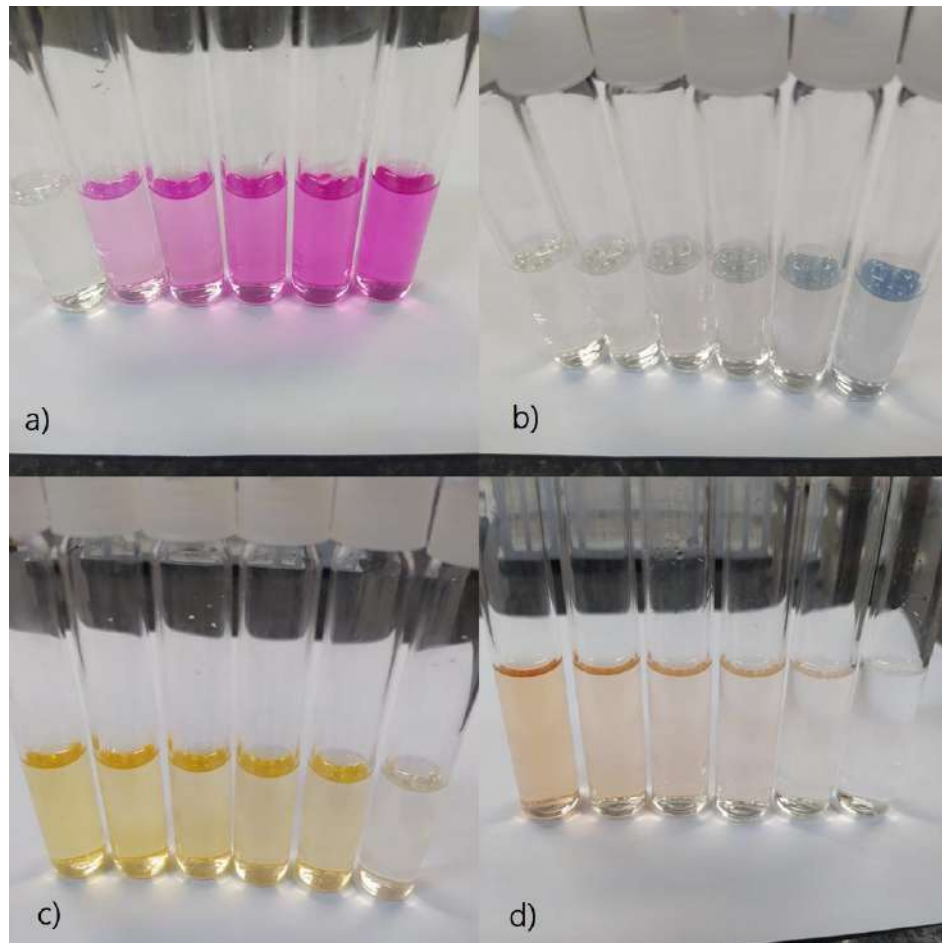
seja, os analitos podem ser detectados, mas não podem ser quantificados dentro da lei vigente. Nitrito e ferro apresentaram valores de LQ que possam ser quantificáveis dentro dos limites estabelecidos pela CONAMA n. 357. Como já esperado devido à precisão do equipamento, os valores de LD e LQ apresentaram valores mais baixos, com exceção da análise de ferro.

Segundo (AWAN, *et al*, 2022) diferentes fontes de água no Paquistão, sejam poços, rios, garrafas ou torneiras, apresentaram uma variação na concentração de nitrito de 0,0044 mg L⁻¹ a 0,416 mg L⁻¹, que foram quantificados por meio de análises espectrofotométricas. Seria possível, utilizando o aplicativo AQUA, ter quantificado o analito nas amostras realizadas de forma otimizada e acessível, e ainda auxiliando no rastreamento do local de análise e, por consequência, possibilitando a avaliação da amostragem realizada no local. O aplicativo teria tornado o estudo mais rápido, diminuído os custos operacionais dos ensaios, e ainda, poderia ter abrangido um grupo de amostragem muito maior, devido ao aplicativo tornar a possibilidade dos ensaios de maneira escalável, em vários *smartphones* ao mesmo tempo.

A repetibilidade e a precisão intermediária foram avaliadas através do coeficiente de variância (CV) %. O ideal, segundo o INMETRO (2020), é manter os coeficientes de variação em até 10%. No AQUA, analisando o nitrito, a repetibilidade apresentou um CV de 10,15%, já a precisão intermediária, teve um coeficiente de variação de 8,58%, garantindo uma adequada aplicabilidade do método. No espectrofotômetro UV-VIS, a repetibilidade foi de 6,74%, enquanto a precisão intermediária, de 6,97%. Para a amônia, utilizando o AQUA, a repetibilidade e a precisão intermediária exibiram valores de CV médio de 4,19% e 15,70%, respectivamente. Já no equipamento, sua repetibilidade apresentou valor de CV médio de 2,36%, enquanto a precisão intermediária, de 3,32%. No ensaio de ortofosfato, a repetibilidade no AQUA apresentou um coeficiente de variação de 6,67% e a precisão intermediária de 32,55%. Já no espectrofotômetro UV-VIS, a repetibilidade teve um CV médio de 7,07% e a precisão intermediária, de 15,36%. Para a análise de ferro, por meio do aplicativo AQUA a repetibilidade foi de 15,08% e a precisão intermediária de 21,70%, e no equipamento, a repetibilidade apresentou CV de 0,72% e a precisão intermediária de 3,48%.

Na Figura 13 é possível observar as diferentes colorações correspondentes às curvas analíticas realizadas.

Figura 13 - Colorações obtidas para as curvas analíticas correspondentes às análises de a) nitrito; b) ortofosfato; c) amônia; d) ferro.



Fonte: a autora.

6.2 MONITORAMENTO DE RIOS URBANOS

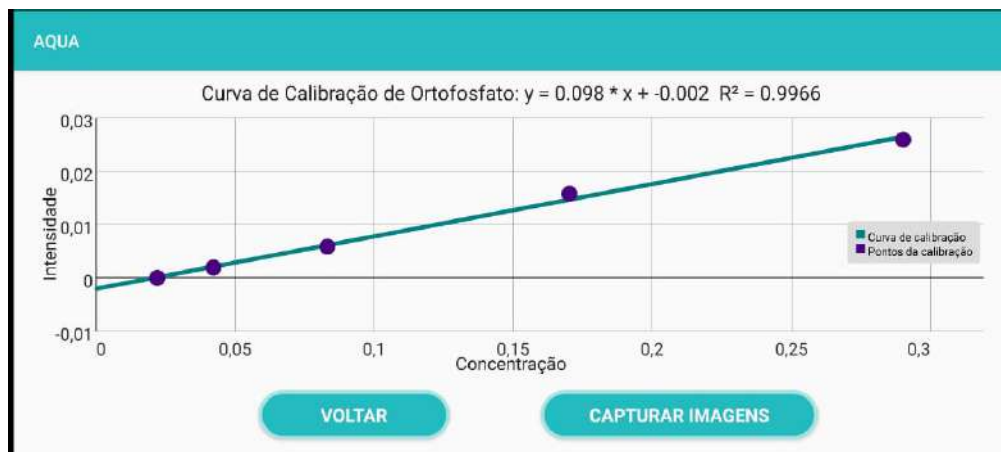
Para realizar o monitoramento dos rios urbanos, foram preparadas curvas analíticas no aplicativo AQUA em laboratório, porém, para uso *in loco*. Os tubos foram previamente preenchidos com os reagentes no laboratório, sendo apenas necessário a adição do volume de amostra correspondente a cada análise. Após o tempo necessário para reação, foi feita a leitura utilizando do aparato da caixa (Figura 2) para captura de amostras nas proximidades dos rios. As curvas analíticas estão dispostas nas Figuras 14 a 17.

Figura 14 - Curva analítica do nitrito para uso *in loco* utilizando o aplicativo AQUA



Fonte: a autora.

Figura 15 - Curva analítica do ortofosfato para uso *in loco* utilizando o aplicativo AQUA



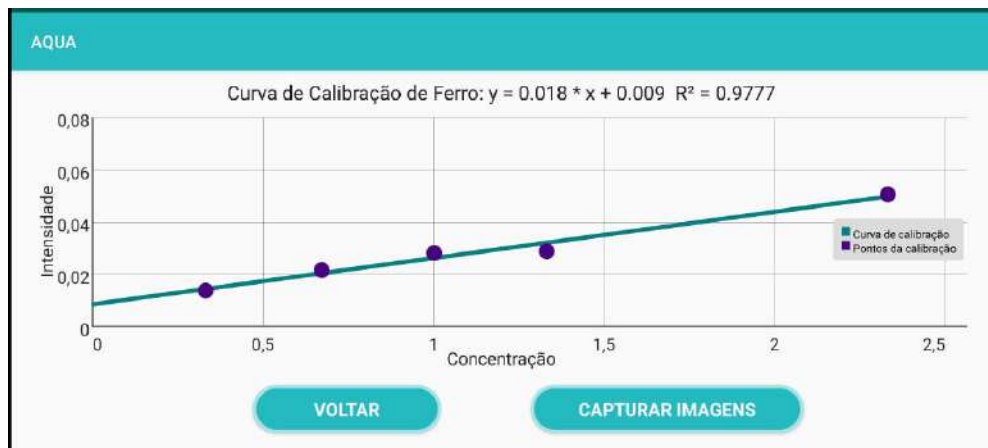
Fonte: a autora.

Figura 16 - Curva analítica da amônia para uso *in loco* utilizando o aplicativo AQUA



Fonte: a autora.

Figura 17 - Curva analítica do ferro para uso *in loco* utilizando o aplicativo AQUA



Fonte: a autora.

A Tabela 2 apresenta os resultados referente a qualidade da água em 9 rios urbanos da cidade de Foz do Iguaçu.

Tabela 2 - Resultados da qualidade da água em rios urbanos no município de Foz do Iguaçu/PR.

Parâmetros	M'Boicy	Mathias Almada	Arroio Dourado	Tamandua-zinho	Tamanduá	Arroio Pé Feio	Monjolo	Arroio Jupira	Córrego Rio Claro
Sonda Multiparâmetro									
pH	7,59	7,98	7,00	6,25	6,82	7,31	7,28	7,31	7,10
OD ⁽¹⁾ (mg L ⁻¹)	9,83	9,81	12,42	9,46	13,17	17,51	10,56	17,51	9,47
STD ⁽²⁾ (g L ⁻¹)	0,23	0,10	0,04	0,05	0,04	0,06	0,25	0,06	0,02
ORP ⁽³⁾ (mV)	191,00	248,00	245,00	165,00	152,00	114,00	180,00	114,00	158,00
Turbidez (NTU)	8,00	9,30	12,40	12,60	11,20	7,30	12,40	7,30	15,30
Análises (mg L ⁻¹)									
HPIC									
Lítio	ND ⁽⁴⁾	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sódio	13,15	3,22	1,17	D	D	3,78	29,44	7,33	ND
Amônia	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8,02	ND	ND
Potássio	2,06	D ⁽⁵⁾	D	D	D	D	5,53	1,44	ND
Cálcio	12,02	D	D	D	D	D	22,64	2,53	ND
Magnésio	3,82	D	D	D	D	D	7,90	2,96	ND
Fluoreto	ND	ND	ND	ND	ND	3,42	4,24	N/D	ND
Cloreto	43,18	12,30	5,74	7,35	3,31	0,00	115,85	16,45	3,82
Brometo	ND	ND	ND	ND	ND	71,75	1,63	0,51	ND
Nitrato	120,40	29,48	12,29	20,92	5,82	ND	95,87	22,38	7,51
Sulfato	ND	ND	ND	1,68	ND	ND	52,36	2,48	ND
Fosfato	21,65	21,65	ND	21,65	ND	ND	ND	ND	21,65
Nitrito	1,96	0,15	0,01	D	0,02	D	D	0,04	0,01
Aplicativo AQUA									
Amônia	ND	ND	ND	ND	ND	ND	D	ND	ND
Nitrito	1,20	0,10	0,15	0,37	ND	ND	0,81	ND	ND

Ferro	ND	0,87	0,51	0,99	0,18	ND	ND	ND	ND
Ortofosfato	ND	ND	ND	D	ND	ND	D	ND	ND
Espectrofotômetro UV-VIS									
Amônia	5,24	D	D	D	D	D	23,13	D	D
Nitrito	0,48	0,06	ND	ND	ND	ND	0,80	ND	ND
Ferro	ND	ND	D	D	D	D	D	D	D
Ortofosfato	D	ND	ND	ND	ND	ND	D	ND	ND

Fonte: a autora.

(¹)OD = oxigênio dissolvido; (²)STD = sólidos totais dissolvidos; (³)ORP = potencial de oxirredução;

(⁴)ND = não detectável; (⁵)D = detectável.

Com base nos dados da sonda multiparâmetro, foi observado que os valores de pH dos rios possuem uma variação consideravelmente pequena, de 6,25 a 7,98. Da mesma maneira procedeu com os outros parâmetros, que não apresentaram variações significativas entre si.

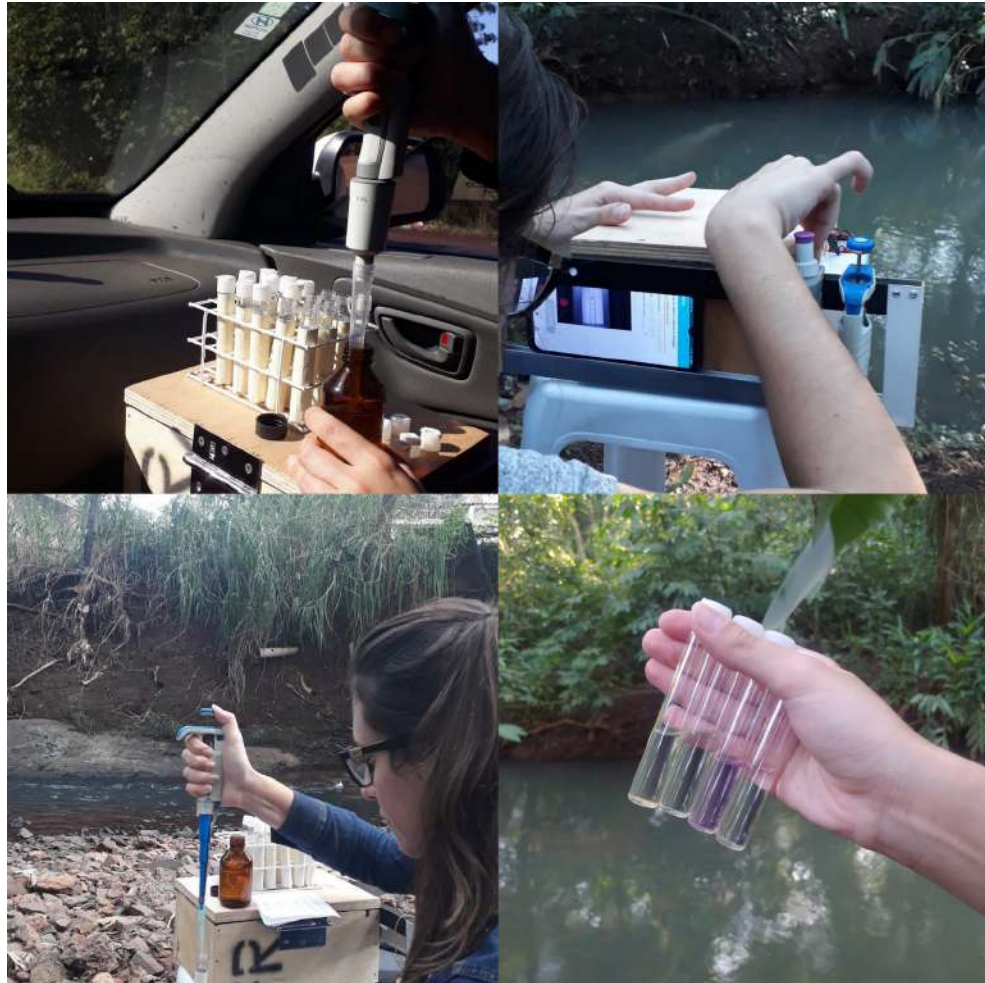
Por meio dos valores obtidos no HPIC, foi notado que o lítio não foi detectado em nenhuma amostra (Tabela 2). Os maiores valores correspondentes aos analitos de sódio, amônia, potássio, cálcio, magnésio, fluoreto, cloreto e sulfato foram quantificados no Rio Monjolo. A maior concentração de brometo foi no rio Arroio Pé Feio, enquanto a maior concentração de nitrato e nitrito, ainda segundo o HPIC, foi no Rio M'Boicy. O fosfato foi detectado e igualmente quantificado nos rios M'Boicy, Mathias Almada, Tamanduázinho e Córrego Rio Claro. Pelo aplicativo AQUA, os valores de amônia e ortofosfato foram detectados, mas não quantificados, já a concentração de nitrito pôde ser destacada em maior concentração no rio M'Boicy, seguido pelo rio Monjolo. Analisados os dados obtidos pelo espectrofotômetro UV-VIS, ficou evidente a similaridades em termos de maior concentração de analitos quantificáveis dos rios M'Boicy e Monjolo.

É possível estipular, através das análises realizadas, a ordem de poluição dos rios urbanos de Foz do Iguaçu. Apesar dos valores do aplicativo AQUA não serem numericamente os mesmos que nas metodologias mais robustas e cientificamente creditadas, fica perceptível que existe uma compatibilidade em caráter de classificação do rio mais poluído para o mais preservado. O aparato contendo os ensaios e o uso do aplicativo AQUA trouxeram a flexibilidade e acessibilidade de

realizar um monitoramento trabalhando diretamente no local da coleta das amostras, e ainda, sendo uma alternativa aos equipamentos convencionais, que são pouco acessíveis. O conceito de monitoramento desenvolvido pode ser aplicado utilizando de voluntários, comunidade local ou mesmo estudantes engajados com a causa ambiental, trazendo benefícios à comunidade em forma de conscientização, estímulo à preservação de rios urbanos e difusão do conhecimento científico.

Nesta etapa do estudo buscou-se validar o estudo de monitoramento, avaliando-se a possibilidade de análise *in loco*. Na Figura 18, estão dispostos alguns dos cenários onde foram realizadas as análises *in loco*. Pode-se observar a vasta aplicabilidade dos ensaios, que podem ser realizados em ambiente sem nenhuma ou pouca estrutura. A ferramenta pode ser transportada sem grandes dificuldades, e dessa forma, torna acessível o monitoramento ambiental. Em locais onde não há possibilidade de permanecer à margem do rio, é possível coletar a amostra e deslocar-se a um ambiente de maior segurança, podendo realizar as análises mesmo dentro de um automóvel estacionado.

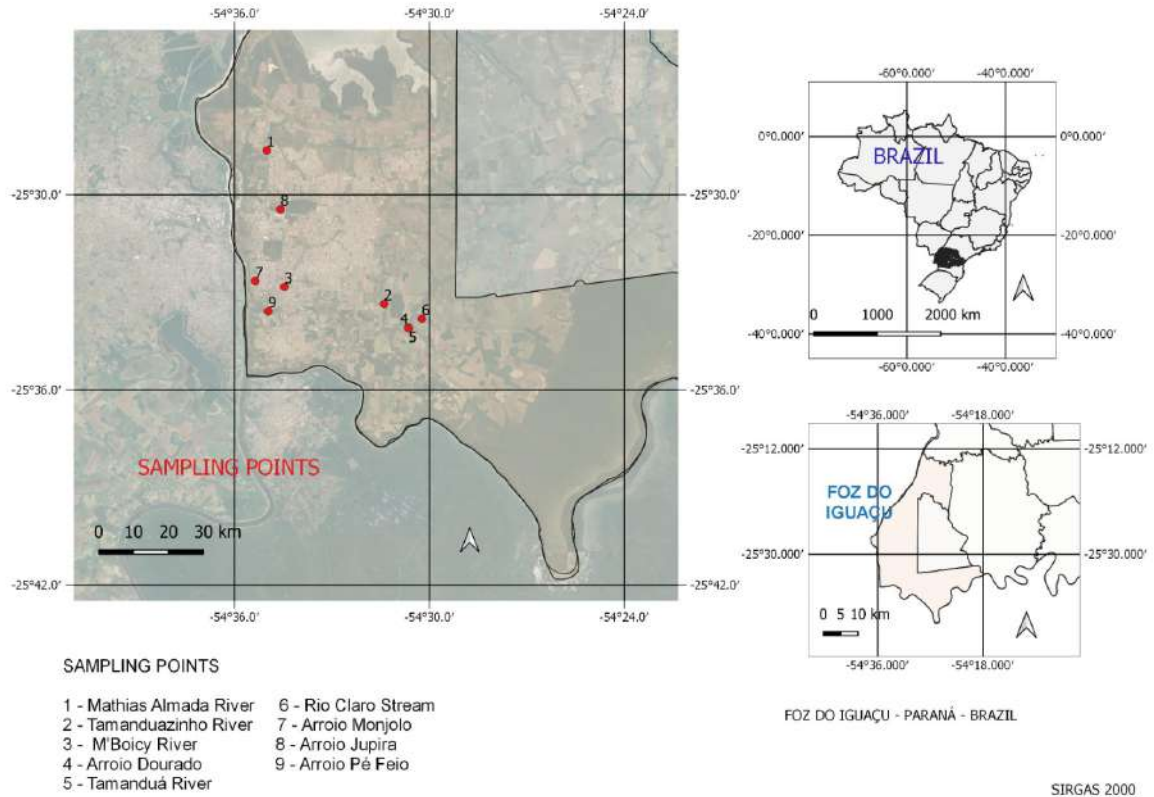
Figura 18 - Análise *in loco* de amostra de rio urbano



Fonte: a autora.

Com base nas coordenadas geográficas sinalizadas pelo aplicativo AQUA no momento da análise *in loco*, foi possível projetar em um mapa os rios urbanos monitorados, conforme a Figura 19.

Figura 19 - Georreferenciamento do monitoramento no município de Foz do Iguaçu/PR.



Fonte: a autora.

Pontos de amostragem: 1 - Rio Mathias Almada; 2 - Rio Tamanduázinho; 3 - Rio M'Boicy; 4 - Arroio Dourado; 5 - Rio Tamanduá; 6 - Córrego Rio Claro; 7 - Arroio Monjolo; 8 - Arroio Jupira; 9 - Arroio Pé Feio.

O georreferenciamento é de extrema importância para o monitoramento ambiental de rios urbanos, além de conscientizar os possíveis participantes de um monitoramento quanto à sua preservação em tempo real. O aplicativo permitiu a compilação dos dados de concentrações correspondentes ao nitrito, ortofosfato, amônia e ferro.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da adaptação realizada nas metodologias, foi possível avaliar, por meio do aplicativo AQUA, a ordem de poluição dos rios urbanos do município de Foz do Iguaçu/PR e projetá-las em um mapa por meio das coordenadas geográficas captadas pelo aplicativo na análise *in loco*.

Os ensaios de baixo custo, juntamente com o aparato desenvolvido e o aplicativo AQUA, trouxeram acessíveis os ensaios colorimétricos para grupos sem acesso a um espectrofotômetro UV-VIS, e ainda, a possibilidade de ensaios em meio às margens dos rios com poucos instrumentos.

Os ensaios tiveram seus custos e resíduos diminuídos frente às metodologias consolidadas, além da diminuição de custos operacionais do monitoramento dos rios urbanos. Os ensaios foram miniaturizados e o processo de análise de uma amostra de água do rio pôde ser simplificado.

REFERÊNCIAS

- ANA – Agência Nacional das Águas. **Gestão das Águas: Indústria**. Brasília, 2017.
- APHA – American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 26th ed. AWWA, WPCF, Washington, D.C., (2017).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12772: Água - Determinação de fósforo - Método de ensaio**. Rio de Janeiro: ABNT/CEE Comissão de Estudo Especial, 1992. 9 p.
- AWAN, F. et al.. Drinking water quality of various sources in Peshawar, Mardan, Kohat and Swat districts of Khyber Pakhtunkhwa province, Pakistan. **Brazilian Journal of Biology**, v. 84, p, 2022.
- BALDASSO, B. et al. Desenvolvimento de Aplicativo para Monitoramento Participativo de Mananciais. **Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química**. UNILA, 2021.
- BATISTA, Fábio Giovanni de Araújo. Método colorimétrico para identificação de formas nitrogenadas em águas de reservatórios destinados ao consumo humano no estado da Paraíba. **Revista Ambientale: Revista da Universidade Estadual de Alagoas/UNEAL**, Campina Grande, 2019. Trimestral. Disponível em: <<https://periodicosuneal.emnuvens.com.br/ambientale>>. Acesso em: 22 out. 2020.
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº357**, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U. nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63.
- HELPER, Gilson A., Vinícius S. Magnus, Fernanda C. Böck, Aline Teichmann, Marco F. Ferrão, and Adilson B. Da Costa. "PhotoMetrix: An Application for Univariate Calibration and Principal Components Analysis Using Colorimetry on Mobile Devices." **Journal of the Brazilian Chemical Society** 28, no. 2 (2017): 328-35.
- INMETRO. Coordenação Geral de Acreditação. **DOQ-CGCRE-008**: orientação sobre validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, abr. 2020. Revisão 08.
- MARQUES, Isadora Machado et al. Análise das águas superficiais de rios urbanos em Salvador – BA. In: CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, 14., 2017, Poços de Caldas. Poços de Caldas: **Simpósio de Águas Termais, Minerais e Naturais de Poços de Caldas**, 2017.
- ONU BR – NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL – ONU BR. **A Agenda 2030**. 2015. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/>>. Acesso em:28/04/23.
- PEREIRA, A. R. *et al.* Avaliação da qualidade da água superficial na área de influência de um lixão. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, n. 3, p. 239–246, set. 2013.
- PIRES, Nayara Luiz *et al.* Impacts of the Urbanization Process on Water Quality of Brazilian Savanna Rivers: The Case of Preto River in Formosa, Goiás State, Brazil. **International Journal Of Environmental Research And Public Health**. Basel, p. 10671-10686. dez. 2015.
- SOBRAL, Maria do Carmo Martins, et.al. "CLASSIFICAÇÃO DE CORPOS D'ÁGUA SEGUNDO A DIRETIVA-QUADRO DA ÁGUA DA UNIÃO EUROPÉIA – 2000/60/CE."

Revista Brasileira De Ciências Ambientais, no. 11 (2008): 30-39.

TOLEDO, L. G. DE .; NICOLELLA, G.. Índice de qualidade de água em microbacia sob uso agrícola e urbano. **Scientia Agricola**, v. 59, n. 1, p. 181–186, jan. 2002.