



Revisão dos métodos de determinação de nitrogênio e fósforo totais visando ao monitoramento em tempo real em cursos d'água **Juliana Cristina de Resende¹, Elias Borges Gutierrez², Hugo Vieira³, Luís Roberto Paschoal⁴**

¹ Acqua Nativa (juliana.resende@acquanativa.com.br)

² Acqua Nativa (elias@acquanativa.com.br)

³ Acqua Nativa (hugo@acquanativa.com.br)

⁴ Centro Universitário Central Paulista (UNICEP) e Acqua Nativa
(lr_paschoal@acquanativa.com.br)

Resumo

Com o aumento da poluição pontual e difusa, tem ocorrido a eutrofização de muitos corpos d'água e, consequentemente, a alteração de importantes parâmetros bióticos e abióticos dos ecossistemas aquáticos. As metodologias de determinação, em laboratório, das concentrações de nitrogênio e fósforo totais na água já são bastante consolidadas. Porém, a necessidade de coleta e transporte de amostras para a determinação em laboratório pode gerar erros durante as etapas de transporte e armazenamento, além de aumentar os custos e não permitir uma frequência maior de resultados. Verifica-se, portanto, a necessidade de investimento em metodologias que possam ser aplicadas *in situ* de maneira automatizada. No presente artigo, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre as metodologias de determinação de fósforo e nitrogênio totais visando à determinação automática *in situ* dessas duas variáveis com rapidez e confiabilidade. São discutidas as limitações e a aplicabilidade de cada técnica, com ênfase nos requisitos fundamentais para sua possível automação em iniciativas de monitoramento.

Palavras-chave: Monitoramento *in situ*. Nitrogênio total. Fósforo total.

Área Temática: Recursos Hídricos

Review of the methods for determination of total nitrogen and phosphorus for real-time water monitoring

Abstract

*The dissemination of point and non-point pollution sources causes the eutrophication of many surface water bodies and, consequently, the alteration of important biotic and abiotic parameters of the aquatic ecosystems. The laboratory methods for determination of total nitrogen and phosphorus in water are already well established. However, sample collection and transportation to laboratory can lead to errors during the transportation and storage stages, as well as an increase in costs, compromising a higher frequency of data. Therefore, it is necessary to invest in methods that can be used on-site in an automated way. A review of the methods for determining total phosphorus and nitrogen is presented throughout this paper aiming at their automatic *in situ* determination for saving time and producing reliable data. The limitations and applicability of each technique are discussed, with emphasis on the fundamental requirements for its possible automation under monitoring initiatives.*

Key words: On-site monitoring. Total nitrogen. Total phosphorus.

Theme Area: Water resources



1 Introdução

O nitrogênio e o fósforo são nutrientes fundamentais para a manutenção da produção primária nos ecossistemas aquáticos. Como fontes naturais dos mesmos, pode-se citar a deposição atmosférica, o intemperismo de rochas e solos e a decomposição da matéria orgânica. As fontes antropogênicas podem ser classificadas como pontuais ou difusas, sendo derivadas de atividades agrícolas e de lançamentos de efluentes industriais e domésticos (VON SPERLING, 2014). Até determinadas concentrações, que podem variar para cada ecossistema, eles contribuem para o equilíbrio do ambiente aquático e para o desenvolvimento de algas, macrófitas e bactérias responsáveis pela produção do oxigênio dissolvido na água. No entanto, com o lançamento de esgoto *in natura* nos corpos d'água e o crescimento desordenado das atividades industriais e agrícolas, tem sido observado o enriquecimento por nutrientes (eutrofização) de muitos ambientes, com implicações significativas na estrutura e funcionamento dos ecossistemas aquáticos (DODDS & SMITH, 2016; JENNY et al., 2016; SØNDERGAARD et al., 2017).

Com a eutrofização, há um aumento excessivo de algas, a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido no meio, o aumento da turbidez e a alteração do pH da água, diminuindo assim a abundância e a diversidade de espécies aquáticas sensíveis (FRIBERG et al., 2010; JENNY et al., 2016; SØNDERGAARD et al., 2017). Essas alterações interferem nos diversos serviços ecossistêmicos oferecidos pelos recursos hídricos, como o abastecimento humano, irrigação, dessedentação de animais, pesca, recreação, navegação e harmonia paisagística (BENNETT et al., 2009; DODDS et al., 2009). Os impactos gerados a partir do incremento das concentrações de nitrogênio e fósforo nos corpos d'água reforçam a necessidade de compreender a variabilidade espacial e temporal dos mesmos. Do ponto de vista da gestão dos recursos hídricos, a estimativa das concentrações desses nutrientes nos cursos d'água é uma das questões mais críticas, particularmente quando o corpo d'água é caracterizado por tempos de retenção elevados (ambientes lóticos) (CARRARO et al., 2012).

Diante da relevância desses nutrientes para a avaliação da qualidade da água, ambos são utilizados na composição de índices de qualidade para o monitoramento de cursos d'água por órgãos ambientais, como o Índice de Qualidade da Água (IQA) e o Índice de Estado Trófico (IET) (CETESB, 2017). No entanto, devido à necessidade de laboratórios adequados para a realização das análises laboratoriais e os custos envolvidos com a coleta, transporte e conservação de amostras, observa-se uma limitação temporal e espacial no monitoramento do nitrogênio, fósforo e de outras variáveis que compõem esses índices (ANA, 2013). A dinâmica desses nutrientes nas águas superficiais é caracterizada por elevada variabilidade espacial e temporal, e sua compreensão requer um planejamento adequado das campanhas de monitoramento e muitas vezes um grande número de amostragens (HORSBURGH et al., 2010, JONES et al., 2012). O número de determinações necessárias pode, muitas vezes, exceder a capacidade analítica mesmo de laboratórios bem organizados, se realizadas por meio dos métodos tradicionais (COPETTI et al., 2017).

Determinar metodologias que permitam aumentar a frequência de medição desses nutrientes é cada vez mais recomendado para a gestão dos recursos hídricos e a manutenção de seus usos múltiplos (CASSIDY e JORDAN 2011; CAPODAGLIO et al., 2016). Verifica-se a importância de se automatizar a determinação dessas variáveis para permitir, de maneira confiável, o aumento da frequência de análises e do número de corpos d'água abrangidos. Nesse contexto, o objetivo do presente artigo é realizar uma revisão bibliográfica dos métodos de determinação de fósforo e nitrogênio totais já existentes, visando à adaptação de metodologias para a automação *in situ* dos mesmos.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

2 Formas de fósforo e nitrogênio presentes no ambiente aquático

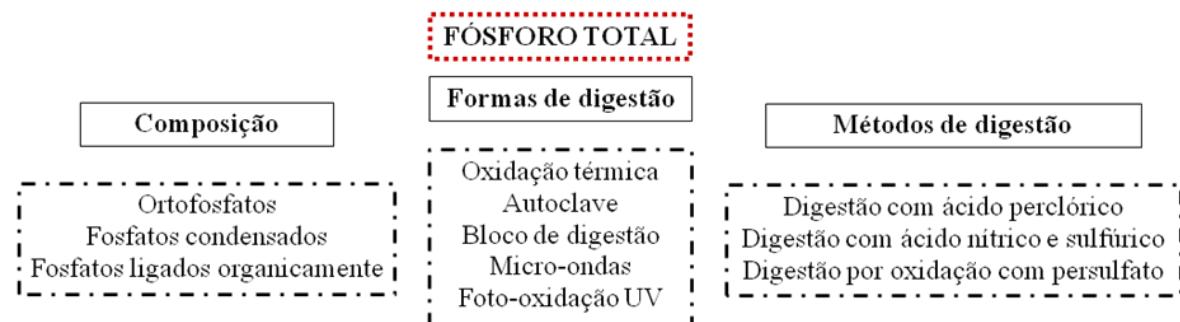
O fósforo está presente em águas naturais em três formas principais: ortofosfatos, fosfatos condensados (piro, meta e outros polifosfatos) e fosfatos ligados organicamente. Os compostos de fósforo podem ocorrer em solução, em organismos aquáticos vivos (algas, por exemplo) e adsorvidos ou incorporados em partículas abióticas ou bióticas mortas (APHA, 2012). A distribuição entre esses compartimentos é bastante variável e depende dos processos que operam nos sistemas aquáticos. Na forma de ortofosfato, o fósforo é facilmente utilizado por produtores primários, sendo a sua principal forma biodisponível (WORSFOLD et al., 2016). A determinação da concentração das diversas formas fosfatadas em água é realizada essencialmente por meio de espectrofotometria UV - Visível, sendo necessária digestão prévia no caso dos fosfatos orgânicos (APHA, 2012).

As formas de nitrogênio de maior interesse presentes nos ecossistemas aquáticos são: nitrogênio orgânico e amoniacal (formas reduzidas), nitrito e nitrato (formas oxidadas). O nitrogênio orgânico e o amoniacal podem ser determinados conjuntamente, sendo denominados, nesse caso, Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK). Para a determinação do NTK é necessária a digestão da amostra para a conversão do nitrogênio orgânico em amoniacal, destilação da amônia e posterior titulação. Já as determinações de nitrito e nitrato, geralmente, são baseadas em colorimetria, não sendo necessário realizar digestão (APHA, 2012).

3 Metodologias de determinação de fósforo total

Para a determinação da concentração de fósforo total, é necessário digerir a amostra para converter todas as formas de fósforo em ortofosfato detectável. A digestão é normalmente alcançada por oxidação térmica com hidrólise usando uma autoclave, bloco de digestão ou micro-ondas, ou por foto-oxidação UV com ou sem aquecimento (MAHER & WOO, 1998; WORSFOLD et al., 2016). Como apresentado na Figura 1, são três os métodos mais comumente utilizados: 1) Digestão com ácido perclórico, que é recomendado apenas para amostras de difícil digestão (por exemplo, sedimentos) por ser bastante eficaz, mas demandar elevado tempo; 2) Digestão com ácido nítrico e sulfúrico, que pode ser utilizada para a maioria das amostras; e 3) Digestão por oxidação com persulfato, que é o método mais simples e mais amplamente utilizado. (APHA, 2012; MAHER & WOO, 1998; NAGUL et al., 2015; WORSFOLD et al., 2016).

Figura 1 - Formas fosfatadas e principais métodos de digestão para a determinação da concentração de fósforo total em água.



A oxidação com o persulfato pode ser utilizada como método de digestão tanto do fósforo total como também do nitrogênio total. Isto é possível, porque a digestão abrange uma ampla faixa de pH. Durante o estágio inicial de digestão, o pH é alcalino ($\text{pH} > 12$) e, no estágio final, o pH se torna ácido ($\text{pH} < 2$), permitindo a oxidação das formas de nitrogênio a



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

nitrato e das formas de fósforo a ortofosfato (APHA, 2012; VALDERRAMA, 1981).

Após a oxidação da fração orgânica presente na amostra, utiliza-se um método para a quantificação do ortofosfato na água. Os métodos colorimétricos mais amplamente adotados são: 1) Método do ácido vanadomolibdofosfórico; 2) Método do cloreto estanoso; e 3) Método do ácido ascórbico (Tabela 1). O método mais utilizado é o terceiro, também conhecido como método do azul de molibdênio. Durante esse método, o ortofosfato se combina com um reagente misto composto por uma solução de ácido ascórbico, ácido sulfúrico 5N, molibdato de amônio e tartarato de antimônio e potássio, formando um complexo azul que obedece a Lei de Beer-Lambert quando as amostras são analisadas em espectrofotômetro a 880 nm (WORSFOLD et al., 2016).

Tabela 1 - Resumo dos métodos colorimétricos padrões para a determinação da concentração de fosfato na água.

Método	Faixa de concentração (mg PO ₄ ³⁻ P L ⁻¹)	Estabilidade do reagente	Tempo de formação do complexo (min)	Ions interferentes	Observações em relação à automação do método
Método do ácido vanadomolibdofosfórico	1,0 - 18	> 1 ano	≥ 10	AsO ₄ ³⁻ , F, Th, Bi, S ₂ ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SCN ⁻ ou excesso de molibdato	O mais utilizado em sensores automatizados; baixa sensibilidade; boa estabilidade do reagente.
Método do cloreto estanoso	0,007 - 2	> 6 meses	> 10, < 12	Semelhante ao método do ácido vanadomolibdofosfórico	Boa estabilidade e sensibilidade ao reagente. A viscosidade do reagente é um desafio para uso em sistemas microfluídicos.
Método do ácido ascórbico	0,01 - 2,0	1 semana	> 10, < 30	AsO ₄ ³⁻ , Cr ⁶⁺ , NO ₂ ⁻	O mais utilizado em sensores online. Boa sensibilidade; baixa estabilidade do reagente.

Fonte: adaptado de DUFFY e REGAN (2017)

Também é possível determinar a concentração de fósforo total na água a partir de kits de reagentes pré-preparados como, por exemplo, os kits Nanocolor® (Macherey-Nagel), Spectroquant® (Merck) e Spectro Kit® (Alfakit). Segundo informações dos fabricantes, os dois primeiros são baseados na determinação fotométrica com azul de molibdênio após hidrolise ácida e oxidação em termorreator. Já o kit da marca Alfakit é uma adaptação do método do ácido vanadomolibdofosfórico. As vantagens em se utilizar kits pré-preparados são principalmente o fato dos reagentes estarem disponíveis comercialmente já prontos para aplicação e a pequena área de trabalho requerida. No entanto, cria-se uma dependência do fabricante, há a necessidade da determinação prévia da faixa de concentração presente na amostra e os valores mínimos detectados por alguns kits são superiores às concentrações normalmente observadas no ambiente aquático (POMPÊO et al., 2017).

4 Metodologias de determinação de nitrogênio total

Assim como para determinar a concentração de fósforo total, é necessária a digestão prévia das formas de nitrogênio presentes na amostra a nitrato, seguida da quantificação do mesmo. A digestão também pode ser realizada por oxidação térmica (com autoclave, bloco de digestão ou micro-ondas) ou por foto-oxidação UV com ou sem aquecimento. Os métodos mais utilizados são a digestão por persulfato e a digestão Kjeldahl (Figura 2). A última é

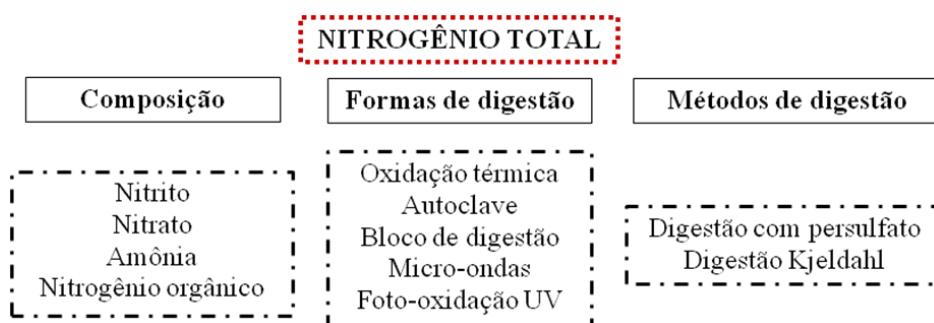


6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

parcial, pois não engloba as formas oxidadas de nitrogênio (nitrito e nitrato), sendo necessário determinar as concentrações de NO₃ e NO₂ separadamente e então somar ao Nitrogênio Total Kjeldahl (APHA, 2012).

Figura 2 - Formas nitrogenadas e principais métodos de digestão para a determinação da concentração de nitrogênio total em água.



Após a oxidação das demais formas de nitrogênio a nitrato através do método de digestão com persulfato, é necessário determinar a concentração de nitrato presente na amostra. Os métodos padrões para a determinação de nitrato estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resumo dos métodos padrões de determinação de nitrato.

Método	Faixa de concentração (mg NO ₃ - N L ⁻¹)	Estabilidade do reagente	Tempo de medição (min)	Observações em relação à automação do método
Espectrofotometria UV	0 -11	-	< 1 min	Nem sempre é necessário o uso de reagentes; elevado gasto de energia; fontes de luz relativamente caras; leitura em múltiplos comprimentos de onda
Cromatografia	A partir de 0,1	-	-	Instrumentação complicada e cara; limite de detecção alto
Eletrodo	0,14 - 1400	-	1 min	Requer elevada frequência de calibração
Redução por cádmio	0,01 - 1,0	1 mês	< 15 min após a redução pela coluna	Diffícil de automatizar; múltiplas etapas; difícil manutenção da coluna de cádmio; produção de resíduos tóxicos
Redução por cloreto titanoso	0,1 - 20	Estável	Até o eletrodo estabilizar	Requer calibração
Redução automática com hidrazina	0,01 -10	1 mês	10 min para o desenvolvimento da cor após a redução	É necessário um passo extra de aquecimento; produção de resíduos tóxicos

Fonte: adaptado de DUFFY e REGAN (2017)

No entanto, nem todas as metodologias existentes para a determinação de nitrato já foram avaliadas e validadas para serem utilizadas após o método de digestão com persulfato (APHA, 2012). O método mais amplamente utilizado após a digestão conjunta do nitrogênio e



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

fósforo utilizando o persulfato é o de redução de nitrato a nitrito utilizando uma coluna de cádmio. No entanto, esse método demanda elevado tempo para execução (se comparado a outros métodos), é de difícil automação, além de produzir resíduos tóxicos (DUFFY e REGAN, 2017).

Para a determinação do nitrogênio total, também existem kits de reagentes pré-preparados comercializados: Nanocolor® (Macherey-Nagel), Spectroquant® (Merck) e Spectro Kit® (Alfakit). Segundo informações dos fabricantes, o kit Nanocolor® se baseia na decomposição oxidativa em mistura de ácido sulfúrico/ácido fosfórico usando um bloco digestor; o Spectroquant®, no método de Koroleff, utilizando um reagente oxidante em um termorreator; e o Spectro Kit®, no método do persulfato, com oxidação em meio alcalino das demais formas de nitrogênio, convertendo-as a nitrato.

5 Considerações finais

A importância do nitrogênio e do fósforo para a manutenção dos ecossistemas aquáticos e o potencial de impacto dos mesmos quando presentes em elevadas concentrações reforçam a importância de se utilizar métodos analíticos confiáveis para a determinação das suas concentrações. Concomitantemente, verifica-se a necessidade de automação desses métodos de maneira a permitir uma ampliação temporal e espacial do monitoramento e a criação de um produto nacional para determinação dessas variáveis *in situ* de maneira confiável.

Para ambos os nutrientes, há uma predominância dos métodos espectrofotométricos e os maiores limitantes para a automação dos mesmos em campo são a necessidade de realização da etapa de digestão e, para o fósforo, a baixa estabilidade do ácido ascórbico. Autores tem sugerido a utilização de modelos para estimar as concentrações de nitrogênio e fósforo totais na água a partir da determinação da concentração de outras variáveis com metodologias mais simples (por exemplo, nitrato ou fosfato), de maneira que não seja necessária a realização da etapa de digestão (CHRISTENSEN et al., 2002; JEONG et al., 2007; LEE et al., 2013). Embora o uso desses modelos torne as determinações mais rápidas e simples e eles tenham se mostrado adequados em muitas situações, vale lembrar que representam uma determinação indireta e seus resultados são, de maneira geral, bastante específicos para determinado sistema, sendo necessário adaptar a modelagem para ambientes com características diferentes (LEE et al., 2013).

Existem poucos produtos comerciais disponíveis para a quantificação das formas totais de nitrogênio e fósforo automaticamente *in situ* e os já existentes são produzidos por empresas estrangeiras, com elevado custo de importação. Observando as metodologias adotadas nos produtos já existentes e nos artigos citados no presente trabalho, verifica-se uma tendência a se utilizar o método de digestão conjunta do nitrogênio e do fósforo por ultravioleta com persulfato. O método mais utilizado para a determinação do fosfato, após a etapa de digestão, é o do azul de molibdênio, sendo necessária uma atenção especial em relação à estabilidade do ácido ascórbico. Para o nitrogênio, observa-se a utilização *in situ* do método de redução automática com hidrazina empregando alguns reagentes diferentes do método original para reduzir a toxicidade dos resíduos produzidos. A espectrofotometria UV também tem demonstrado um elevado potencial para a determinação de nitrogênio total *in situ*, apresentando as vantagens de demandar menor tempo e utilizar menos reagentes. No entanto, ainda é um desafio a aplicação desta metodologia após a etapa de digestão uma vez que o persulfato e alguns outros interferentes (por exemplo, matéria orgânica) também absorvem na região UV.



Referências

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: 2013.** Brasília: ANA, 2013. 432 p.
- APHA, AWWA, WEF **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** (22nd Ed.). Washington D.C.: American Public Health Association, 2012. 1496 p.
- BENNETT, E. M.; PETERSON, G. D.; GORDON, L. J. Understanding relationships among multiple ecosystem services. **Ecology Letters**, v. 12, n. 12, 2009, p. 1394-1404.
- CAPODAGLIO, A. G.; CALLEGARI, A.; MOLOGNONI, D. Online monitoring of priority and dangerous pollutants in natural and urban waters: a state-of-the-art review. **Management of Environmental Quality: An International Journal**, v. 27, n. 5, 2016, p. 507-536.
- CARRARO, E.; GUYENNIN, N.; HAMILTON, D.; VALSECCHI, L.; MANFREDI, E.; VIVIANO, G.; SALERNO, F.; TARTARI, G.; COPETTI, D. Coupling high-resolution measurements to a three-dimensional lake model to assess the spatial and temporal dynamics of the cyanobacterium *Planktothrix rubescens* in a medium-sized lake. **Hydrobiologia**, v. 698, 2012, p. 77-95.
- CASSIDY, R.; JORDAN, P. Limitations of instantaneous water quality sampling in surface-water catchments: comparison with near-continuous phosphorus time-series data. **Journal of Hydrology**, v. 405, n. 1–2, 2011, 182-193.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2016.** São Paulo: CETESB, 2017. 287 p.
- COPETTI, D.; VALSECCHI, L.; CAPODAGLIO, A. G.; TARTARI, G. Direct measurement of nutrient concentrations in freshwaters with a miniaturized analytical probe: evaluation and validation. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, 2017, p. 144.
- CHRISTENSEN, V. G.; RASMUSSEN, P. P.; ZIEGLER, A. C. Real-time water quality monitoring and regression analysis to estimate nutrient and bacteria concentrations in Kansas streams. **Water Science and Technology**, v. 45, 2002, p. 205-211.
- DODDS, W. K.; BOUSKA, W. W.; EITZMANN, J. L.; PILGER, T. J.; PITTS, K. L.; RILEY, A. J.; SCHLOESSER, J. T.; THORNBURGH, D. J. Eutrophication of U.S. freshwaters: analysis of potential economic damages. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 1, 2009, p. 12-19.
- DODDS, W. K.; SMITH, V. H. Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams. **Inland Waters**, v. 6, n. 2, 2016, p. 155-164.
- DUFFY, G.; REGAN, F. Recent Developments in Sensing Methods for Eutrophying Nutrients with a Focus on Automation for Environmental Applications. **Analyst**, 2017.



6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

FRIBERG, N.; SKRIVER, J.; LARSEN, S. E.; PEDERSEN, M. L.; BUFFAGNI, A. Stream macroinvertebrate occurrence along gradients in organic pollution and eutrophication. **Freshwater Biology**, v. 55, n. 7, 2010, p. 1405-1419.

HORSBURGH, J. S.; SPACKMAN, J. A.; STEVENS, D. K.; TARBOTON, D. G.; MESNER, N. O. A sensor network for high frequency estimation of water quality constituent fluxes using surrogates. **Environmental Modelling & Software**, v. 25, n. 9, 2010, p. 1031-1044.

JENNY, J-P.; FRANCUS, P.; NORMANDEAU, A.; LAPOINTE, F. O.; PERGA, M-E.; OJALA, A.; SCHIMMELMANN, A.; ZOLITSCHKA, B. Global spread of hypoxia in freshwater ecosystems during the last three centuries is caused by rising local human pressure. **Global Change Biology**, v. 22, 2016, p. 1481-1489.

JONES, A. S.; HORSBURGH, J. S.; MESNER, N. O.; RYEL, R. J.; STEVENS, D. K. Influence of sampling frequency on estimation of annual total phosphorus and total suspended solids loads. **Journal of the American Water Resources Association**, v. 48, n. 6, 2012, p. 1258-1275.

LEE, E.; HAN, S.; KIM, H. Development of Software Sensors for Determining Total Phosphorus and Total Nitrogen in Waters. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, v. 10, n. 1, 2013, p. 219-236.

MAHER, W.; WOO, L. Procedures for the storage and digestion of natural waters for the determination of filterable reactive phosphorus, total filterable phosphorus and total phosphorus. **Analytica Chimica Acta**, v. 375, 1998, p. 5-47.

NAGUL, E. A.; MCKELVIE, I. D.; WORSFOLD, P.; KOLEV, S. D. The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box. **Analytica chimica acta**, v. 890, 2015, p. 60-82.

POMPÊO, M. L. M.; SILVA, S. C.; CARLOS, V. M. Portal de Ecologia Aquática - Kit para determinação da qualidade da água. Disponível em: <http://ecologia.ib.usp.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=16&Itemid=276>. Acesso em: 10 nov 2017.

SØNDERGAARD, M.; LAURIDSEN, T. L.; JOHANSSON, L. S.; JEPPESEN, E. Nitrogen or phosphorus limitation in lakes and its impact on phytoplankton biomass and submerged macrophyte cover. **Hydrobiologia**, v. 795, 2017, p. 35-48.

VALDERRAMA, J. C. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. **Marine Chemistry**, v. 10, 1981, p. 109-122.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Volume 7: **Estudos e modelagem da qualidade da água de rios**. 2. Ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014. 592p.

WORSFOLD, P.; MCKELVIE, I.; MONBET, P. Determination of phosphorus in natural waters: A historical review. **Analytica Chimica Acta**, v. 918, 2016, p. 8-20.