

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação

Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos

Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**A presença e o impacto ambiental do nitrato como contaminante emergente
em amostras da rede de abastecimento e corpos pluviais na cidade de Pelotas
-RS**

Eduardo Grill da Silva Carvalho

Pelotas, 2025

Eduardo Grill da Silva Carvalho

**A presença e o impacto ambiental do nitrato como contaminante emergente
em amostras da rede de abastecimento e corpos pluviais na cidade de Pelotas
-RS**

Defesa de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química, da
Universidade Federal de Pelotas, como requisito
parcial à obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientadora: Profª Dra. Clarissa Marques Moreira dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Wiliam Boschetti

Pelotas, 2025

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

C331p Carvalho, Eduardo Grill da Silva

A presença e o impacto ambiental do nitrato como contaminante emergente em amostras da rede de abastecimento e corpos pluviais na cidade de Pelotas -RS [recurso eletrônico] / Eduardo Grill da Silva Carvalho ; Clarissa Marques Moreira dos Santos, orientadora ; Wiliam Boschetti, coorientador. — Pelotas, 2025.
131 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2025.

1. Nitrato. 2. Pelotas. 3. Qualidade da água. 4. Impacto ambiental. 5. Contaminação. I. Santos, Clarissa Marques Moreira dos, orient. II. Boschetti, Wiliam, coorient. III. Título.

CDD 628.161

Eduardo Grill da Silva Carvalho

A presença e o impacto ambiental do nitrato como contaminante emergente em amostras da rede de abastecimento e corpos pluviais na cidade de Pelotas -RS

Dissertação aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 04/07/2025

Banca Examinadora:

Prof^a. Dra. Clarissa Marques Moreira dos Santos (Orientadora)

Doutora em Ciências – área Química Analítica pela Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. Alan dos Santos da Silva

Doutor em Ciências – área Química Inorgânica pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dra. Adriane Medeiros Nunes

Doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Maria

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço à minha namorada, Gabriela Quevedo, pelo apoio incondicional, pela companhia nas noites em claro durante os estudos e, por ser meu porto seguro nos momentos de dificuldades. Sua presença foi fundamental para que este trabalho se concretizasse.

Aos meus orientadores, Prof.^a Dra. Clarissa Marques Moreira dos Santos, orientadora, e Prof. Dr. William Boschetti, coorientador, agradeço pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa, pela constante disponibilidade, pelos ensinamentos, diálogos e pela parceria ao longo desta jornada.

Agradeço aos meus pais e avós, pelo incentivo permanente à minha formação e por me proporcionarem uma base educacional sólida e com qualidade desde os primeiros anos.

Aos meus queridos alunos de iniciação científica, Endriw Farias Veiga, Graziela Franco Assumpção e Rhaissa Crisleyne de Freitas, agradeço por caminharem ao meu lado durante o desenvolvimento desta pesquisa. A troca de experiências e aprendizados com vocês foi essencial para minha trajetória na pós-graduação.

Aos amigos, colegas e companheiros que estiveram presentes ao longo do percurso, minha gratidão por todo o apoio, pelas conversas encorajadoras e pelos cafés nos intervalos.

Agradeço às agências de fomento CAPES e FAPERGS pelo suporte financeiro e incentivo à pesquisa, que viabilizaram a realização deste mestrado.

À Agência da Lagoa Mirim da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), agradeço a realização das análises físico-químicas. Ao Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE) de Porto Alegre, agradeço pelas análises de nitrato conduzidas por cromatografia iônica.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Alan dos Santos da Silva e Prof.^a Dra. Adriane Medeiros Nunes, agradeço o tempo dedicado e pelas contribuições para o aprimoramento desta pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da UFPel pela oportunidade de formação acadêmica e profissional, e por todo o suporte ao longo desta importante etapa de minha vida profissional.

Resumo

CARVALHO, Eduardo Grill da Silva. **A presença e o impacto ambiental do nitrato como contaminante emergente em amostras da rede de abastecimento e corpos pluviais na cidade de Pelotas -RS**. 2025. 131f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2025.

O nitrato é considerado um contaminante emergente com preocupação global, podendo impactar a qualidade da água e apresentando riscos potenciais a saúde em áreas urbanas, além de ameaçar diretamente ecossistemas quando em alta concentração. O nitrato pode impactar na saúde ocasionando a metahomoglobinemia, hipertensão, intoxicação, cianose grave, aumento da mortalidade infantil, distúrbios da glândula tireoide, dores de cabeça, urticária, defeitos citogenéticos e malformações congênitas, além de diversos tipos de doenças carcinogênicas que estão sendo vinculadas a este contaminante. Este trabalho tem como objetivo avaliar a concentração de nitrato em amostras de águas de abastecimento e corpos hídricos da cidade de Pelotas – RS, analisando seus impactos ambientais e riscos à saúde pública. Foram coletadas amostras em diferentes pontos da cidade, considerando áreas urbanas, classificadas em água de abastecimento, água subterrânea e água residual. As análises foram realizadas por espectrofotometria UV-Vis e eletrodo íon seletivo, com base nos métodos oficiais relatados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Os resultados indicam que nas amostras de águas subterrâneas os valores para nitrato ultrapassam os limites permitidos de 45 mg/L, tendo a maior concentração obtida de 80 mg/L de nitrato, sugerindo contaminação por fontes antropogênicas. Os resultados obtidos tiveram valores adequados para exatidão e precisão, com ensaios de recuperação de 83 e 97% e desvio padrão relativo abaixo de 5%. Diante o supracitado, conclui-se que foi possível aplicar a metodologia oficial 4500-NO₃⁻ - D para o eletrodo íon seletivo em amostras de água subterrânea, constituindo uma alternativa viável à cromatografia iônica para análise de água subterrânea, oferecendo uma técnica mais simples e de baixo custo, sem comprometer a seletividade proporcionada pela cromatografia iônica.

Palavras-chave: nitrato, qualidade da água, contaminação, Pelotas, impacto ambiental.

Abstract

CARVALHO, Eduardo Grill da Silva. **The presence and environmental impact of nitrate as an emerging contaminant in samples from the water supply network and water bodies in the city of Pelotas - RS.** 2025. 131f. Dissertation (Master's in Chemistry) - Postgraduate Program in Chemistry, Center for Chemical, Pharmaceutical and Food Sciences, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2025.

Nitrate is considered an emerging contaminant of global concern, which can impact water quality and pose potential health risks in urban areas, in addition to directly threatening ecosystems when in high concentrations. Nitrate can impact health by causing methemoglobinemia, hypertension, poisoning, severe cyanosis, increased infant mortality, thyroid gland disorders, headaches, hives, cytogenetic defects and congenital malformations, in addition to several types of carcinogenic diseases that are being linked to this contaminant. This study aims to evaluate the concentration of nitrate in samples of water supplies and water bodies of the city of Pelotas - RS, analyzing its environmental impacts and risks to public health. Samples were collected at different points of the city, considering urban areas, classified as supply water, groundwater and wastewater. The analyses were performed by UV-Vis spectrophotometry and ion selective electrode, based on the official methods reported in the *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. The results indicate that groundwater nitrate values exceed the permitted limits, concentrations of 80 mg/L, suggesting contamination by anthropogenic sources. The results obtained had adequate values for accuracy and precision, with recovery tests of 83 and 97% and relative standard deviation below 5%. In view of the above, it is concluded that it was possible to apply the official 4500-NO₃⁻ - D methodology for the ion selective electrode in groundwater samples, constituting a viable alternative to ion chromatography for groundwater analysis, offering a simpler and low-cost technique, without compromising the selectivity provided by ion chromatography.

Keywords: nitrate, water quality, contamination, Pelotas, environmental impact.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Bacias hidrográficas do Rio Grande do Sul.....	12
Figura 2	Bacia hidrográfica Mirim São Gonçalo.....	13
Figura 3	Despejo incorreto de esgoto não tratado, apresentando eutrofização no meio aquático.....	17
Figura 4	A. Contexto continental; B. Contexto federal; C. Localização do canal São Gonçalo entre a Laguna dos Patos e a Lagoa Mirim; D. Canal São Gonçalo, principais corpos hídricos e municípios.....	22
Figura 5	Em (a) a Figura de um instrumento de feixe simples, enquanto em (b) um desenho de um instrumento de feixe duplo.....	27
Figura 6	Eletrodo íon seletivo para nitrato Hanna instruments HI4113.....	31
Figura 7	Fluxograma do consumo e fontes das águas em Pelotas – RS.....	38
Figura 8	Mapa dos locais de Coleta de Amostras de Água – Pelotas/RS....	40
Figura 9	Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para amostras de água provindas de três fontes (Abastecimento, Subterrânea e Residual) dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)	45
Figura 10	Curva de calibração extrapolada para nitrato com concentrações de 0,1 a 100 mg/L por espectrofotômetro UV-Vis sem correção.....	47
Figura 11	Curva de calibração extrapolada para nitrato com concentrações de 0,1 a 100 mg/L por espectrofotômetro UV-Vis com as correções 1:1	48
Figura 12	Curva de calibração extrapolada para nitrato com concentrações de 0,1 a 100 mg/L por espectrofotômetro UV-Vis com as correções 1:2	48
Figura 13	Comparação entre as curvas de calibração de nitrato para a faixa linear por espectrofotômetro UV-Vis para as correções 1:1 e 1:2.....	50

Figura 14	Comparação entre inclinações de retas entre grupo controle (cor azul – água ultrapura) e os grupos 2 (cor laranja – água de abastecimento) e 3 (cor cinza – água residual) com adição de analito nas concentrações 2, 6 e 10 mg/L de nitrato para avaliar interferência de matriz para correção (1:1) por espectrofotômetro UV-Vis.....	52
Figura 15	Comparação entre inclinações de retas entre grupo controle (cor azul – água ultrapura) e os grupos 2 (cor laranja – água de abastecimento) e 3 (cor cinza – água residual) com adição de analito nas concentrações 2, 6 e 10 mg/L de nitrato para avaliar interferência de matriz para correção (1:2) por espectrofotômetro UV-Vis.....	53
Figura 16	Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para diferentes concentrações de cloreto (50 – 500 mg/L a partir do sal NaCl) dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 300 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)	55
Figura 17	Avaliação da interferência do cloreto nas concentrações 50 a 500 mg/L a partir do sal NaCl por espectrofotometria UV-Vis.....	56
Figura 18	Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para diferentes concentrações de cloreto (50 – 500 mg/L a partir do sal NaCl) dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 300 nm em amostras de água de abastecimento. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)	57
Figura 19	Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para diferentes concentrações de cloreto (50 – 350 mg/L a partir do sal NaCl) dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm em amostras de água de residual. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)	57
Figura 20	Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para diferentes concentrações de cloreto (50 – 350 mg/L a partir do sal NaCl) dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm em amostras de água de residual com adição de padrão de nitrato na concentração	

	de 10 mg/L. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)	58
Figura 21	Curva de calibração obtida por eletrodo íon seletivo para nitrato nas concentrações de 1 a 400 mg/L.....	67
Figura 22	Curva de calibração obtida por eletrodo íon seletivo para nitrato nas concentrações de 2,5 a 20 mg/L.....	68
Figura 23	Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas subterrâneas na semana 1 em comparação com um padrão de nitrato com concentração de 10 mg/L dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 350 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)	74
Figura 24	Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas da rede de abastecimento na semana 1 em comparação com um padrão de nitrato com concentração de 10 mg/L dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 350 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)	75
Figura 25	Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas residuais na semana 1 em comparação com um padrão de nitrato com concentração de 20 mg/L dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 350 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)	75
Figura 26	Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas subterrâneas na semana 2 em comparação com um padrão de nitrato com concentração de 10 mg/L dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 350 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)	80

Figura 27	Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas subterrâneas na semana 3 em comparação com um padrão de nitrato com concentração de 20 mg/L dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)	83
Figura 28	Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas subterrâneas em comparação com as águas de abastecimento na semana 3 dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)	83
Figura 29	Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas residuais na semana 3 em comparação com um padrão de nitrato com concentração de 20 mg/L dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)	84
Figura 30	Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas subterrâneas em comparação com amostras residuais na semana 4 dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)	86
Figura 31	Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas da rede de abastecimento na semana 4 dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)	87
Figura 32	Resultados obtidos de nitrato por UV-Vis, em amostras de água residuária do Canal do Pepino e da Lagoa de Estabilização nas semanas 1 a 4.....	88

Figura 33	Resultados obtidos de nitrato por UV-Vis, em amostras de água abastecimento dos bairros Centro, Fátima, Fragata e Cohab II nas semanas 1 a 4.....	88
Figura 34	Resultados obtidos de nitrato por UV-Vis, em amostras de água subterrânea dos poços artesianos Centro, 9º Distrito de Pelotas, Laranjal e Monte Bonito nas semanas 1 a 4.....	89
Figura 35	Resultados obtidos de nitrato por ISE, em amostras de água residuária do Canal do Pepino e da Lagoa de Estabilização nas semanas 1 a 4.....	89
Figura 36	Resultados obtidos de nitrato por ISE, em amostras de água abastecimento dos bairros Centro, Fátima, Fragata e Cohab II nas semanas 1 a 4.....	90
Figura 37	Resultados obtidos de nitrato por ISE, em amostras de água subterrânea dos poços artesianos Centro, 9º Distrito de Pelotas, Laranjal e Monte Bonito nas semanas 1 a 4.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classes de qualidade da água de acordo com uso.....	25
Tabela 2	Fator de conversão $\text{N-NO}_3^-/\text{L} \rightarrow \text{mg/L}$	25
Tabela 3	Reagentes utilizados no trabalho.....	36
Tabela 4	Locais de Coleta de Amostras de Água e suas Respectivas Coordenadas Geográficas – Pelotas/RS.....	39
Tabela 5	Avaliação da perda de nitrato durante a filtração de amostras por espectrofotometria UV-Vis.....	44
Tabela 6	Valores de absorbância obtidos por espectrofotometria UV-Vis para a curva de calibração extrapolada de 0,1 a 100 mg/L de nitrato sem correção e nas correções 1:1 e 1:2.....	49
Tabela 7	Comparação entre as inclinações das retas geradas nas amostras de abastecimento (AA) e residual (AR) com o grupo controle (UP) para avaliação do efeito de matriz por Teste t de Welch com nível de confiança de 95% com $t_{\text{tab}} = 4,30$	53
Tabela 8	Valores de concentração de nitrato obtidos a partir dos testes de seletividade para o grupo 1 (água ultrapura) no espectrofotômetro UV-Vis (n=3)	54
Tabela 9	Valores de concentração de nitrato obtidos a partir dos testes de seletividade para o grupo 2 (água de abastecimento) no espectrofotômetro UV-Vis (n=3)	54
Tabela 10	Valores de concentração de nitrato obtidos a partir dos testes de seletividade para o grupo 3 (água residual) no espectrofotômetro UV-Vis (n=3)	54
Tabela 11	Valores de absorbância obtidos para medidas de 10 brancos analíticos com correção 1:1 por espectrofotômetro UV-Vis.....	59

Tabela 12	Valores de absorbância obtidos para medidas de 10 brancos analíticos com correção 1:2 por espectrofotômetro UV-Vis.....	60
Tabela 13	Comparação entre os limites de detecção e de quantificação para espectrofotômetro UV-Vis.....	60
Tabela 14	Valores aceitáveis para avaliação da exatidão para método por adição e recuperação.....	61
Tabela 15	Resultados obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em amostras de água residual ARP 1:1 por espectrofotômetro UV-Vis.....	62
Tabela 16	Resultados obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em amostras de água residual ARP 1:2 por espectrofotômetro UV-Vis.....	62
Tabela 17	Valores obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em amostras de água residual ARS 1:1 por espectrofotômetro UV-Vis.....	63
Tabela 18	Valores obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em amostras controle (água ultrapura) 1:1 por espectrofotômetro UV-Vis.....	64
Tabela 19	Valores obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em amostras controle (água ultrapura) 1:2 por espectrofotômetro UV-Vis.....	64
Tabela 20	Valores obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em amostras da rede de abastecimento 1:1 por espectrofotômetro UV-Vis.....	64
Tabela 21	Valores obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em amostras da rede de abastecimento 1:2 por espectrofotômetro UV-Vis.....	65

Tabela 22	Resultados obtidos em milivolts para medidas de 10 brancos analíticos para eletrodo íon seletivo.....	68
Tabela 23	Comparação entre os limites de detecção e de quantificação eletrodo íon seletivo.....	69
Tabela 24	Resultados obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em amostras de água residual por eletrodo íon seletivo.....	70
Tabela 25	Resultados obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em grupo controle (água ultrapura) por eletrodo íon seletivo.....	70
Tabela 26	Resultados obtidos por eletrodo íon seletivo para concentração de nitratos nos pontos de coleta ASC e ARS comparando a temperatura indicada pelo fabricante (20 a 30 °C) e temperaturas altas (33 °C) (n=3)	71
Tabela 27	Semanas de coletas das amostras para posterior análise.....	72
Tabela 28	Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 1 de água residual e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{tab} = 9,92$	73
Tabela 29	Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 1 de águas subterrâneas e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{tab} = 9,92$	73
Tabela 30	Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 1 de água de abastecimento e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{tab} = 9,92$	73

Tabela 31	Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 2 de água subterrânea e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{\text{tab}} = 9,92$	78
Tabela 32	Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 2 de água de abastecimento e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{\text{tab}} = 9,92$	79
Tabela 33	Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 3 de água residual e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{\text{tab}} = 9,92$	81
Tabela 34	Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 3 de água subterrânea e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{\text{tab}} = 9,92$	81
Tabela 35	Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 3 de água de abastecimento e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{\text{tab}} = 9,92$	82
Tabela 36	Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 4 de água residual e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{\text{tab}} = 9,92$	85

Tabela 37	Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 4 de água subterrânea e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{tab} = 9,92$	85
Tabela 38	Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 4 de água de abastecimento e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{tab} = 9,92$	86
Tabela 39	Resultados obtidos para análises físico-químicas em amostras provenientes de águas de abastecimento (AACO), águas subterrâneas (ASC) e águas residuais (ARP1) da cidade de Pelotas – RS realizados na Agência da Lagoa Mirim (ALM).....	92
Tabela 40	Alguns interferentes encontrados em águas de consumo para espectrofotometria UV-Vis e eletrodo íon seletivo e como afetam a análise de nitrato nos equipamentos.....	93
Tabela 41	Resultados obtidos na semana 2, em triplicata, para concentração de nitratos por espectrofotômetro UV-Vis BEL M51, eletrodo íon seletivo HI 4113 e cromatógrafo de íons em amostras provenientes águas subterrânea e residual da cidade de Pelotas – RS (n=3)	95
Tabela 42	Resultados obtidos na semana 8, em triplicata, para concentração de nitratos por espectrofotômetro UV-Vis BEL M51, eletrodo íon seletivo HI 4113 e cromatógrafo de íons em amostras provenientes águas de abastecimento, subterrânea e residual da cidade de Pelotas – RS (n=3)	96

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	Equação do limite de detecção (LD)
Equação 2	Equação do limite de quantificação (LQ)
Equação 3	Equação para exatidão
Equação 4	Equação para a precisão

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice A	Teste de resíduo curva extrapolada UV-Vis
Apêndice B	Teste de resíduo curva 0,5 a 10 mg/L de nitrato
Apêndice C	Teste de resíduo curva extrapolada ISE
Apêndice D	Curva proposta para ISE de 2,5 a 20 mg/L de nitrato

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

AA	Amostra de água da rede de Abastecimento
ALM	Agência da Lagoa Mirim
ANA	Agência Nacional de Águas
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AR	Amostra de água residual
AS	Amostra de água subterrânea
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRM	Material de Referência Certificado, do inglês <i>Certified Reference Material</i>
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DPR	Desvio padrão Relativo
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETAs	Estações de Tratamento de Água
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental
FUNDAJ	Fundação Joaquim Nabuco
IAL	Instituto Adolf Lutz
IBGE	Instituto de Água e Saneamento do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IC	Cromatografia Iônica, do inglês <i>Ionic Chromatography</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISA	Solução Tampão de Ajuste Iônico, do inglês <i>Ionic Solution Adjust</i>
ISE	Eletrodo Íon Seletivo, do inglês <i>Ion Selective Electrode</i>
LD	Limite de Detecção

LQ	Limite de Quantificação
mV	Milivolts
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
OMS	Organização Mundial da Saúde
P.A	Puro para Análise
R ²	Coeficiente de determinação
SANEP	Serviço Autônomo de Saneamento de Pelotas
SMEWW	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
VMP	Valor Máximo Permitido

Sumário

1. INTRODUÇÃO	6
2. OBJETIVOS GERAIS	9
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1 ÁGUAS.....	11
3.1.1 BACIAS HIDROGRÁFICAS	11
3.1.2 ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	14
3.1.3 ÁGUAS SUPERFICIAIS	15
3.1.4 ÁGUAS RESIDUAIS.....	16
3.1.5 ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO.....	17
3.1.6 ESGOTO DOMÉSTICO	18
3.1.7 CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUAS	19
3.2 NITRATOS.....	20
3.2.1 IMPLICAÇÕES DA PRESENÇA DE NITRATOS EM ÁGUAS	20
3.2.2 PELOTAS E O NITRATO	20
3.3 RISCOS À SAÚDE CAUSADOS PELO CONSUMO DE ÁGUA CONTAMINADA POR NITRATO.....	23
3.4 LEGISLAÇÃO PARA O MONITORAMENTO DO NITRATO EM ÁGUAS NO BRASIL	24
3.4.1 ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS	24
3.4.2 ÁGUAS DESTINADAS AO CONSUMO HUMANO.....	25
3.5. ESPECTROFOTÔMETRO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV -Vis).....	26
3.5.1 MÉTODOS PADRÃO PARA ANÁLISE DE ÁGUA E EFLUENTES.....	28
3.5.2 MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DO NITRATO PELO INSTITUTO ADOLFO LUTZ.....	29
3.6 ELETRODO ÍON SELETIVO (ISE)	30
3.6.1 MÉTODOS PADRÕES PARA ANÁLISE DE ÁGUA E EFLUENTES.....	31
3.7 CROMATOGRAFIA DE ÍONS	32
3.8 INTERFERÊNCIAS NA DETERMINAÇÃO DE NITRATO EM ÁGUAS: UM DESAFIO PARA A APLICAÇÃO DE METODOLOGIAS OFICIAIS.....	33
3.8.1 ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL	33
3.8.2 ELETRODO ÍONS SELETIVO	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 MATERIAIS	36
4.2 MÉTODOS.....	37

4.2.1	COLETA DE AMOSTRAS	37
4.2.2	ESPECTROFOTÔMETRO UV-Vis	41
4.2.3	ELETRODO ÍON SELETIVO	41
4.2.4	EQUAÇÕES PARA PARÂMETROS DE MÉRITO	42
4.2.5	PROCEDIMENTO DE ANÁLISE	43
4.2.5.1	PREPARO DE AMOSTRA	43
4.2.5.1.1	ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL	43
4.2.5.1.2	ELETRODO ÍON SELETIVO (ISE)	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.2	ESTUDOS PRELIMINARES	44
5.3	ESPECTROFOTOMETRIA UV-Vis	45
5.3.1	CORREÇÃO DA INTERFERÊNCIA DE MATÉRIA ORGÂNICA NA DETERMINAÇÃO DE NITRATO COM BASE EM EVIDÊNCIA EXPERIMENTAL	46
5.3.2	DESEMPENHO ANALÍTICO – ESPECTROFOTÔMETRO UV-Vis	46
5.3.2.1	LINEARIDADE	47
5.3.2.2	SELETIVIDADE	51
5.3.2.3	LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO	59
5.3.2.4	EXATIDÃO	61
5.3.2.5	PRECISÃO	65
5.4	ELETRODO ÍON SELETIVO (ISE)	66
5.4.1	DESEMPENHO ANALÍTICO – ELETRODO ÍON SELETIVO	66
5.4.1.1	LINEARIDADE	66
5.4.1.2	LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO	68
5.4.1.3	EXATIDÃO E PRECISÃO	69
5.5	RESULTADOS OBTIDOS PARA O CONTAMINANTE NITRATO EM ANÁLISES DE ÁGUAS DA REDE DE ABASTECIMENTO, SUBTERRÂNEA E RESIDUAL DURANTE O PERÍODO DE 4 SEMANAS	71
5.5.1	COLETA DA SEMANA 1	72
5.5.2	COLETA DA SEMANA 2	78
5.5.3	COLETA DA SEMANA 3	80
5.5.4	COLETA DA SEMANA 4	84
5.5.5	COMPARAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE NITRATO NAS ANÁLISES NO PERÍODO DE 4 SEMANAS DE COLETA E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	87
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	97

7. PERSPECTIVAS FUTURAS	99
8. REFERÊNCIAS	100
APÊNDICES	109

1. Introdução

Água é um recurso essencial para a vida humana, sendo utilizada para sobrevivência individual, quanto para atividades cotidianas como lavagens, produções industriais, transporte fluvial, captação e tratamento e manutenção de ecossistemas. (DOS ANJOS GARCIA, et al., 2015).

O nitrato é considerado um contaminante emergente com preocupação global, impactando a qualidade da água e apresentando riscos potenciais à saúde humana em áreas urbanas, além de ameaçar diretamente ecossistemas. O nitrato é um contaminante relacionado frequentemente a fontes agrícolas e urbanas, na zona agrícola comumente provém de fertilizantes através da irrigação, contaminando rios e lençóis freáticos, enquanto que a contaminação na zona urbana concentra seus pontos de contaminação em efluentes descartados sem o devido tratamento, além das áreas de fossas sépticas e rede de esgoto. (GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D.; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S. C.; ZANELLA, 2008; Silva et al., 2018)

Nas últimas décadas houve uma crescente procura para resolução das contaminações provindas de contaminantes emergentes devido à crescente geração desses produtos, estes que compreendem os contaminantes que podem apresentar riscos potenciais à saúde humana ou ao meio ambiente, mas que ainda não são amplamente monitorados ou regulamentados. Entre esses compostos, destacam-se fármacos, hormônios, drogas ilícitas, pesticidas, retardantes de chama, compostos perfluorados, nanomateriais, líquidos iônicos e microplásticos (Embrapa, 2025; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). No Brasil estima-se uma chuva média anual de 1.760 mm, está que é má distribuída pelo território brasileiro, podendo concentrar espécies iônicas em regiões específicas, assim, se faz relevante o monitoramento das áreas com maior precipitação, além da avaliação de rios e lagos que é essencial para observar e relatar zonas de poluição hídrica. Além disso, é importante separar os tipos de fontes de água e caracterizá-las para que possa identificar o precursor da contaminação; assim, as águas podem ser classificadas em superficiais e subterrâneas, ambas sujeitas à presença de contaminantes emergentes (Gomes, 2024).

No Rio Grande do Sul, o monitoramento da rede pluvial é conduzido pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM), por meio do programa Qualiágua, em parceria com a Agência Nacional de Águas (ANA). Em 2022, foram registradas 221 estações de monitoramento em operação, distribuídas ao longo do território estadual e abrangendo três regiões hidrográficas (Secretaria do Meio Ambiente e Infraestrutura, 2025). No município de Pelotas-RS, o Serviço Autônomo de Saneamento de Pelotas (SANEP) é o órgão responsável pela captação, tratamento e distribuição de água potável, além da gestão dos resíduos sólidos, coleta e tratamento de esgoto, e serviços de drenagem urbana (Sanep, 2025).

O monitoramento inadequado do nitrato em águas superficiais e subterrâneas favorece sua acumulação no ambiente, resultando em impactos significativos aos ecossistemas aquáticos e, principalmente, à saúde humana. A exposição a concentrações elevadas de nitrato está associada a diversos efeitos adversos, como a meta-hemoglobinemia, condição que reduz a capacidade do sangue de transportar oxigênio, afetando especialmente lactentes e gestantes. Além disso, a ingestão crônica de água contaminada pode provocar hipertensão, intoxicações, cianose grave, aumento da mortalidade infantil, distúrbios da tireoide, cefaleias, urticária, defeitos citogenéticos, malformações congênitas e tem sido associada ao desenvolvimento de diferentes tipos de câncer (Stradioto; Teramoto; Chang, 2019; Aju et al., 2024). O nitrato representa um grande risco quando em concentração elevada, segundo Aju e colaboradores, valores elevados de nitrato nas águas subterrâneas encontrados na China Oriental afetou em ordem crescente de exposição lactantes > crianças > fêmeas > machos, mostrando a ordem de periculosidade para cada gênero e idade. De acordo com o Instituto de Água e Saneamento do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), Pelotas-RS possui 325.685 habitantes, sendo 93,27% residentes na área urbana, dentre esta população 39% não possui tratamento de esgoto, ou seja, somente 61% do esgoto da área urbana é coletado pela empresa responsável. Contudo apenas 18% do esgoto coletado consegue ser tratado, enfatizando a necessidade urgente e imediata de monitoramento da área urbana por órgãos de saneamento, em zonas com poços artesianos para avaliar a contaminação de lençóis freáticos e zonas onde águas atravessam a cidade como o São Gonçalo e o Canal do Pepino, além da necessidade também de monitorar água da torneira de diferentes

regiões da cidade para averiguar a presença do contaminante nitrato no consumo direto (Instituto de água e saneamento, 2023; IBGE, 2024; Sanep, 2023).

No Brasil, o órgão governamental responsável por estabelecer diretrizes e legislações relacionadas aos contaminantes ambientais é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que publica resoluções voltadas ao controle da qualidade da água. Em relação ao íon nitrato, destacam-se as Resoluções nº 357/2005 e nº 396/2008, que estabelecem os limites máximos permitidos para esse contaminante. Para águas destinadas ao consumo humano e para águas doces, a concentração máxima permitida de nitrato é de 10 mg.N-NO₃⁻/L (Brasil, 2005; Brasil 2008, Costa et al., 2017; Vanier et al., 2019).

As técnicas espectrofotométricas são as mais utilizadas para quantificar nitrato em matrizes aquosas, destacando baixos limites de quantificação (< 1 mg/L) e possuem metodologias simples para aplicação quando comparadas as técnicas como a cromatografia iônica. Contudo, a espectrofotometria nas regiões do ultravioleta e visível é suscetível a inúmeros interferentes presentes na matriz da amostra como a presença de íons cloreto, carbonatos e matéria orgânica. Dessa forma, devido ao nitrato estar presente em amostras aquosas com matrizes complexas, uma alternativa viável à espectrofotometria é o eletrodo íon seletivo (ISE), propiciando análises seletivas e trazendo a possibilidade de análises *in loco*. Nesse contexto, o presente trabalho visa avaliar metodologias oficiais para determinação de nitrato em águas da rede de abastecimento, subterrâneas e residuais de canais pluviais da cidade de Pelotas – RS por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível e eletrodo íon seletivo obtendo informações relevantes quanto a conscientização ambiental da presença do nitrato como contaminante emergente.

2. Objetivos Gerais

Este estudo avalia metodologias oficiais, conforme o Instituto Adolf Lutz (IAL) e o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* quando aplicado em águas de abastecimento, subterrâneas e residuais provenientes dos canais pluviais do município de Pelotas – RS para a quantificação de nitrato. Foram comparadas as técnicas de espectrofotometria UV-Vis e eletrodo íon seletivo, com o objetivo de subsidiar a escolha do método mais adequado para o monitoramento do nitrato.

2.1 Objetivos Específicos

- Avaliar a aplicabilidade de métodos oficiais para a determinação de nitrato em águas da rede de abastecimento, águas subterrâneas e águas residuais da cidade de Pelotas - RS;
- Avaliar os parâmetros de desempenho analítico do método espectrofotométrico UV-Vis e do eletrodo íon-seletivo para a quantificação de nitrato;
- Comparar os níveis de nitrato detectados nas amostras com os limites estabelecidos pela legislação vigente para o meio aquático local;
- Determinar a concentração de nitrato em amostras coletadas em diferentes pontos urbanos;
- Obter informações relevantes que contribuam para a conscientização ambiental acerca do nitrato como contaminante emergente.

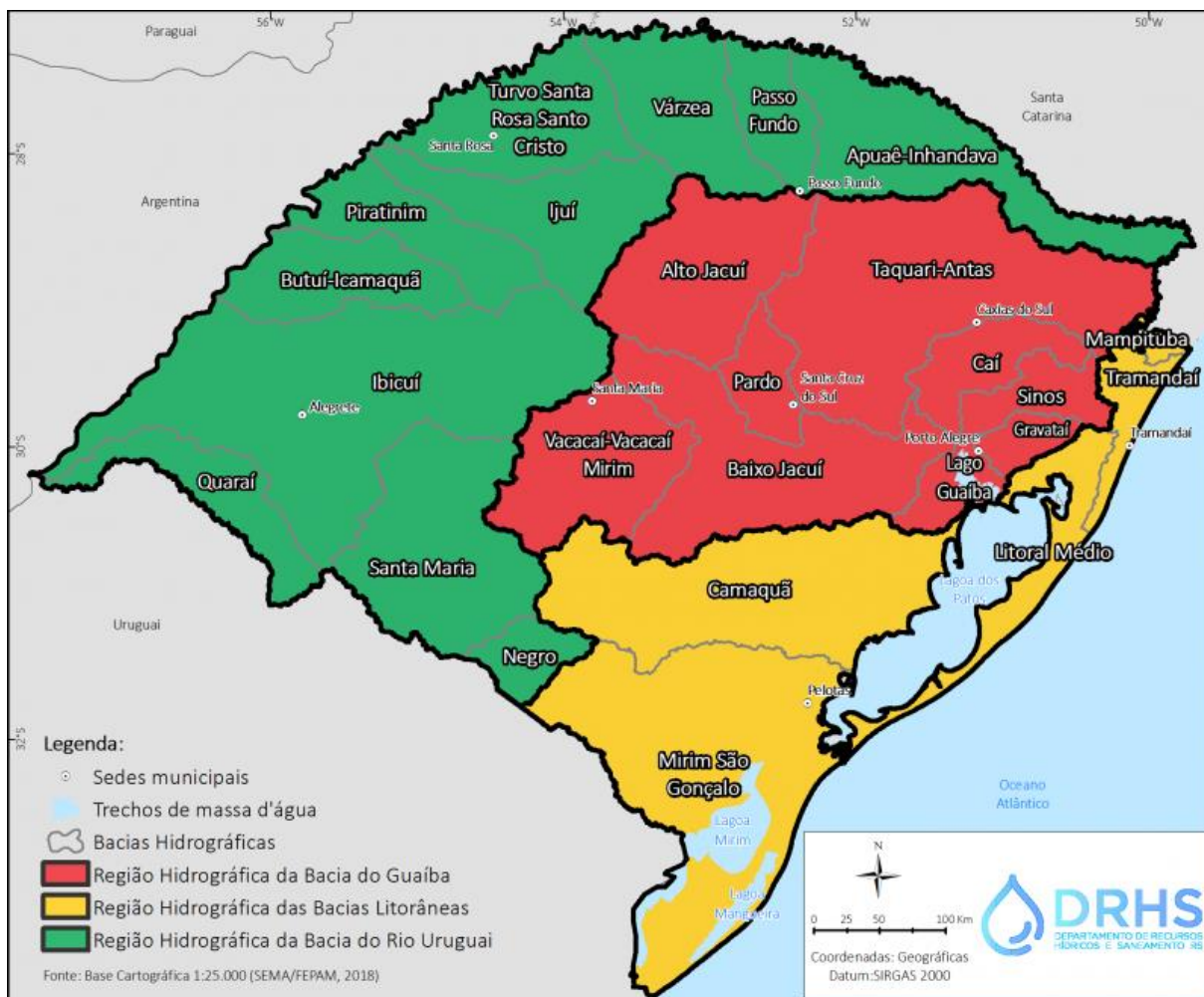
3. Revisão Bibliográfica

3.1 Águas

3.1.1 Bacias Hidrográficas

Segundo a Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM), bacia hidrográfica é toda área de captação natural de água da chuva que escoam superficialmente para um corpo de água ou seu contribuinte. O Rio Grande do Sul possui uma vasta área de 281.707,156 km² divididos em 25 bacias hidrográficas como apresentado na Figura 1 (Secretaria do Meio Ambiente e Infraestrutura, 2025) .

Figura 1 - Bacias hidrográficas do Rio Grande do Sul



Fonte: Secretaria do Meio Ambiente e Infraestrutura, 2025.

Pelotas – RS está localizada na bacia hidrográfica Mirim São Gonçalo, que possui uma área aproximada de 28.499 km². O mapa da bacia está apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Bacia hidrográfica Mirim São Gonçalo



Fonte: Secretaria do Meio Ambiente e Infraestrutura, 2025.

A bacia hidrográfica da Lagoa Mirim-São Gonçalo é transfronteiriça, que abrange o território gaúcho e partes do território da República Oriental do Uruguai. A Lagoa Mirim é o segundo maior corpo hídrico com características lacustres do Brasil, e está ligada a Lagoa dos Patos formando o maior sistema lagunar da América do Sul, além de possuir um papel indispensável para o desenvolvimento econômico da região Sul do Estado, devido a sua ligação direta com abastecimento humano e irrigação. Ambos os locais, a Lagoa dos Patos e a Lagoa Mirim são ligados pelo Canal São Gonçalo, este que apresenta ecossistemas de áreas úmidas, tendo como seu destaque a presença da Estação Ecológica do Taim em sua bacia (DRH/SEMA, 2025).

3.1.2 Águas Subterrâneas

Segundo a Fundação Joaquim Nabuco (Fundaj), águas subterrâneas são os recursos hídricos que se encontram sob a superfície terrestre, constituindo os aquíferos, estes que constituem 97% das águas doces do planeta. A água subterrânea forma os rios, lagos, mangues e pântanos. Essas águas podem ser extraídas por poços ou pelo aproveitamento de nascentes (ponto onde os aquíferos chegam à superfície. Conforme a Fundaj, grande parte das águas subterrâneas no Brasil é extraída por meio de poços tubulares, popularmente conhecidos como poços artesianos ou semiartesianos. Estima-se que existam mais de 2,5 milhões desses poços em funcionamento no país, responsáveis pela extração de aproximadamente 17.580 milhões de metros cúbicos de água por ano (Fundaj, 2025). Essa água subterrânea é utilizada em diversos setores, com destaque para o abastecimento doméstico (30%), agropecuário (24%), abastecimento público urbano (18%), múltiplos usos (14%), industrial (10%) e outros usos, como lazer (4%). Ainda como afirma a Fundaj, 52% dos municípios brasileiros utilizam águas subterrâneas para o abastecimento: 36% de forma exclusiva e 16% de forma parcial. Vale destacar que os valores apresentados são baseados em estimativas, já que cerca de 88% dos poços tubulares são considerados clandestinos, o que dificulta o levantamento preciso das informações. Para a zona rural, o Censo Agropecuário do IBGE de 2017 aponta a existência de aproximadamente 3 milhões de captações por meio de poços escavados

e nascentes (Hirata et al., 2025). O nitrato, oriundo do nitrogênio oxidado do esgoto, é praticamente estável em solos pobres em matéria orgânica. Esta estabilização acontece porque a nitrificação ocorre nas camadas superiores do solo. A desnitrificação, por seu turno, não foi possível uma vez que, nestes solos pobres, não há matéria orgânica para a troca de elétrons. Devido à sua alta solubilidade e estabilidade em meio aquoso, o nitrato pode facilmente atingir os aquíferos quando esgoto ou efluentes de fossas sépticas são lançados ou infiltrados no solo. Essa situação representa um problema grave, especialmente em regiões com solos arenosos sobre aquíferos utilizados para captação de água destinada ao abastecimento humano, pois facilita a contaminação desses recursos hídricos subterrâneos (Hirata et al., 2025).

3.1.3 Águas Superficiais

Águas superficiais são aquelas que ocorrem na superfície terrestre, incluindo rios, lagos, lagoas e riachos. Essas águas podem ser alimentadas por aquíferos subterrâneos que emergem naturalmente à superfície, além de receberem contribuições diretas de precipitação e escoamento superficial. Um dos principais problemas relacionados à qualidade dessas águas no Brasil é a eutrofização dos corpos hídricos. De acordo com Von Sperling (1996), a eutrofização é caracterizada pelo crescimento excessivo de plantas aquáticas, em níveis que interferem nos usos desejáveis dos corpos d'água. Esse fenômeno é provocado, principalmente, pela presença excessiva de nutrientes, como nitrogênio e fósforo (Von Sperling, 1996).

A problemática da eutrofização está diretamente vinculada a lagos e represas, onde o nitrogênio e o fósforo são alguns dos nutrientes que são utilizados por algas para o seu crescimento, as quais podem atingir concentrações elevadas a ponto de afetar os corpos d'água. Entre os principais impactos negativos da eutrofização estão o crescimento excessivo da vegetação aquática, a proliferação de mosquitos e outros insetos, o surgimento de odores desagradáveis, a mortandade de peixes, e alterações na aparência da água e na biodiversidade aquática. Também se observa o aumento da ocorrência de florações de microalgas e cianobactérias, que formam camadas

espessas e esverdeadas na superfície da água e podem produzir toxinas perigosas para seres humanos e animais (Conejo, 2005; Lamon, 2025).

3.1.4 Águas Residuais

Águas residuais, são provenientes dos descartes de águas subterrâneas e águas superficiais, comumente chamadas de efluentes domésticos ou esgotos, as águas residuais compreendem todos os dejetos descartados após a utilização dessas fontes de águas. Essas águas residuárias são uma ameaça à saúde da população e ao meio ambiente, uma vez que, por serem um agregado de efluentes e dejetos, possuem uma variedade de contaminantes, podendo ser eles orgânicos ou inorgânicos dependendo da fonte do efluente (Zoppas, 2016).

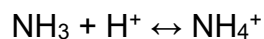
O nitrogênio é um elemento essencial para o crescimento de algas e plantas, como observado na Figura 3, a presença de algas e plantas podem levar ao fenômeno de eutrofização do meio, ou seja, presença de muito nutriente, crescimento excessivo de algas e plantas que geram diminuição de luz em zonas profundas que acarreta em morte de plantas, e em sua decomposição as bactérias consomem oxigênio do meio, diminuindo assim o oxigênio dissolvido e causando problemas graves no ecossistema aquático como já citado anteriormente (Mota, 2009).

Figura 3 - Despejo incorreto de esgoto não tratado, apresentando eutrofização no meio aquático



Fonte: (Santos, 2025).

A amônia existe em solução tanto na forma de íon amônio (NH_4^+) como na forma livre, não ionizada (NH_3), seguindo o seguinte equilíbrio dinâmico:



Onde: NH_3 : amônia livre NH_4^+ : amônia ionizada

Dentre as possíveis formas de nitrogênio que podem ser encontradas no meio de águas residuais, pode-se citar a seguinte forma em função dos valores de pH, pH < 8 praticamente toda a amônia na forma de NH_4^+ , pH = 9,5 aproximadamente 50% NH_3 e 50% NH_4^+ e pH > 11 praticamente toda a amônia na forma de NH_3 . Assim, a forma encontrada no meio depende diretamente do pH (Mota, 2009).

3.1.5 Água para consumo humano

Segundo a vigilância sanitária, água para consumo humano ou água potável é aquela destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos e à higiene pessoal,

independentemente da sua origem. No Brasil a qualidade da água para o consumo é monitorada pelo Programa Nacional de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (VIGIAGUA) que realiza ações para garantir à população o acesso à água em quantidade suficiente e qualidade compatível com o padrão de potabilidade, estabelecido na legislação vigente (Portaria de Consolidação do MS nº. 005/2017) (Brasil, 2011; Vigilância Sanitária de Santa Catarina, 2025).

De acordo com o Sanep (2025), o município de Pelotas conta com quatro Estações de Tratamento de Água (ETAs) responsáveis por preservar a qualidade da água e distribuí-la até os reservatórios: Santa Bárbara, Sinnott, Moreira e Quilombo. A captação da água ocorre em quatro pontos principais, sendo as represas Moreira e Quilombo, o Arroio Pelotas e a barragem Santa Bárbara. Após o tratamento nas ETAs, a água é encaminhada para a rede de distribuição. Destaca-se a ETA Santa Bárbara, que atende a um maior número de regiões da cidade, incluindo os bairros Centro, Fragata, Cohab II, Fátima e Navegantes (Sanep, 2025). Dessa forma, a ETA Santa Bárbara é considerada a mais importante de Pelotas, por abastecer uma ampla parcela da população local.

3.1.6 Esgoto doméstico

O esgoto doméstico tem como característica principal, a presença de diversos compostos orgânicos, dentre eles, destaca-se as formas de nitrogênio, que são NH_3 , NH_4^+ , nitrogênio orgânico, NO_2^- , NO_3^- e gás N_2 . Dentre estas formas, a amônia se encontra em maior concentração, devido ao processo de hidrólise e amonificação de compostos mais simples como ureia e algumas proteínas, que se inicia desde a captação do esgoto. Com a variação do pH durante o processo de captação, as formas iônicas do nitrogênio começam a aparecer e estarem presentes no meio juntamente com a forma livre, sua forma mais tóxica. Isso ocorre devido ao favorecimento da formação dessas espécies dependendo do pH do meio, um exemplo seria a amônia livre, que é favorecida com pH abaixo de 8 ou acima de 11. Diante disso, o esgoto apresenta um considerável risco a saúde humana, necessitando monitoramento e

análises frequentes para avaliar a constituição desse efluente (Jordão, 2005; Metcalf, 2015; Von Sperling, 1997).

De acordo com Von Sperling (1996) no esgoto doméstico bruto, as formas predominantes são o nitrogênio orgânico e a amônia. O nitrogênio orgânico corresponde a grupamentos amina. A amônia tem sua principal origem na ureia, que é rapidamente hidrolisada e raramente encontrada no esgoto bruto. Estes dois, conjuntamente, são determinados em laboratório pelo método Kjeldahl, constituindo o assim denominado Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK). A maior parte do NTK no esgoto doméstico tem origem fisiológica. As demais formas de nitrogênio são usualmente de menor importância no esgoto afluente a uma estação de tratamento (Von Sperling, 1996).

3.1.7 Contaminantes emergentes em águas

O Brasil é o maior consumidor mundial de pesticidas, sendo o clima tropical um fator determinante que possibilita múltiplas colheitas ao longo do ano e, conseqüentemente, diversas aplicações de fertilizantes. Entre os fertilizantes utilizados, os nitrogenados e fosforados são os mais comuns, e suas formas orgânicas e iônicas representam riscos à saúde humana (Arsand, 2019). Quando presentes em altas concentrações, esses compostos podem causar lesões graves em contato com a pele. O país apresenta uma diversidade territorial marcada por zonas com diferenças socioeconômicas e problemas ambientais diretamente relacionados ao perfil socioeconômico local. Regiões com baixo desenvolvimento apresentam baixa qualidade de vida, caracterizada pela falta de saneamento básico e acesso limitado à informação, o que contribui para o despejo inadequado de dejetos e descarte irregular de resíduos sólidos. Essas práticas são as principais causas da contaminação dos ambientes aquáticos nas áreas urbanas (Montagner, 2017).

3.2 Nitratos

3.2.1 Implicações da Presença de Nitratos em Águas

O nitrato é um contaminante comumente encontrado em aquíferos (água subterrânea), e pode ser de origem antrópica ou natural, de zonas agrícola ou urbana. A contaminação provinda da zona agrícola é vinculada diretamente a utilização de fertilizantes nitrogenados, armazenamento impróprio de dejetos de animais, decomposição de resíduos orgânicos, lagoa de efluentes e saneamento no local (fossas sépticas e negras). No entanto, a contaminação da zona urbana é ligada diretamente aos efluentes doméstico e industrial, além dos resíduos sólidos (lixões e aterros sanitários). O nitrato também pode ser de contaminação natural, na forma de sais de nitrato, estão presentes nas águas subterrâneas devido a lixiviação dos sais presentes no solo, provindos da aridez através de inundações por chuvas, irrigação, mineração, etc (Arsand, 2019).

3.2.2 Pelotas e o nitrato

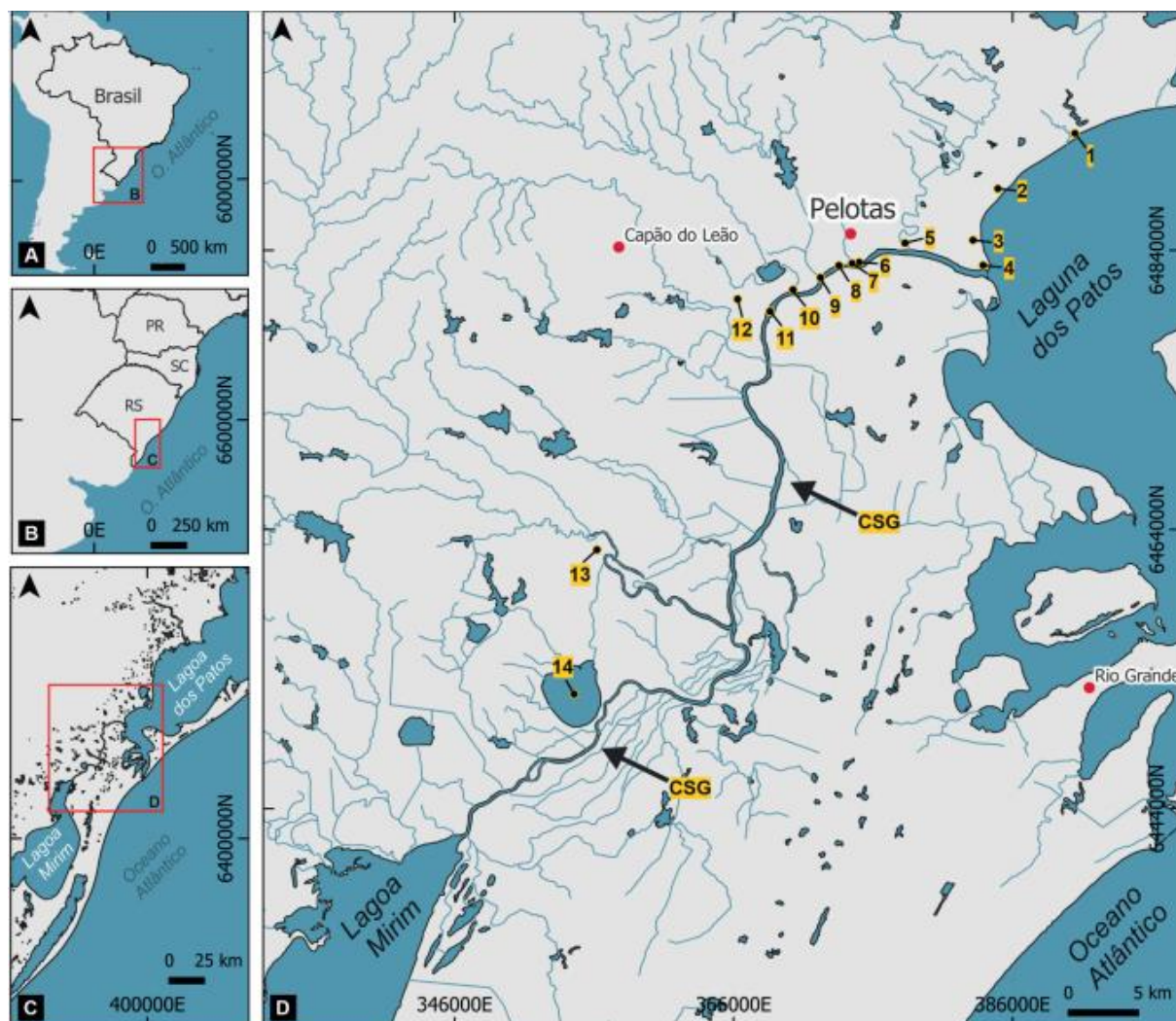
O sistema hídrico urbano de Pelotas é marcado pela presença de dois canais principais, sendo que um atravessa a cidade e o outro contorna seu perímetro. O Arroio Pepino, que cruza a área urbana, tem sua nascente localizada no bairro Três Vendas, em terrenos sedimentares antigos, e deságua no Canal São Gonçalo. Desde a primeira metade do século XX, o arroio tem passado por intervenções para contenção de enchentes. A primeira obra de canalização e retificação foi realizada em 1915, com a construção de uma via marginal. Em 1949, uma nova intervenção integrou o arroio a um sistema de escoamento e drenagem pluvial, também direcionado ao Canal São Gonçalo.

Apesar das obras estruturais, o Arroio Pepino enfrenta sérios problemas de poluição devido ao despejo irregular de esgoto e lixo ao longo de seu curso, o que

compromete sua qualidade e representa risco à saúde pública. Em 2021, Cardoso e colaboradores estimaram que a bacia hidrográfica do arroio possui uma área de 27 km², sendo 45% composta por áreas verdes e 42% por áreas pavimentadas — índice que vem crescendo. A expansão da pavimentação reduz a infiltração da água no solo, o que intensifica o escoamento superficial e eleva a frequência de enchentes e alagamentos urbanos. Como afirma Nagel e colaboradores (2020), apenas 10% da água precipitada na bacia se infiltra no solo, favorecendo a lixiviação de contaminantes presentes no Canal do Pepino e contribuindo para a poluição das águas subterrâneas. Esse processo compromete a qualidade das fontes de abastecimento hídrico da população de Pelotas (Cardoso, 2012; Comissão para Assuntos Ambientais, 2021; Nagel et al., 2020).

O Canal São Gonçalo é uma importante via fluvial que conecta a Lagoa Mirim à Laguna dos Patos, abrangendo uma área de aproximadamente 791 km² e suas águas desempenham um papel fundamental em diversas atividades, como irrigação agrícola, abastecimento de água potável, pesca de subsistência e transporte hidroviário, sendo, por isso, considerado uma hidrovia estratégica para a região. Os municípios que fazem uso de seus recursos incluem Pelotas, Rio Grande, Capão do Leão e Arroio Grande. Dentre esses, apenas Pelotas está situado diretamente às margens do Canal São Gonçalo, o que o torna o principal centro urbano influenciador da qualidade ambiental e do uso dos seus recursos hídricos. Conforme Figueiredo (2023) e colaboradores ao longo dos últimos 20 anos, as águas do Canal São Gonçalo vêm sendo analisadas por meio de diferentes indicadores ambientais (pH, condutividade elétrica, demanda bioquímica de oxigênio, oxigênio dissolvido, temperatura, sólidos dissolvidos totais, fluoreto, potássio, cálcio, cloreto e nitrato) como forma de avaliar sua qualidade, contrastando com seu enquadramento hídrico.

Figura 4 - A. Contexto continental; B. Contexto federal; C. Localização do canal São Gonçalo entre a Laguna dos Patos e a Lagoa Mirim; D. Canal São Gonçalo, principais corpos hídricos e municípios



LEGENDAS

CSG CANAL SÃO GONÇALO

CORPOS HÍDRICOS

DRENAGENS

CIDADES

- 1: Colônia Z3
- 2: Balneário Barro Duro
- 3: Balneário Laranjal
- 4: Pontal da Barra
- 5: Arroio Pelotas

- 6: UFPel – Campus Porto
- 7: Canal do Pepino
- 8: Porto de Pelotas
- 9: Canal Santa Bárbara
- 10: Arroio Moreira

- 11: Barragem - Eclusa
- 12: UFPel – Campus Capão
- 13: Rio Piratini
- 14: Lagoa Formosa

Fonte: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) – Base cartográfica contínua na escala 1:250000. Sistema de projeção UTM, Datum SIRGAS 2000, zona 22 S. Adaptado por Figueiredo, 2023.

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), Pelotas é o quarto município mais populoso do estado, com 328.275 habitantes, área de 1.609,708 km², contando com 93% de sua população concentrada em zona urbana e 7% em zona rural, diante disso Machado (2002) expõe que a cidade de Pelotas recebe a menor qualidade de água. Assim, diante da avaliação de agrotóxicos nas águas do Canal São Gonçalo, Grutzmacher e colaboradores (2008) apresentaram resultados

relevantes acerca da concentração de agrotóxicos provindos da produção de arroz. Para Lopes (2008), o Canal Santa Bárbara é um dos grandes responsáveis pela poluição do Canal São Gonçalo com a avaliação anual dos resíduos urbanos da cidade de Pelotas – RS, onde o despejo de dejetos e o esgoto não tratado são os principais responsáveis por esta contaminação. Em uma análise recente, Silveira e colaboradores (2021) mostraram a influência da agricultura e do despejo inadequado no Canal São Gonçalo, entretanto, eles indicaram que todos os pontos de coleta apresentaram boa qualidade de água e índices de estado trófico entre 1 e 3.

Além dos fatores naturais, torna-se imprescindível considerar as atividades antrópicas decorrentes da ocupação marginal ao Canal São Gonçalo. As populações residentes ao longo de suas margens exercem influência significativa sobre a qualidade ambiental do sistema, contribuindo, de maneira direta ou indireta, para a intensificação da poluição hídrica. Entre as principais fontes de contaminação, destacam-se o despejo de efluentes domésticos não tratados, o descarte inadequado de resíduos sólidos, comumente observados sendo lançados diretamente no Canal São Gonçalo, a presença de hidrocarbonetos oriundos do uso de óleo diesel em embarcações de transporte e lazer, bem como os dejetos de origem animal provenientes da atividade pecuária nas proximidades (Albertoni et al., 2017).

Nesse contexto, os impactos ambientais identificados ao longo do canal são variados; contudo, a literatura destaca com frequência o despejo de esgoto *in natura* e o uso de agrotóxicos como fatores críticos para a deterioração da qualidade da água. Observa-se uma relação direta entre o grau de urbanização das margens do Canal São Gonçalo e os níveis de comprometimento ambiental do corpo hídrico (Medronha et al., 2013).

3.3 Riscos à saúde causados pelo consumo de água contaminada por nitrato

A presença excessiva de nitrato em ambientes aquáticos representa uma preocupação relevante do ponto de vista toxicológico, especialmente porque esse íon pode ser convertido em nitrito (NO_2^-) no organismo. O nitrito, por sua vez, reage com a hemoglobina, oxidando o ferro na forma ferrosa (Fe^{2+}) para férrica (Fe^{3+}), originando

a meta-hemoglobina, uma forma inativa da proteína, incapaz de transportar oxigênio eficientemente. Essa condição pode desencadear a também conhecida “síndrome do bebê azul”, que afeta principalmente recém-nascidos, mas também pode atingir adultos com deficiências enzimáticas específicas (Almasri, 2007; Marchesini; Piccard; Miró, 2012; Zoppas, 2012; Zoppas, 2016). Além disso, a presença de nitrito no trato gastrointestinal pode favorecer a formação de nitrosaminas, compostos com potencial carcinogênico, através de sua reação com aminas secundárias naturalmente presentes no estômago de mamíferos (Zoppas, 2016).

3.4 Legislação para o Monitoramento do Nitrato em Águas no Brasil

O monitoramento da concentração de nitrato em ambientes aquáticos é regulado por diversas normativas brasileiras, as quais estabelecem limites máximos permitidos com base na classe e no uso preconizado da água. Essas regulamentações visam assegurar a qualidade dos recursos hídricos, protegendo tanto a saúde humana quanto o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos.

3.4.1 Águas superficiais e subterrâneas

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão responsável pelas diretrizes que regem os valores máximos permitidos para diversos parâmetros, para águas superficiais e subterrâneas, estabelece através das resoluções números 357 e 396. A Resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece os padrões de qualidade da água para os corpos hídricos superficiais e subterrâneos definindo os parâmetros que devem ser monitorados e limites máximos permitidos para cada um deles, incluindo pH, turbidez, coliformes totais e fecais (Brasil 2005). A resolução também define cinco classes de qualidade da água, de acordo com os usos a que se destinam,

evidenciadas na Tabela 1. (Brasil, 2005; Brasil 2008, Costa et al., 2017; Vanier et al., 2019).

Tabela 1 - Classes de qualidade da água de acordo com uso

Classe	Uso
Classe Especial	Águas destinadas ao abastecimento para consumo humano sem necessidade de tratamento.
Classe 1	Águas destinadas ao abastecimento para consumo humano com tratamento convencional.
Classe 2	Águas destinadas à irrigação de culturas que são consumidas após o cozimento, à pesca e recreação de contato secundário (passeio de barco, etc.).
Classe 3	Águas destinadas à navegação e harmonia paisagística.

Fonte: Resolução CONAMA nº 357/2005.

De acordo com a Resolução CONAMA nº 357/2005 e a Resolução CONAMA nº 396/2008, a concentração de nitrato na água não deve ultrapassar 10 N-NO₃⁻/L em águas doces, subterrâneas para consumo humano. Contudo, Smith e Cahn (2025) afirmam que há uma conversão de N-NO₃⁻/L em mg/L, devido ao nitrato corresponder a 22,5% das formas iônicas que constituem o nitrogênio total. Assim, gerando dois fatores de conversão:

Tabela 2 - Fator de conversão N-NO₃⁻/L → mg/L

Conversão	Fator
N-NO ₃ ⁻ /L → mg/L	multiplique por 4,43
mg/L → N-NO ₃ ⁻ /L	multiplique por 0,22

Fonte: Smith e Cahn (2025).

Assim, é possível dizer que o valor máximo permitido (VMP) estabelecido pelo CONAMA é de 10 N-NO₃⁻/L ou 45 mg/L de nitrato para águas doce e subterrâneas para consumo humano.

3.4.2 Águas destinadas ao consumo humano

A Portaria GM/MS nº 888/2021, do Ministério da Saúde, dispõe sobre os padrões de qualidade para água potável, estabelecendo o VMP para nitrato (NO₃⁻) de 10 N- NO₃⁻/L, equivalente a 45 mg/L do íon nitrato (NO₃⁻). Esse valor estabelecido é adotado com base nas diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS), que

considera os efeitos adversos à saúde associados à exposição ao nitrato. Dentre esses efeitos, destaca-se a síndrome da metemoglobinemia especialmente em lactentes, decorrente da conversão do nitrato em nitrito no organismo, o que compromete a capacidade de transporte de oxigênio pela hemoglobina. Além disso, a exposição prolongada a concentrações elevadas de nitrato tem sido associada a potenciais efeitos carcinogênicos, distúrbios hormonais e alterações na função reprodutiva, ainda que esses efeitos estejam em investigação e variem de acordo com fatores como dose, tempo de exposição e susceptibilidade individual (Ministério da Saúde, 2021).

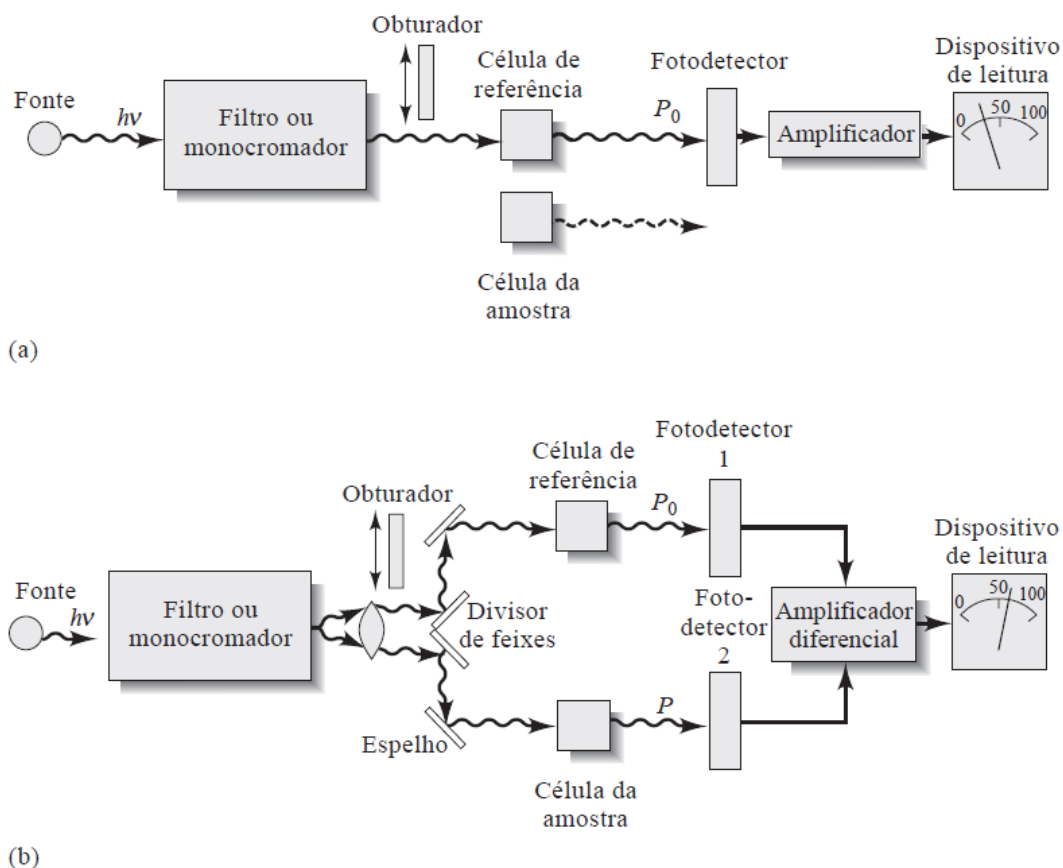
3.5. Espectrofotômetro na região do ultravioleta e visível (UV -Vis)

Um espectrômetro é um instrumento espectroscópico, que utiliza um monocromador juntamente com um transdutor que converte intensidades radiantes em sinais elétricos. Os espectrofotômetros são espectrômetros que permitem a medida da razão entre as potências de dois feixes, para poder medir a absorbância. Os espectrofotômetros apresentam como uma de suas principais vantagens a possibilidade de variação contínua do comprimento de onda, o que permite o registro de espectros de absorbância ao longo de uma faixa específica. Esse recurso possibilita a identificação das regiões em que ocorrem máximos de absorbância, fornecendo informações qualitativas sobre a composição da amostra. Os espectrofotômetros apresentam as vantagens da simplicidade, da robustez e do baixo custo. (Skoog, 2014).

Os espectrofotômetros podem ser de feixe simples ou feixe duplo. Quando de feixe simples, permite uma simplicidade maior que em feixe duplo, tendo medidas quantitativas de absorção em um comprimento de onda. Contudo, os espectrofotômetros de feixe duplo possuem a vantagem de compensar qualquer flutuação na potência radiante da fonte, ou seja, permite uma variação menor de intensidade chegando ao detector. Além disso, ele é adequado para registro contínuo

de espectros de absorção (Skoog, 2014). É possível observar a diferença dos instrumentos através dos desenhos apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Em (a) a Figura de um instrumento de feixe simples, enquanto em (b) um desenho de um instrumento de feixe duplo



Fonte: Skoog, 2014.

O espectrofotômetro UV-Vis é amplamente utilizado para a quantificação de nitratos em águas, devido a limites de quantificação adequados para analisar nitrato em águas e ao baixo custo operacional e de aquisição. Essa acessibilidade tem impulsionado o desenvolvimento de diversas metodologias analíticas (Singh et al., 2019).

3.5.1 Métodos Padrão para Análise de Água e efluentes

O método padrão, do inglês *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* é amplamente reconhecido e utilizado internacionalmente para análise da qualidade da água e efluentes e serve como um referencial metodológico para laboratórios ambientais, órgãos reguladores e pesquisadores, oferecendo protocolos padronizados para coleta de amostras de água e esgoto; armazenamento e preservação de amostras e métodos físico-químicos e microbiológicos para análise de parâmetros como pH, turbidez, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes, nitrato, metais pesados etc. Além disso, tem como premissa, que todos os métodos são cientificamente validados e aceitos em muitos países por agências reguladoras, inclusive no Brasil, sendo aplicado pelo CONAMA, além de estarem alinhados com normas ISO e ASTM (APHA/AWWA/WEF, 2017).

O Método 4500-NO₃⁻ B: Determinação de Nitrato por Espectrofotometria na Região do Ultravioleta baseia-se na absorção da radiação ultravioleta (UV) pelo íon nitrato (NO₃⁻) em comprimento de onda de 220 nm. Para correção de interferências causadas por matéria orgânica, é feita uma leitura secundária em 275 nm. Visto que, os nitratos não absorvem em 275 nm, somente em 220 nm, enquanto que a matéria orgânica absorve em 220 e 275 nm (APHA/AWWA/WEF, 2017).

O método espectrofotométrico para determinação de nitrato apresenta boa aplicabilidade em amostras de água com baixa concentração de interferentes orgânicos, como águas potáveis, subterrâneas e de superfície. Sua simplicidade operacional e a ausência de reagentes tóxicos ou de manipulação complexa o tornam uma alternativa atrativa, especialmente em análises de rotina. Além disso, oferece boa sensibilidade em matrizes aquosas mais limpas, sendo capaz de fornecer resultados confiáveis de forma ágil (APHA/AWWA/WEF, 2017).

Contudo, o método apresenta limitações importantes, especialmente quando aplicado a águas residuais com elevada carga orgânica. Nessas condições, a presença de compostos orgânicos pode provocar interferências espectrais, principalmente na faixa de absorção do nitrato, resultando na sobreposição dos sinais obtidos. Por essa razão, não se recomenda a aplicação direta do método em águas

residuais complexas sem a realização de um tratamento prévio adequado para remoção ou minimização dessas interferências (APHA/AWWA/WEF, 2017).

3.5.2 Método de determinação do nitrato pelo Instituto Adolfo Lutz

Entre as metodologias oficiais empregadas no Brasil, também se destaca o método estabelecido pelo Instituto Adolfo Lutz, referência nacional em análises ambientais e laboratoriais. Este método baseia-se na acidificação de 100 mL da amostra com 1 mL de HCl 1 mol/L, seguida da leitura espectrofotométrica direta a 205 nm, sem aplicação de correções para interferentes. Apesar de sua praticidade e eficiência, o método apresenta limitações relacionadas à interferência de compostos presentes na matriz da amostra, como matéria orgânica e íons cloreto, aspectos estes considerados na metodologia para garantir resultados confiáveis e reproduzíveis. Sabe-se que tanto compostos orgânicos quanto íons cloreto apresentam absorção significativa em 205 nm, o que pode levar a superestimação da concentração de nitrato, especialmente em matrizes mais complexas (Souto et al., 2006).

Comparando os dois métodos, o método 4500-NO₃⁻ B: Determinação de Nitrato por Espectrofotometria na Região do Ultravioleta baseado em leituras a 220 nm com correção a 275 nm, apresenta maior robustez analítica, justamente por aplicar um fator corretivo para atenuar a influência da matéria orgânica. No entanto, essa correção também possui limitações, pois depende da composição da matriz, sendo variável conforme a origem da água (APHA/AWWA/WEF, 2017).

Dessa forma, para amostras de água tratada ou com baixa turbidez, como aquelas provenientes da rede de abastecimento, ambos os métodos espectrofotométricos podem ser considerados aplicáveis, desde que previamente validados por meio de testes com padrões analíticos e avaliação rigorosa das possíveis interferências. No entanto para matrizes mais complexas, como águas residuais, águas superficiais em áreas urbanizadas e águas subterrâneas com suspeita de contaminação orgânica, o método baseado na leitura em 220 nm com correção em 275 nm demonstra maior confiabilidade analítica, pois considera a sobreposição espectral de compostos interferentes. Nesses casos, recomenda-se a

utilização de metodologias complementares, como o eletrodo íon seletivo (ISE) ou a cromatografia iônica (IC), tanto para confirmação dos resultados obtidos quanto para avaliação da eficácia da correção aplicada no método espectrofotométrico.

3.6 Eletrodo íon seletivo (ISE)

Sensores potenciométricos são em sua essência dispositivos eletroquímicos, que funcionam com o monitoramento das mudanças de força eletromotriz sob corrente nula. Na potenciometria direta, é idealmente a função da atividade de um íon da amostra, de modo a ser avaliado seletivamente na presença de outros íons. O mais comum na potenciometria direta, e mais utilizado são os eletrodos íons seletivos, que contém membranas poliméricas que se comportam como líquidos orgânicos de alta viscosidade. Essa classe de sensores é extremamente versátil e já estabelecida (Bakker; Pretsch, 2002). Segundo Milham e colaboradores (1970) o eletrodo de nitrato (Figura 6) não é específico e outros ânions interferentes podem afetar a medição da concentração de nitrato. Na maioria dos casos, essa interferência pode ser controlada tamponando a solução. Constituintes da solução tampão precipitam, decompõem ou removem ânions interferentes. A concentração do tampão é ajustada para atender a esses requisitos e fornecer condições físicas uniformes para a medição da concentração de nitrato. Assim, a resposta do eletrodo de nitrato é assumida como seguindo a equação geral de Nernst:

$$E = Constante - \frac{RT}{F} \ln \{ \gamma NO_3 \cdot C NO_3 + \sum_{i=1}^m (K_i \cdot \gamma_i \cdot C_i)^{\frac{1}{n_i}} \}$$

Onde k_i , γ_i , C_i e n_i são respectivamente a constante de seletividade, o coeficiente de atividade, a concentração formal e a carga do ânion interferente i , e K_{NO_3-} e γ_{NO_3-} são assumidos como unidade. Nesta equação, a magnitude de uma interferência é determinada pela concentração e constante de seletividade do íon interferente, sendo a interferência maior quanto menor for o número de íons individuais interferentes (MILHAM, P. J. et al., 1970). Segundo Fernandes, Julio Cesar

Bastos; Kubota, Lauro Tatsuo; Oliveira Neto, G (2001), um eletrodo íon seletivo, realiza suas medidas através de um potencial, e este potencial é desenvolvido num sensor potenciométrico, causado pela separação de cargas na superfície do eletrodo. Esta interpretação está diretamente associada com processos de quimissorção do íon primário proveniente da solução para a superfície do eletrodo. No caso dos contra íons, estes se acumulam na fase líquida, a solução, ocorrendo a separação de cargas. Assim, o potencial químico do soluto é o responsável pelo sinal eletroquímico (Fernandes, Julio Cesar Bastos; Kubota, Lauro Tatsuo; Oliveira Neto, G, 2001).

Figura 6 - Eletrodo íon seletivo para nitrato Hanna instruments HI4113



Fonte: Hanna instruments, 2025.

3.6.1 Métodos Padrões para Análise de Água e efluentes

O método padrão, do inglês *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, é empregado internacionalmente para a quantificação de nitrato em amostras de água por eletrodo íon seletivo e serve como base metodológica para laboratórios de análises ambientais como já citado anteriormente. Essa abordagem, amplamente reconhecida e adotada em estudos científicos é o método 4500-NO₃⁻ - D: Determinação de Nitrato por eletrodo íon seletivo (ISE) baseia-se na preparação das soluções por meio da mistura de volumes iguais de padrão de calibração ou amostra e de uma solução tampão de ajuste iônico (ISA). Essa proporção 1:1 garante a

manutenção da força iônica constante. O volume final da solução deve ser suficiente para permitir a completa imersão do eletrodo e assegurar uma agitação eficiente durante a medição. Além disso, destaca-se a necessidade de que padrões e amostras estejam à mesma temperatura no momento da análise, especialmente quando estas foram previamente refrigeradas, a fim de evitar interferências relacionadas à variação térmica. O método apresenta boa aplicabilidade em amostras de água, para águas superficiais, subterrâneas e residuais. O preparo de amostra é simples, necessitando somente filtração e adição de solução de ajuste iônico, ademais, a técnica oferece sensibilidade adequada para matrizes aquosas, contudo, possui ainda, alguns interferentes que podem causar alteração nos resultados, conforme a presença dos interferentes em elevadas concentrações, a precisão da técnica fica comprometida (APHA/AWWA/WEF, 2017).

3.7 Cromatografia de íons

Conforme Montes (2017), a cromatografia iônica apresenta distintas modalidades, que se diferenciam principalmente pelo mecanismo de separação dos íons envolvidos. Entre essas abordagens, destaca-se a cromatografia por troca iônica, na qual a separação ocorre devido à interação eletrostática entre os íons presentes na amostra e grupos funcionalizados carregados na fase estacionária (Montes, 2017; Fanali et al., 2017; COLLINS, Carol H.; BRAGA, Gilberto L.; BONATO, Pierina S., 2006). Outra modalidade é a cromatografia por exclusão iônica, baseada na repulsão eletrostática entre os analitos e os grupos carregados da fase estacionária, sendo particularmente útil na distinção entre espécies iônicas e não-iônicas, bem como na separação de misturas contendo ácidos ou bases (Montes, 2017; Gó³d, 1997; Fanali et al., 2017).

A técnica de quelação iônica, por sua vez, utiliza fases estacionárias com propriedades quelantes capazes de formar complexos coordenados com certos cátions, o que favorece a separação seletiva desses íons metálicos (Montes, 2017; Jackson, 2000). Por fim, existe a cromatografia voltada à separação de espécies zwitteriônicas ou anfóteras, como aminoácidos, em que a fase estacionária é funcionalizada com grupos que também apresentam caráter zwitteriônico,

promovendo interações específicas com os analitos (Fanali et al., 2017; COLLINS, Carol H.; BRAGA, Gilberto L.; BONATO, Pierina S., 2006)

3.8 Interferências na Determinação de Nitrato em Águas: Um Desafio para a Aplicação de Metodologias Oficiais

3.8.1 Espectrofotometria na região do ultravioleta e visível

Dentre os problemas apresentados na literatura sobre análises de matrizes aquosas no espectrofotômetro na região do ultravioleta e visível, destaca-se a interferência devido a absorção de outras moléculas na matriz de amostra, apresentando sobreposição de sinal (aumento) quando várias moléculas da matriz absorvem na mesma região do analito ou supressão de sinal (diminuição) quando o analito reage com componentes da matriz, transformando a molécula de interesse, tudo dependendo da matriz da amostra. As amostras de água possuem uma matriz complexa, onde os componentes inorgânicos absorvem na faixa de comprimento de onda UV de 195 a 280 nm como por exemplo, cloretos (Cl^-), sulfatos (SO_4^{2-}), carbonatos (CO_3^{2-}), hidrogenocarbonatos (HCO_3^-), brometos (Br^-), hidroxilas (OH^-), nitratos (NO_3^-) e iodeto (I^-). Enquanto os orgânicos absorvem na faixa de comprimento de onda UV de 220 a 280 nm, e ainda é relatado a absorção de compostos aromáticos no comprimento de onda de 254 nm. Estes relatos mostram a alta probabilidade de ocorrer sobreposição de sinal na região de absorção dos nitratos, visto que interferentes apresentados anteriormente são encontrados frequentemente em águas e podem estar presentes na matriz de amostra, gerando erros de medição. (Collos et al., 1999; Johnson & Coletti 2002; Birkmann et al., 2018; Korshin et al., 2009; Albrektien et al., 2012; Silva et al., 2024). De acordo com APHA/AWWA/WEF (2017), os principais interferentes na determinação de nitrato em amostras de água incluem matéria orgânica dissolvida, surfactantes, nitrito, cromo hexavalente e diversos íons inorgânicos. Para mitigar esses efeitos e aumentar a confiabilidade analítica, o método recomenda algumas etapas de preparo da amostra,

como a filtração para remoção de partículas em suspensão e a acidificação com ácido clorídrico 1 mol/L até pH 2. Essa acidificação promove a eliminação de interferentes como hidróxidos e carbonatos, mesmo em concentrações de até 1000 mg/L, expressas como CaCO_3 (APHA/AWWA/WEF, 2017). Segundo Dong e colaboradores (2024) a presença dos contaminantes orgânicos em águas com níveis diferentes de orgânicos dissolvidos é a problemática que dificulta as análises de nitrato por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível, comprometendo os resultados devido ao efeito de matriz presente nas amostras, corroborando com as dificuldades de aplicação de metodologias para amostras de água contendo nitrato (Dong, et al., 2024).

3.8.2 Eletrodo íons seletivo

De acordo com Choi e Fung (1980), o eletrodo íon seletivo para nitrato sofre interferência diretamente de carbonatos (CO_3^{2-}), carbonatos hidrogenados (HCO_3^-), nitritos (NO_2^-), haletos orgânicos (R-X), sulfetos (S^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), ânions carboxílicos (RCOO^-), cloretos e percloratos (ClO_4^-), todas interferências acontecem devido a semelhança desses íons com o analito iônico (NO_3^-), em raio iônico, eletronegatividade e competirem pelas vacâncias da membrana do eletrodo. Assim, é utilizado uma solução tampão para evitar estes interferentes, com isso, utiliza-se pH próximo de 4 para evitar todos os carbonatos, para os haletos, sulfetos e fosfatos são eliminados por precipitação com prata, além de precipitar todos os cloretos. Utiliza-se sal de alumínio para complexar os possíveis ânions carboxílicos e outros ânions orgânicos que pode haver no meio e por fim, utiliza-se ácido sulfâmico para oxidar totalmente os nitritos e eles estarem disponíveis em forma de nitrato para posterior análise (Choi e Fung, 1980).

Segundo APHA/AWWA/WEF (2017), íons cloreto (Cl^-) e bicarbonato (HCO_3^-), interferem quando suas razões de peso para $\text{NO}_3\text{-N}$ são 10 ou 5 vezes maior, respectivamente. Apresentam também íons que são potenciais interferentes, mas que normalmente não ocorrem em níveis significativos em águas potáveis são o brometo (Br^-), clorato (ClO_3^-), cianeto (CN^-), hidrossulfeto (HS^-), iodeto (I^-), nitrito (NO_2^-) e

perclorato (ClO_4^-). Embora os eletrodos funcionem satisfatoriamente em tampões que variam de pH 3 a 9, respostas erradas foram observadas quando o pH não é mantido constante. Como o eletrodo responde à atividade do NO_3^- e não à concentração, a força iônica deve ser constante em todas as amostras e padrões. Para minimizar esses problemas usando uma solução tampão contendo sulfato de prata (Ag_2SO_4) para remover as interferências de Br^- , Cl^- , CN^- , I^- e H_2S , ácido sulfâmico para remover NO_2^- , um tampão com pH 3 para eliminar HCO_3^- e manter pH e força iônica constantes, e sulfato de alumínio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] para complexar ácidos orgânicos. Por exemplo, 10 mL de tampão compensarão cerca de 781 mg/L de interferência de cloreto da matriz da amostra (APHA/AWWA/WEF, 2017). Consalteri e colaboradores (1992) realizou testes em amostras de vegetais com possíveis interferentes e obteve valores de precisão e exatidão adequados ($\text{DPR} < 5\%$ e Recuperação 80 -110%) utilizando uma solução de ajuste iônico de sulfato de amônio 2 mol/L, corroborando como uma alternativa viável frente aos interferentes presentes na matriz de amostra (Consalteri et al., 1992).

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Os reagentes químicos utilizados no trabalho são de grau analítico (PA). A água destilada utilizada foi obtida de um destilador pilsen (Quimis®), a água ultrapura utilizada no estudo foi obtida a partir de um sistema de purificação de água (Modelo Milli-Q, Marca Merck Millipore). A Tabela 3 apresenta os principais reagentes utilizados.

Tabela 3 - Reagentes utilizados no trabalho

Reagentes	Marca
Ácido clorídrico 37% (m/m) P.A ACS (HCl)	Neon
Ácido sulfâmico P.A (H_3NSO_3)	Neon
Molibdato de amônio P.A ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	Êxodo científica
Nitrato de sódio PA (NaNO_3)	Êxodo científica
Sulfato de alumínio P.A ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)	Êxodo científica
Sulfato de amônio P.A ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)	Êxodo científica
Sulfato de prata P.A ACS (Ag_2SO_4)	Neon

Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Para o preparo das soluções estoque utilizadas, foram preparadas soluções padrão de nitrato a partir do sal de nitrato de sódio (NaNO_3), com concentrações de 10 mg/L, 100 mg/L e 1000 mg/L, dissolvidas em água ultrapura. Com o intuito de avaliar a seletividade do espectrofotômetro UV-Vis, foram preparadas soluções em diferentes concentrações de nitrato (0,50; 1,00; 2,00; 4,00, 6,00 e 10,0 mg/L), em matriz de água ultrapura, água residual e água de abastecimento.

Para a construção das curvas analíticas, utilizou-se uma faixa ampla de concentrações, a fim de verificar a linearidade ao longo do intervalo desejado realizou o teste de resíduo para as curvas propostas e a homoscedasticidade através do teste de Brown-Forsythe. As soluções padrão para a curva de calibração do espectrofotômetro UV-Vis foram preparadas nas seguintes concentrações: 0,10; 0,50; 0,75; 1,00; 2,00; 3,00; 5,00; 7,00; 10,00; 20,00; 30,00; 40,00; 50,00; 60,00; 70,00; 80,00; 90,00 e 100,00 mg/L.

Solução de ácido clorídrico 1 mol/L (HCl): Diluída a partir do ácido clorídrico PA ACS.

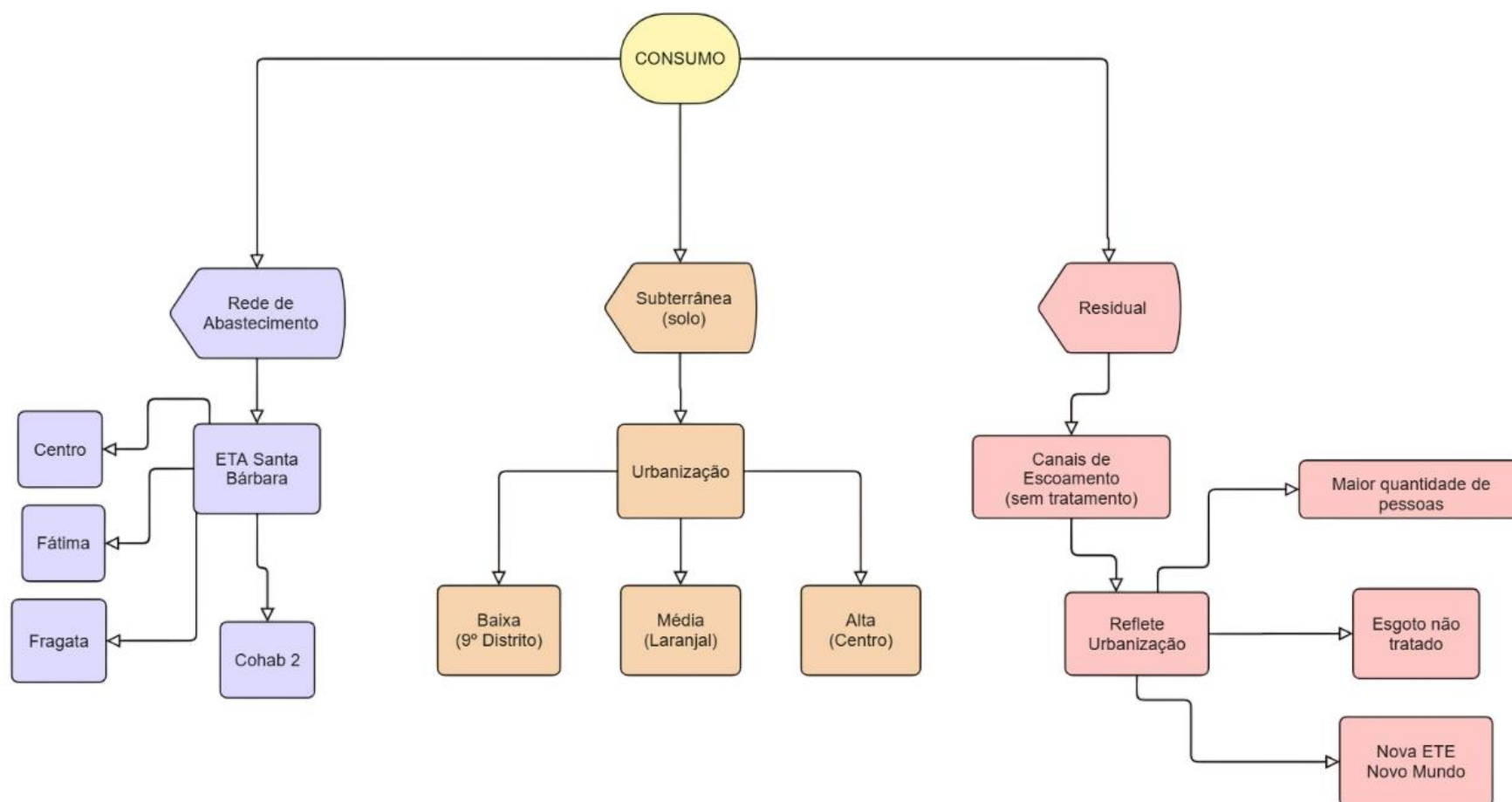
Para o preparo da solução de força iônica (ISA) utilizada no eletrodo íon seletivo dissolveu-se 17,32 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 3,43 g de Ag_2SO_4 , 1,28 g de H_3BO_3 e 2,52 g de ácido sulfâmico ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$) em cerca de 800 mL de água ultrapura, o pH foi ajustado para pH 3,0 adicionando lentamente NaOH 0,1 mol/L e avolumou-se a 1000 mL. Posteriormente a solução foi armazenada em um frasco de vidro âmbar e mantida a 2 °C.

4.2 Métodos

4.2.1 Coleta de amostras

A coleta foi realizada com base nas diretrizes do *Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras* da Agência Nacional de Águas (ANA, 2011) conforme orientações que serão elencadas ao longo do texto. Os pontos de amostragem foram definidos considerando o consumo e a distribuição de água na cidade de Pelotas – RS (Figura 7). Para isso, as áreas foram selecionadas com potencial de contaminação por efluentes domésticos, como o Canal Pepino e a Lagoa de estabilização, bem como locais próximos aos pontos de captação de água para tratamento público. Também foram incluídos pontos de abastecimento vinculados à Estação de Tratamento de Água (ETA) Santa Bárbara, que atende a uma ampla região urbana e, áreas supridas por poços artesianos, com o objetivo de abranger diferentes fontes de água utilizadas pela população. Entretanto, cabe enfatizar, que a série temporal recomendada em estudos ambientais para avaliação de contaminantes químicos como nitrato em diferentes corpos hídricos é de no mínimo 6 a 12 meses. No entanto, durante o desenvolvimento do estudo, algumas intempéries dificultaram a aplicação do tempo mínimo recomendado (ANA, 2011).

Figura 7 - Fluxograma do consumo e fontes das águas em Pelotas – RS



Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Todas as amostras foram coletadas em triplicata para cada ponto, e as triplicatas foram coletadas no mesmo dia. A coleta foi realizada na superfície da água, a aproximadamente 1 a 2 metros da borda do canal. As amostras foram acondicionadas em frascos de polipropileno previamente limpos e descontaminados e transportadas sob refrigeração para o laboratório, visando preservar suas características físico-químicas (ANA, 2011).

As coletas ocorreram sempre no período noturno, entre 19h e 21h, iniciando-se pelos pontos no Canal do Pepino (pontos 1, 2 e 3, respectivamente), seguindo o sentido do fluxo da água, e posteriormente nas amostras provenientes de poços e torneiras. A escolha dos dias de coleta foi baseada nos registros de precipitações (períodos de chuvas), sendo estabelecido um intervalo mínimo de sete dias entre as coletas. Foram contempladas semanas com ocorrência e ausência de chuvas, com o objetivo de avaliar possíveis variações sazonais e ambientais no monitoramento dos parâmetros analisados.

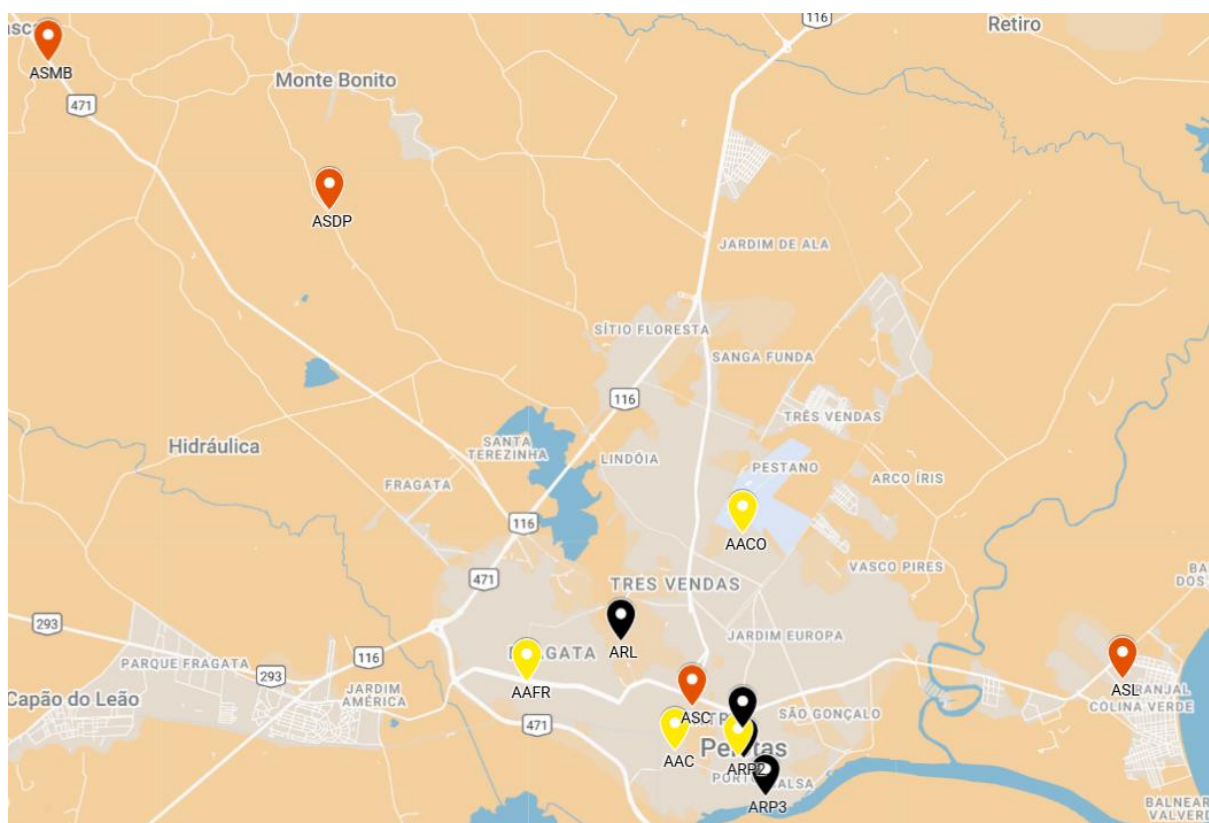
A Tabela 4 e a Figura 8 apresentam os pontos de coleta e suas respectivas localizações geográficas.

Tabela 4 - Locais de Coleta de Amostras de Água e suas Respectivas Coordenadas Geográficas – Pelotas/RS

Nº	Local de Coleta (sigla)	Latitude	Longitude
1	Lagoa de Estabilização (ARL)	-31.74852	-52.36095
2	Canal do Pepino – Trecho 1 (ARP1)	-31.76627	-52.33155
3	Canal do Pepino – Trecho 2 (ARP2)	-31.77266	-52.33141
4	Canal do Pepino – Trecho 3 (ARP3)	-31.78013	-52.32617
5	Poço – Centro (ASC)	-31.76201	-52.34351
6	Poço – Laranjal (ASL)	-31.75640	-52.24078
7	Poço – 9º Distrito (ASDP)	-31.66107	-52.43059
8	Poço – Monte Bonito (ASMB)	-31.63101	-52.49794
9	Abastecimento – Cohab II (AACO)	-31.72676	-52.33152
10	Abastecimento – Centro (AAC)	-31.77069	-52.34775
11	Abastecimento – Fragata (AAFR)	-31.75692	-52.38314
12	Abastecimento – Fátima (AAFA)	-31.77196	-52.33267

Legenda: ARL: água residual Lagoa de estabilização; ARP1: água residual Canal Pepino ponto 1; ARP2: água residual Canal Pepino ponto 2; ARP3: água residual Canal Pepino ponto 3; ASC: água subterrânea Centro; ASL: água subterrânea Laranjal; ASDP: água subterrânea 9º Distrito de Pelotas; ASMB: água subterrânea Monte Bonito; AACO: água abastecimento Cohab II; AAC: água de abastecimento Centro; AAFR: água de abastecimento Fragata; AAFA: água abastecimento Fátima. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Figura 8 - Mapa dos locais de Coleta de Amostras de Água – Pelotas/RS



Legenda: Ponto amarelo: águas de abastecimento; Pontos pretos: águas residuais; Pontos laranjas: água subterrânea; ARL: água residual Lagoa de estabilização; ARP1: água residual Canal Pepino ponto 1; ARP2: água residual Canal Pepino ponto 2; ARP3: água residual Canal Pepino ponto 3; ASC: água subterrânea Centro; ASL: água subterrânea Laranjal; ASDP: água subterrânea 9º Distrito de Pelotas; ASMB: água subterrânea Monte Bonito; AACO: água abastecimento Cohab II; AAC: água de abastecimento Centro; AAFR: água de abastecimento Fragata; AAFA: água abastecimento Fátima. Fonte: Google Maps.

Após o recebimento das amostras no laboratório (dentro do prazo máximo de 48 horas após a coleta), as amostras foram submetidas à filtração para a remoção de material particulado em suspensão, utilizando filtros de membrana de celulose com porosidade de 2,0 μm . Alíquotas das amostras (Abastecimento, Subterrânea e Residual) serão preservadas para futuras análise físico-químicas conforme resultados das análises de nitrato. Durante todo o processo, as amostras foram mantidas sob refrigeração a $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, permanecendo nessa condição até o momento da análise realizada no máximo 24 horas após a filtração (APHA/AWWA/WEF, 2017).

4.2.2 Espectrofotômetro UV-Vís

A partir do método oficial adaptado 4500 – NO_3^- B de APHA/AWWA/WEF (2017), foram transferidos 10 mL da amostra para um balão volumétrico de 25 mL, foi adicionado 0,5 mL de ácido clorídrico 1,0 mol/L para evitar interferentes, com posterior homogeneização e avolumado com a amostra até o menisco, as medidas de absorbância foram realizadas em 220 nm e em 275 nm em cubeta de quartzo. Os valores obtidos em 275 nm foram subtraídos dos valores obtidos em 220 nm a fim de minimizar possíveis interferentes, em espectrofotômetro UV/Vis modelo BEL – M51.

Assim, as diluições para as curvas de calibração foram feitas a partir da concentração estoque de 100 mg/L em triplicata. As diluições foram realizadas nas concentrações de 0,10; 0,50; 0,75; 1,00; 2,00; 3,00; 5,00; 7,00; 10,00; 20,00; 30,00; 40,00; 50,00; 60,00; 70,00; 80,00; 90,00 e 100,00 mg/L, para cada solução foi calculada a média dos pontos e o desvio padrão. Os valores em absorbância foram tabelados nos comprimentos de onda de 220 nm e 275 nm para posterior elaboração da curva de calibração, utilizando o programa Excel® 2019.

4.2.3 Eletrodo Íon Seletivo

As análises realizadas por meio do Eletrodo Íon Seletivo (ISE) foram empregadas para a quantificação de íons nitrato em solução, conforme metodologia adaptada do método oficial 4500- NO_3^- D descrito por APHA/AWWA/WEF (2017). Para a análise, alíquotas de 10 mL de cada amostra foram transferidas para tubos de polipropileno com volume total de 50 mL, aos quais foram adicionados 10 mL da solução de ajuste de força iônica (ISA). Após homogeneização da mistura por agitação magnética, o eletrodo foi imerso diretamente na solução, permitindo a leitura imediata da concentração de nitrato pelo equipamento.

Assim, as diluições para as curvas de calibração foram feitas a partir da concentração estoque de 100 mg/L e 1000 mg/L de nitrato em triplicata. As diluições foram realizadas nas concentrações de 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00; 7,00; 8,00;

9,00; 10,00; 20,00; 30,00; 40,00; 50,00; 60,00; 70,00; 80,00; 90,00; 100,00; 200,00; 400,00 mg/L, para cada solução foi calculada a média dos pontos e o desvio padrão.

4.2.4 Equações para parâmetros de mérito

Equação 1. Equação do limite de detecção (LD).

$$LD = \frac{3 \times s}{S}$$

Onde: s= Desvio padrão; S= Inclinação da equação da reta; LD= Limite de detecção.

Equação 2. Equação do limite de quantificação (LQ).

$$LQ = \frac{10 \times s}{S}$$

Onde: s= Desvio padrão; S= Inclinação da equação da reta; LQ= Limite de quantificação.

Equação 3. Equação para exatidão.

$$Recuperação = \frac{Vr - Va}{Vp} \times 100$$

Onde: Vr= Valor real com adição de padrão; Va= Valor da amostra sem adição de padrão; Vp= Valor teórico do padrão adicionado.

Equação 4. Equação para precisão.

$$CV (\%) = DPR = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

Onde: CV= Coeficiente de variação; = DPR= Desvio Padrão Relativo; $\bar{x}$ = Médias dos valores.

4.2.5 Procedimento de análise

4.2.5.1 Preparo de amostra

4.2.5.1.1 Espectrofotometria na região ultravioleta e visível

Para o preparo de amostra e posterior análise em espectrofotômetro UV-Vis BEL M51 , realizou-se a filtração com auxílio de bomba de vácuo de todas as amostras com filtro quantitativo de 8 μm (faixa azul) e logo após todas as amostras foram acidificadas com HCl 1 mol/L para evitar interferentes. Assim, foi adicionado 500 μL de HCl 1 mol/L e as amostras foram avolumadas a 25 mL e posteriormente analisadas no espectrofotômetro (APHA/AWWA/WEF, 2017).

4.2.5.1.2 Eletrodo íon seletivo (ISE)

Para o preparo das amostras e posterior análise por eletrodo íon seletivo Hanna Instruments HI4113 , realizou-se a filtração a vácuo de todas as amostras, utilizando filtro quantitativo de 8 μm (faixa azul). Em seguida, transferiram-se 10 mL da solução tampão [17,32 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 3,43 g de Ag_2SO_4 , 1,28 g de H_3BO_3 e 2,52 g de ácido sulfâmico ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$)] para frascos de polipropileno, e completou-se o volume com a amostra filtrada até 20 mL. As soluções foram então submetidas à análise direta no equipamento (APHA/AWWA/WEF, 2017).

5 Resultados e discussão

5.2 Estudos preliminares

Primeiramente, avaliou-se a possibilidade de perda do analito durante a etapa de filtração. Assim, realizou-se uma curva de calibração de 0,5 a 5,0 mg/L de nitrato obtendo o $R^2 > 0,999$ e foi realizada a adição de 0,75 mg/L do padrão de nitrato a uma amostra de água superficial coletada na cidade de Pelotas - RS. Em seguida, compararam-se os resultados obtidos com a adição do padrão antes e após a filtração, utilizando filtro quantitativo com porosidade de 8,0 μm . Os resultados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Avaliação da perda de nitrato durante a filtração de amostras por espectrofotometria UV-Vis

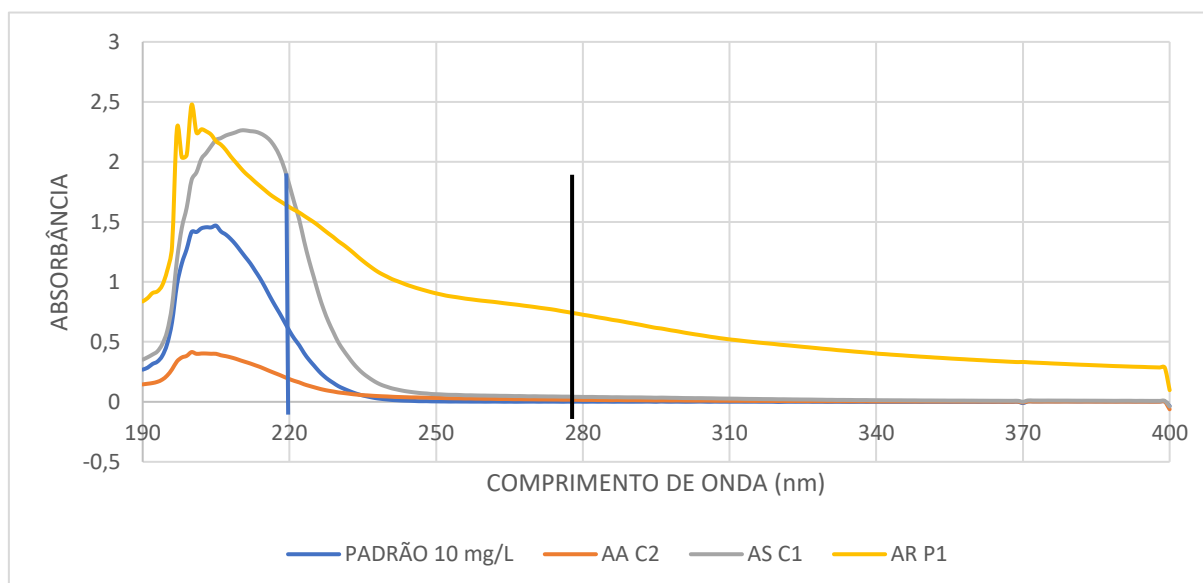
Amostra água superficial	Concentração (mg/L)	Recuperação
A1 filtrada	$1,684 \pm 0,37$	-
A2 adição antes da filtração	$2,451 \pm 0,28$	102%
A3 adição depois da filtração	$2,421 \pm 0,18$	98%

Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Diante deste resultado, utilizou-se a equação 3 (item 4.2.4) para calcular a recuperação da adição de 0,75 mg/L de nitrato e foi possível observar que não houve diferença entre adição de padrão antes ou depois da filtração, não havendo perda de analito durante a filtração.

Realizou-se uma sobreposição de espectros, obtidos pelo espectrofotômetro UV-Vis ao analisar 3 amostras de fontes distintas (Abastecimento, Subterrânea e Residual), a fim de comparar o perfil das mesmas com uma solução padrão de nitrato. Resultados obtidos podem ser observados na Figura 9.

Figura 9 - Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para amostras de água providas de três fontes (Abastecimento, Subterrânea e Residual) dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)



Legenda: AA C2: água de abastecimento para amostra do Centro 2; AS C1: água subterrânea para amostra do Centro 1; AR P1: água residual do Canal do Pepino para o trecho 1. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Conforme apresentado na Figura 9, nas condições de trabalho utilizadas indicam características distintas para cada uma das amostras analisadas, onde é possível observar a linha base elevada para amostras residuais em 275 nm, para águas subterrâneas os maiores valores de absorvância em 220 nm, enquanto que para água de abastecimento valores baixos de absorvância em 220 e 275 nm quando comparados entre os três tipos de água analisados. Embora todas apresentem semelhanças com o padrão avaliado, os perfis espectrais diferem entre si, porém análises mais adequadas são necessárias com tratamento adequado para cada tipo de amostra para avaliar o seu perfil. Essas condições são válidas para todos os espectros discutidos neste trabalho. como será discutido ao longo dos resultados.

5.3 Espectrofotometria UV-Vis

5.3.1 Correção da Interferência de Matéria Orgânica na Determinação de Nitrato com Base em Evidência Experimental

Conforme a metodologia 4500 – NO₃⁻ B, em 275 nm é a faixa de absorção de energia como a maior concentração de matéria orgânica, que está presente na matriz de amostra, assim a metodologia propõe, com base em observações experimentais, a utilização da seguinte equação de correção:

$$Abs_{total} = Abs_{220nm} - 2(Abs_{275nm})$$

Diante disso, os autores sugerem uma subtração de duas vezes o valor da absorbância em 275nm para se aproximar do valor real da concentração de nitrato presente na amostra. Em outros artigos na literatura como o Souto e colaboradores (2006) mostram que no Brasil a qualidade da água muda consideravelmente em cada estado e localidade do país, assim, tendo diferentes concentrações de matéria orgânica presente na matriz de amostra, podendo nesta mesma metodologia realizar correções em 275 nm com uma subtração diferente de duas vezes, podendo variar de uma vez até 2,5 vezes, dependendo da região do Brasil e sua qualidade de água. Assim se faz necessário observar a qualidade da água da região de Pelotas – RS a fim de definir qual o valor de correção deve ser utilizado na equação.

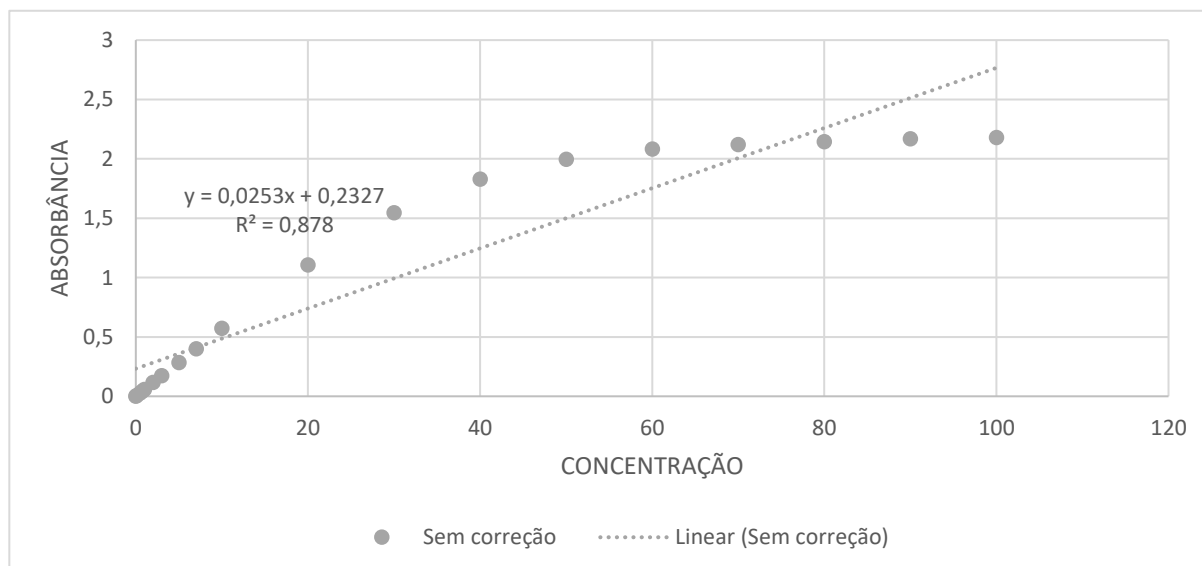
5.3.2 Desempenho analítico – Espectrofotômetro UV-Vis

Para utilizar o método descrito por APHA/AWWA/WEF (2017), realizou-se a avaliação dos parâmetros de mérito a fim de aplicar a metodologia para as amostras de água da rede de abastecimento, subterrânea e residual. Assim, realizou-se os testes: linearidade, seletividade, limites de detecção e quantificação, exatidão e precisão. É importante ressaltar que em todos os tópicos citados a partir de agora, sempre terá resultados referentes a uma subtração de uma vez e de duas vezes que será indicado pelos símbolos (1:1) e (1:2) respectivamente.

5.3.2.1 Linearidade

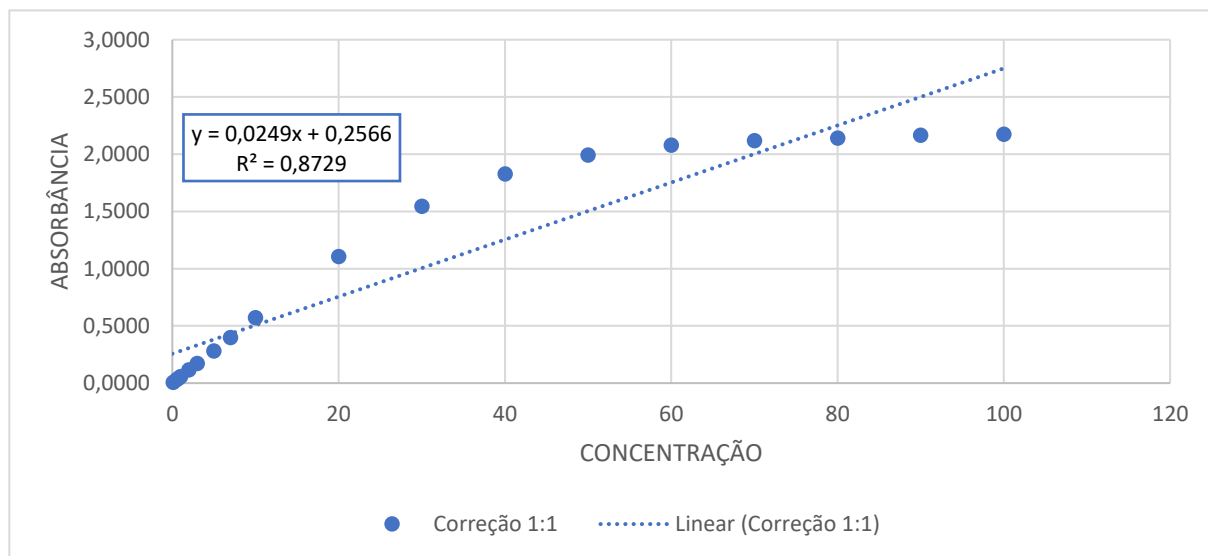
Como definição, linearidade de uma metodologia analítica é a capacidade de demonstrar que resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração de analitos na amostra dentro de um intervalo especificado (RDC nº 166, de 24 de julho de 2017) (Anvisa, 2017). Assim, é necessário a escolha de no mínimo 5 concentrações diferentes, em no mínimo 3 replicatas de cada concentração. Diante disso, para avaliação da linearidade, realizou-se uma curva de calibração nas concentrações 0,1 a 100,0 mg/L, realizou-se o teste de resíduo para as curvas propostas, a fim de averiguar os modelos de regressão e a homoscedasticidade através do teste de Brown-Forsythe, este teste que verifica a homogeneidade das variâncias entre diferentes grupos usando a estatística do teste F em uma ANOVA aplicada aos desvios absolutos das medianas dos grupos. Os resultados são observados nas Figuras 10, 11 e 12, além disso, foi possível observar os respectivos valores de absorbâncias na Tabela 6.

Figura 10 - Curva de calibração extrapolada para nitrato com concentrações de 0,1 a 100 mg/L por espectrofotômetro UV-Vis sem correção



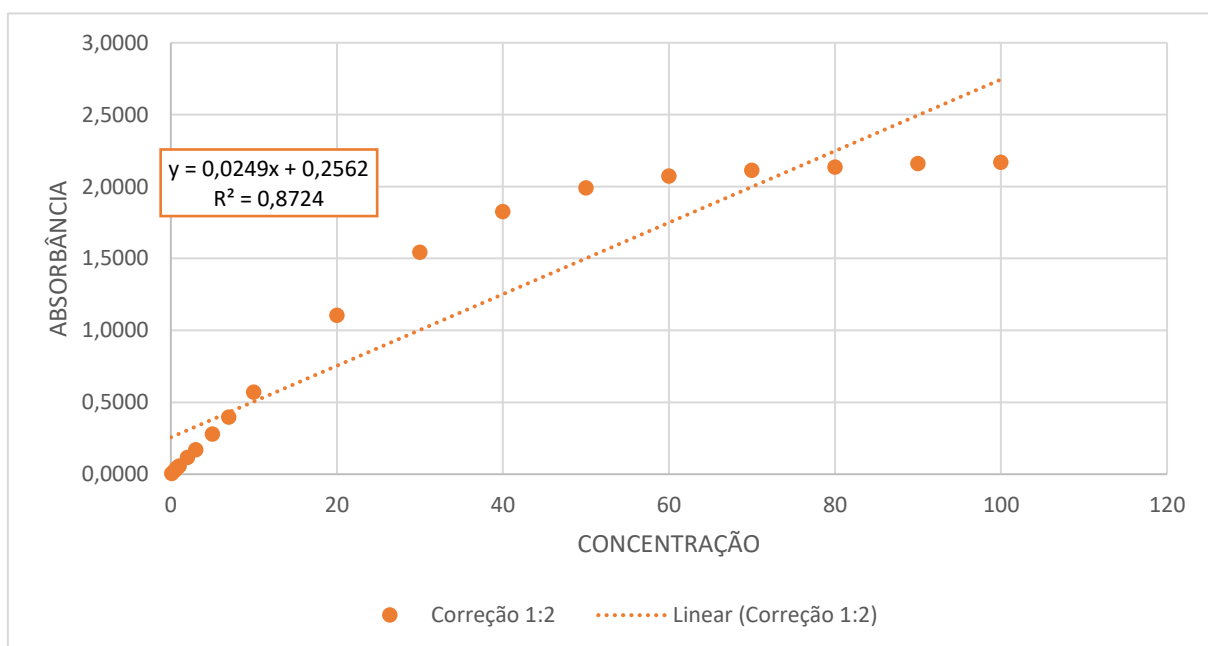
Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Figura 11 - Curva de calibração extrapolada para nitrato com concentrações de 0,1 a 100 mg/L por espectrofotômetro UV-Vis com as correções 1:1



Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Figura 12 - Curva de calibração extrapolada para nitrato com concentrações de 0,1 a 100 mg/L por espectrofotômetro UV-Vis com as correções 1:2



Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Tabela 6 - Valores de absorbância obtidos por espectrofotometria UV-Vis para a curva de calibração extrapolada de 0,1 a 100 mg/L de nitrato sem correção e nas correções 1:1 e 1:2

Concentrações (mg/L)	Abs (220nm)	Abs (275nm)	Resultado Sem correção	Resultado (1:1)	Resultado (1:2)
Branco	0	0	0	0	0
0,10	0,0061	0,0006	0,0061	0,0055	0,0049
0,50	0,0279	0,0001	0,0279	0,0280	0,0281
0,75	0,0429	0,0004	0,0429	0,0433	0,0437
1,00	0,0567	0,0004	0,0567	0,0563	0,0559
2,00	0,1155	0,0003	0,1155	0,1158	0,1161
3,00	0,1717	0,0009	0,1717	0,1708	0,1699
5,00	0,2843	0,0028	0,2843	0,2815	0,2787
7,00	0,3996	0,0014	0,3996	0,3982	0,3968
10,0	0,5715	0,0009	0,5715	0,5706	0,5697
20,0	1,1068	0,0009	1,1068	1,1059	1,1050
30,0	1,5462	0,0013	1,5462	1,5449	1,5436
40,0	1,8282	0,0014	1,8282	1,8268	1,8254
50,0	1,9940	0,0019	1,994	1,9921	1,9902
60,0	2,0817	0,0041	2,0817	2,0776	2,0735
70,0	2,1203	0,0032	2,1203	2,1171	2,1139
80,0	2,1436	0,0039	2,1436	2,1397	2,1358
90,0	2,1683	0,0045	2,1683	2,1638	2,1593
100,0	2,1797	0,0051	2,1797	2,1746	2,1695

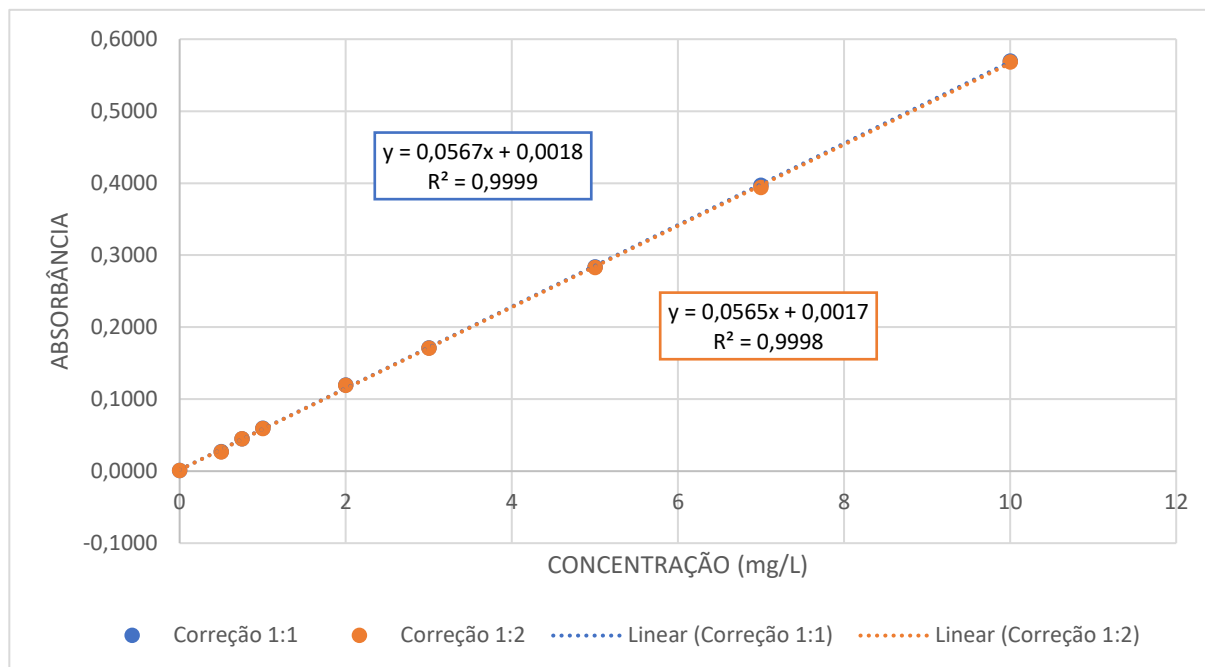
Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Nas Figuras 10, 11 e 12 estão representadas três curvas dentro da faixa de concentração avaliada, uma considerando as absorbâncias em 220 nm apenas e as outras duas considerando a correção com as absorbâncias obtidas no comprimento de onda de 275 nm nas proporções 1:1 e 1:2, como discutido no item 4.2.2. Em outras palavras, isso demonstra que as correções 1:1 e 1:2 e sem correção em soluções padrão e/ou amostras sem valores elevados em 275 nm, não possuem diferenças significativas. A definição da faixa linear foi baseada no teste de resíduo e no teste de homocedasticidade, conforme diretrizes de validação analítica.

De acordo com o Inmetro (2020) a faixa linear de trabalho é a faixa de concentração do analito em que os resultados do método são proporcionais à concentração do analito, diante disso, foi definindo uma faixa linear, a Figura 13 apresenta a faixa linear. Assim, realizou-se o teste do resíduo (Apêndice A) para a curva extrapolada e foi possível observar uma tendência nos valores, mostrando a falta de ajuste para o modelo de regressão. Assim, foi proposto a curva de 0,5 a 10 mg/L de nitrato devido a indicação do método por APHA (2017). Realizou-se o teste de resíduo (Apêndice B), foi observado a dispersão dos valores, indicando linearidade, para confirmação, realizou-se o teste de Brown-Forsythe com um nível de confiança de 99% e foi obtido um $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ ($8,1 < 8,5$), definindo assim está como a

faixa linear (Figura 13) para ser utilizada no espectrofotômetro UV-Vis durante este trabalho.

Figura 13 - Comparação entre as curvas de calibração de nitrato para a faixa linear por espectrofotômetro UV-Vis para as correções 1:1 e 1:2



Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Na Figuras 13 houve a sobreposição das curvas para as diferentes correções devido à proximidade das inclinações da reta, demonstrada pela não visualização da linha azul e dos pontos em azul. Verificou-se que há diferentes possibilidades de correção da absorbância na região de 275 nm, faixa espectral onde ocorre interferência significativa de matéria orgânica. De acordo, com Souto et al. (2006), essa correção pode variar de 1 até 2,5 vezes, dependendo da concentração de interferentes presentes. Nas curvas de calibrações realizadas com os padrões não foi possível observar uma diferença nas inclinações entre as diferentes correções devido à falta de matéria orgânica no meio, os padrões por não terem este tipo de interferente não absorveram energia em 275 nm.

As concentrações de 0,05 a 0,1 mg/L não apresentaram o mesmo tipo de correlação linear do que pontos acima de 0,1 mg/L, os valores de absorbância obtidos não correspondiam de forma proporcional de acordo com a curva de calibração às respectivas concentrações, comprometendo a linearidade da curva analítica nesse intervalo. A partir da concentração de 0,5 mg/L observou-se a proporcionalidade entre

as absorvâncias e as concentrações da curva de calibração. Tal comportamento pode ser atribuído à divergência entre o limite de quantificação teórico de 0,05 mg/L, e o limite de quantificação experimentalmente observado de 0,5 mg/L, tendo uma diferença de aproximadamente 10 vezes entre eles. Esse desvio pode ser justificado pela maior suscetibilidade do espectrofotômetro UV-Vis a ruídos de fundo e interferências na faixa de baixas concentrações, como exemplo absorção do branco e dispersão da luz, o que compromete a precisão analítica.

5.3.2.2 Seletividade

Seletividade como conceito é a capacidade de um método de medir exatamente um composto em presença de outros componentes, como exemplo impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz. Ou seja, conseguir analisar um analito na presença de outros componentes que possam interferir na análise (Anvisa, 2017).

Diante o supracitado, realizou-se a avaliação dos efeitos de matriz entre três grupos, grupo 1 (água ultrapura) e grupo 2 (água de abastecimento) e grupo 3 (água residual). Para avaliar o efeito de matriz, entre os três grupos de amostras: grupo 1 (água ultrapura) e grupo 2 (água de abastecimento) e grupo 3 (água residual) foi realizada a comparação entre as inclinações das curvas analíticas, uma vez que, na ausência de efeito de matriz, as inclinações devem ser estatisticamente equivalentes. O grupo 1 foi considerado como grupo controle (sem efeito de matriz), enquanto o grupo 2 e 3 como amostras testes. Para as comparações estatísticas foi aplicado o teste *t* de Student para inclinações, com nível de confiança de 95% (Tabela 7). Assim, para avaliação, foram realizadas as adições sucessivas de padrão às amostras, conforme descrito abaixo:

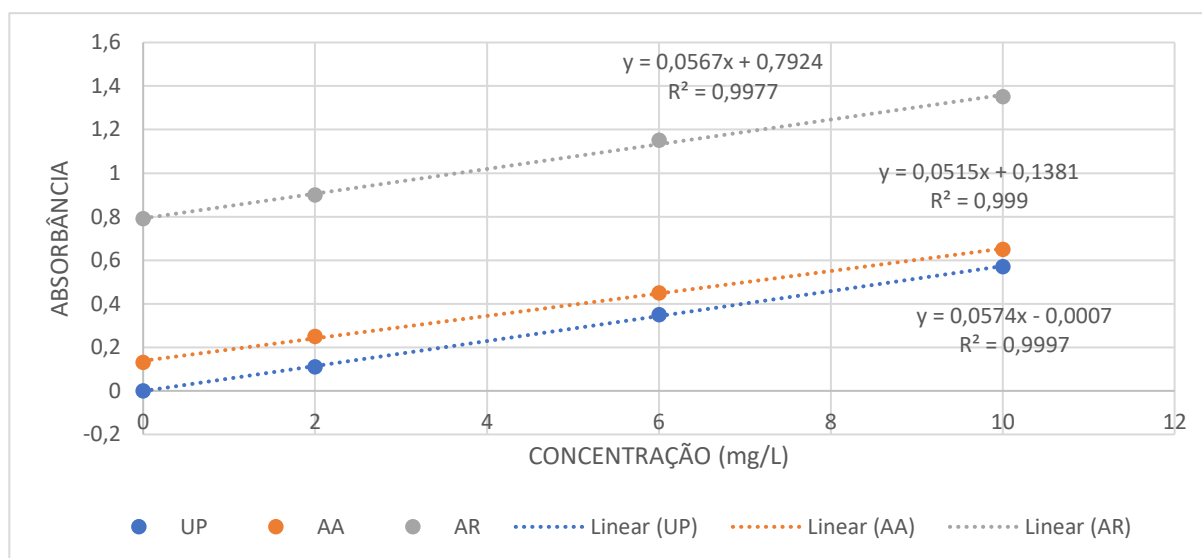
Grupo 1: Água ultrapura + adição de padrão de analito, para obter três níveis de concentração (0,0; 2,0; 6,0; e 10,0 mg/L de nitrato);

Grupo 2: Água de abastecimento + adição de padrão de analito, para obter três níveis de concentração (0,0; 2,0; 6,0 e 10,0 mg/L de nitrato);

Grupo 3: Água residual + adição de padrão de analito, para obter três níveis de concentração (0,0; 2,0; 6,0 e 10,0 mg/L de nitrato).

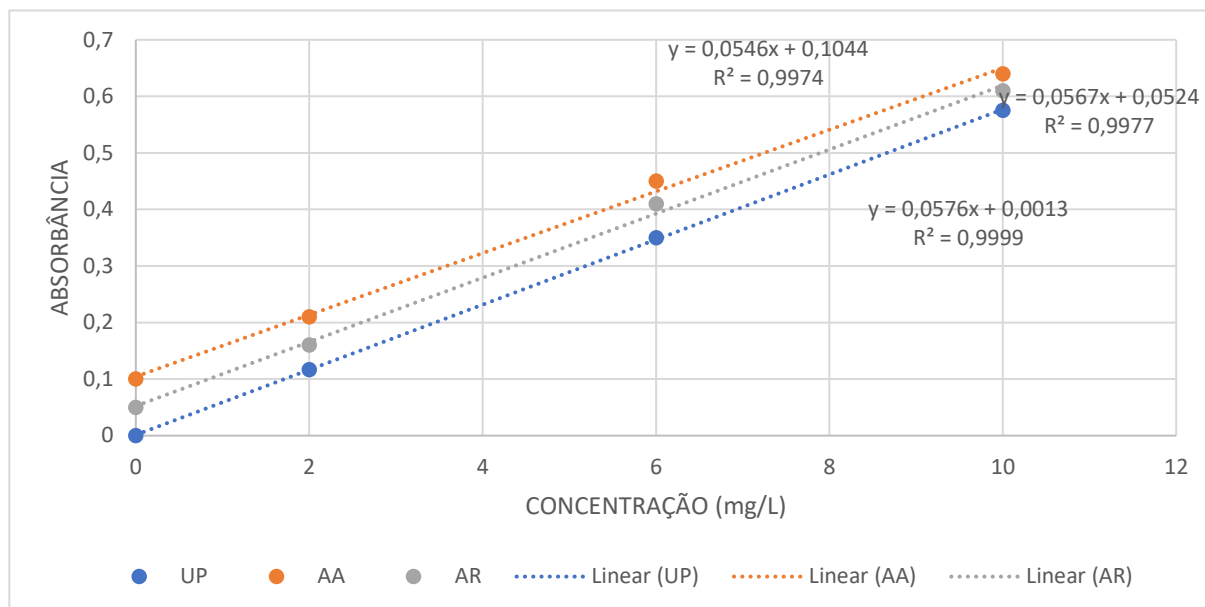
Foram comparadas as inclinações das curvas de calibração obtidas para o ensaio do Grupo 1 (água ultrapura), grupo 2 (água de abastecimento) e grupo 3 (água residual), foram elaboradas as Figuras 14 e 15. A análise gráfica permite avaliar o comportamento de cada grupo frente às variáveis estudadas, evidenciando diferenças na tendência de resposta entre os conjuntos analisados.

Figura 14 - Comparação entre inclinações de retas entre grupo controle (cor azul – água ultrapura) e os grupos 2 (cor laranja – água de abastecimento) e 3 (cor cinza – água residual) com adição de analito nas concentrações 2, 6 e 10 mg/L de nitrato para avaliar interferência de matriz para correção (1:1) por espectrofotômetro UV-Vis



Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Figura 15 - Comparação entre inclinações de retas entre grupo controle (cor azul – água ultrapura) e os grupos 2 (cor laranja – água de abastecimento) e 3 (cor cinza – água residual) com adição de analito nas concentrações 2, 6 e 10 mg/L de nitrato para avaliar interferência de matriz para correção (1:2) por espectrofotômetro UV-Vis



Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Tabela 7 - Comparação entre as inclinações das retas geradas nas amostras de abastecimento (AA) e residual (AR) com o grupo controle (UP) para avaliação do efeito de matriz por Teste t de Welch com nível de confiança de 95% com $t_{tab} = 4,30$

Correção	Equação das retas	R^2	t_{calc}
1:1 UP	$y = (0,0574 \pm 0,001) x + (0,0007 \pm 0,001)$	0,9997	-
1:1 AA	$y = (0,0515 \pm 0,014) x + (0,1381 \pm 0,042)$	0,9990	0,73
1:1 AR	$y = (0,0567 \pm 0,014) x + (0,7924 \pm 0,071)$	0,9977	0,09
1:2 UP	$y = (0,0576 \pm 0,001) x + (0,0013 \pm 0,002)$	0,9999	-
1:2 AA	$y = (0,0546 \pm 0,011) x + (0,1044 \pm 0,008)$	0,9974	0,47
1:2 AR	$y = (0,0567 \pm 0,022) x + (0,0524 \pm 0,104)$	0,9977	0,07

Legenda: UP: Grupo controle – água ultrapura; AA: água de abastecimento; AR: água residual; R^2 : Coeficiente de determinação. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Observa-se uma diferença pequena entre as inclinações das retas, assim, para avaliar a seletividade realizou-se o Teste t de Student com nível de confiança de 95% para comparar as inclinações das retas fixando a inclinação do grupo controle (água ultrapura) e comparando individualmente com o grupo 2 (água de abastecimento) e 3 (água residual). Os resultados são apresentados na Tabela 7. Para o valor tabelado $t_{tab} = 4,30$, todas as inclinações das retas foram estatisticamente semelhantes ao grupo controle, resultado que mostra que não há efeito de matriz nas duas amostras, água de abastecimento e água residual.

Os valores de concentração de nitrato correspondentes as Figuras 14 e 15 estão apresentados nas Tabelas 8, 9 e 10.

Tabela 8 - Valores de concentração de nitrato obtidos a partir dos testes de seletividade para o grupo 1 (água ultrapura) no espectrofotômetro UV-Vis (n=3)

Amostra	Concentração (mg/L) (1:1)	Concentração (mg/L) (1:2)
UP	0	0
UP + 2,0	$1,97 \pm 0,04$	$1,96 \pm 0,04$
UP + 6,0	$6,11 \pm 0,05$	$6,07 \pm 0,06$
UP + 10,0	$10,0 \pm 0,04$	$10,0 \pm 0,04$

Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Tabela 9 - Valores de concentração de nitrato obtidos a partir dos testes de seletividade para o grupo 2 (água de abastecimento) no espectrofotômetro UV-Vis (n=3)

Amostra	Concentração (mg/L) (1:1)	Concentração (mg/L) (1:2)
AA	$2,29 \pm 0,05$	$1,712 \pm 0,01$
AA + 2,0	$4,30 \pm 0,09$	$3,660 \pm 0,08$
AA + 6,0	$8,20 \pm 0,19$	$7,570 \pm 0,17$
AA + 10,0	$11,80 \pm 0,16$	$11,14 \pm 0,17$

Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Tabela 10 - Valores de concentração de nitrato obtidos a partir dos testes de seletividade para o grupo 3 (água residual) no espectrofotômetro UV-Vis (n=3)

Amostra	Concentração (mg/L) (1:1)	Concentração (mg/L) (1:2)
AR	$13,73 \pm 0,05$	$0,67 \pm 0,28$
AR + 2,0	$15,79 \pm 0,53$	$2,54 \pm 0,04$
AR + 6,0	$19,75 \pm 0,13$	$6,97 \pm 0,04$
AR + 10,0	$23,28 \pm 0,09$	$10,9 \pm 0,15$

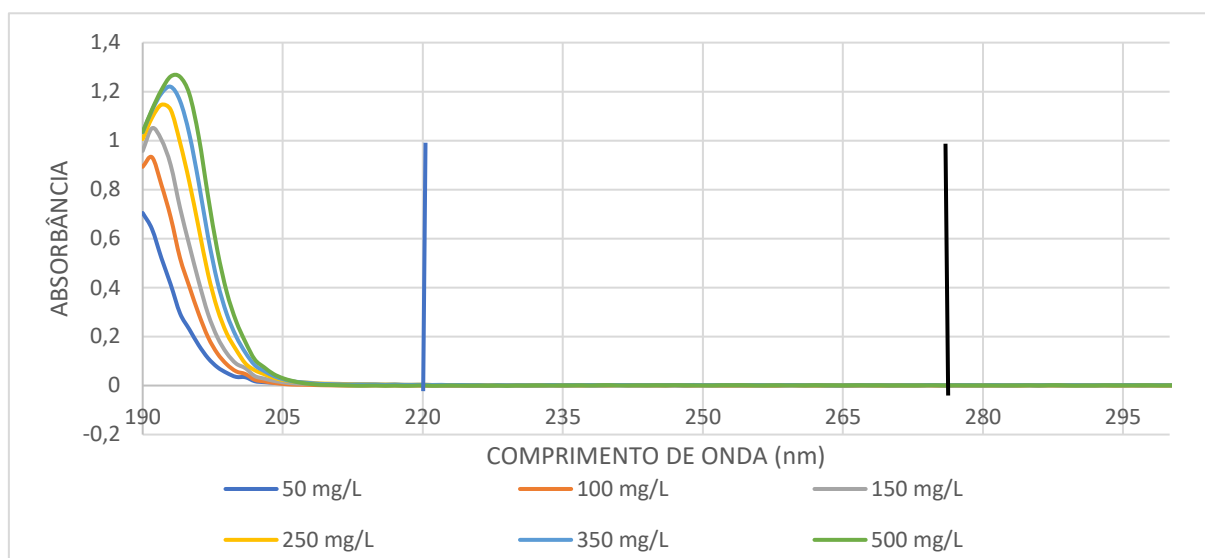
Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Foi possível observar a diferença entre os valores obtidos na correção 1:1 e 1:2 em todas as amostras observadas, contudo a amostra de água residual (AR) apresentou a maior diferença entre os grupos analisados devido a possuir alta absorbância em 275 nm, quando utilizada a equação sugerida pelo método oficial para correção, a mudança na multiplicidade altera o valor consideravelmente, explicando assim os valores observados na Tabela 10 e na Figura 14.

5.3.2.2.1 Avaliação da interferência do cloreto na determinação de nitrato por espectrofotometria UV-Vis

Para fins de avaliação da possível interferência do cloreto na solução amostra sobre a resposta espectrofotométrica, foram adicionadas na amostra concentrações crescentes de cloreto, nas concentrações de 50, 100, 150, 250, 350 e 500 mg/L. Ressalta-se que a concentração de 350 mg/L de cloreto corresponde à condição equivalente à adição de ácido utilizado para prevenir a degradação da amostra (APHA/AWWA/WEF, 2017). Na Figura 16, mostra a sobreposição dos espectros de cloretos, nas concentrações avaliadas, obtidos no espectrofotômetro UV-Vis.

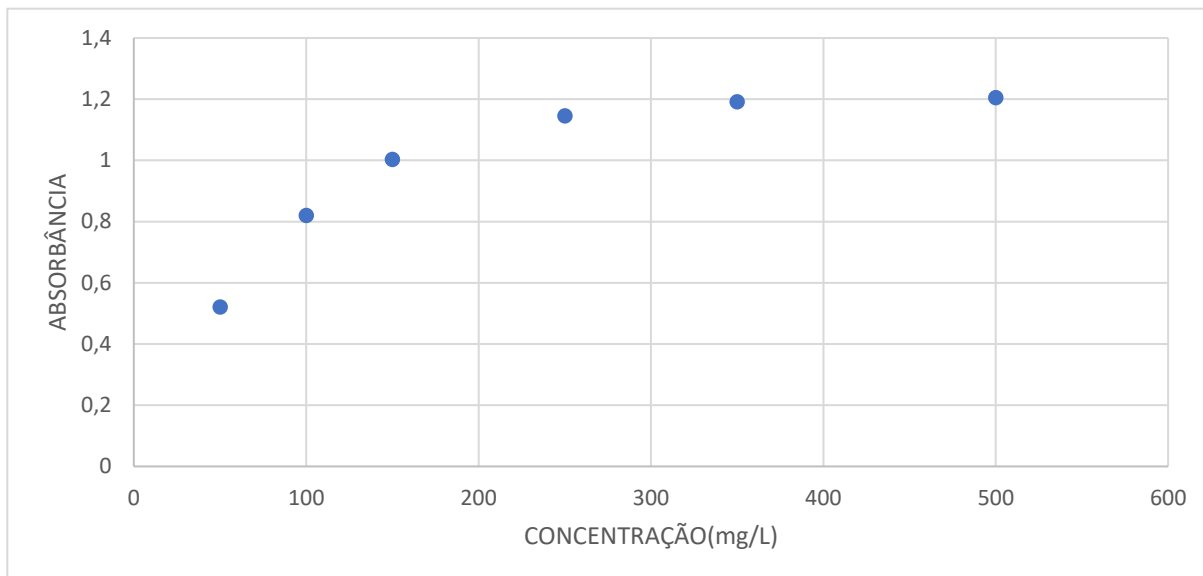
Figura 16 - Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para diferentes concentrações de cloreto (50 – 500 mg/L a partir do sal NaCl) dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 300 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Os resultados indicaram que o cloreto apresenta interferência considerável na região espectral entre 190 e 205 nm, na qual os nitratos apresentam máxima absorvância. Diante disso, observa-se que a presença de cloretos não apresentou interferência nos resultados da metodologia adotada neste estudo, uma vez que, na região de interesse (220 nm), não há absorção significativa de energia eletromagnética pelo cloreto. Além disso, foi possível plotar uma curva de absorvância para o cloreto, evidenciando seu comportamento espectral crescente, conforme apresentado na Figura 17.

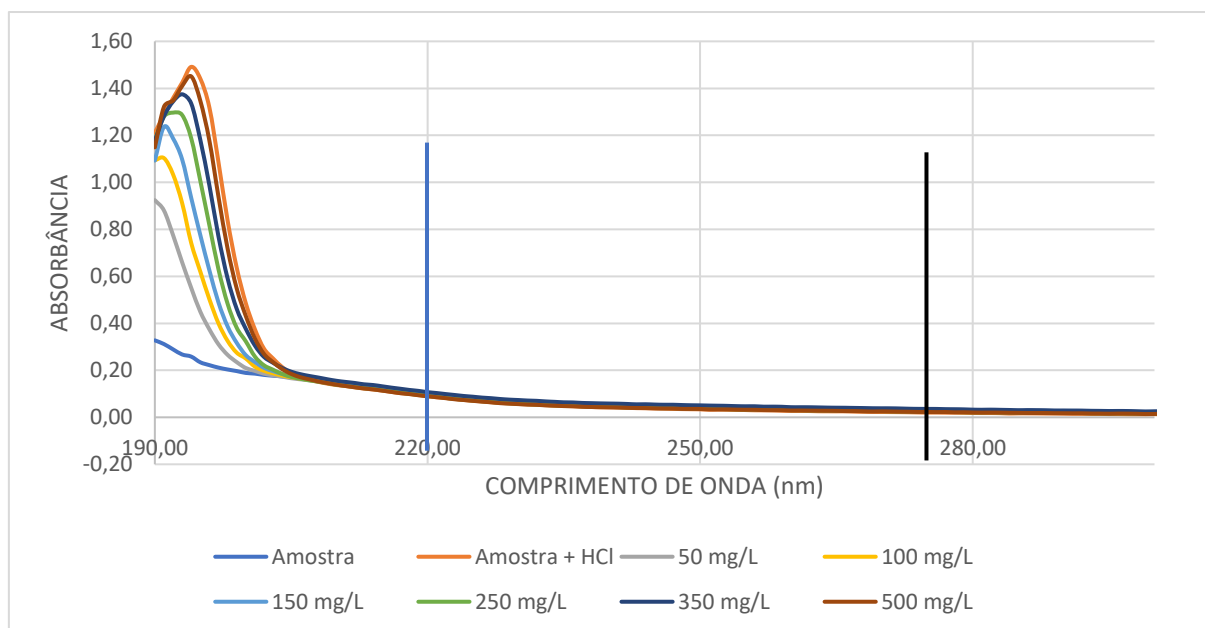
Figura 17 - Avaliação da interferência do cloreto nas concentrações 50 a 500 mg/L a partir do sal NaCl por espectrofotometria UV-Vis



Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

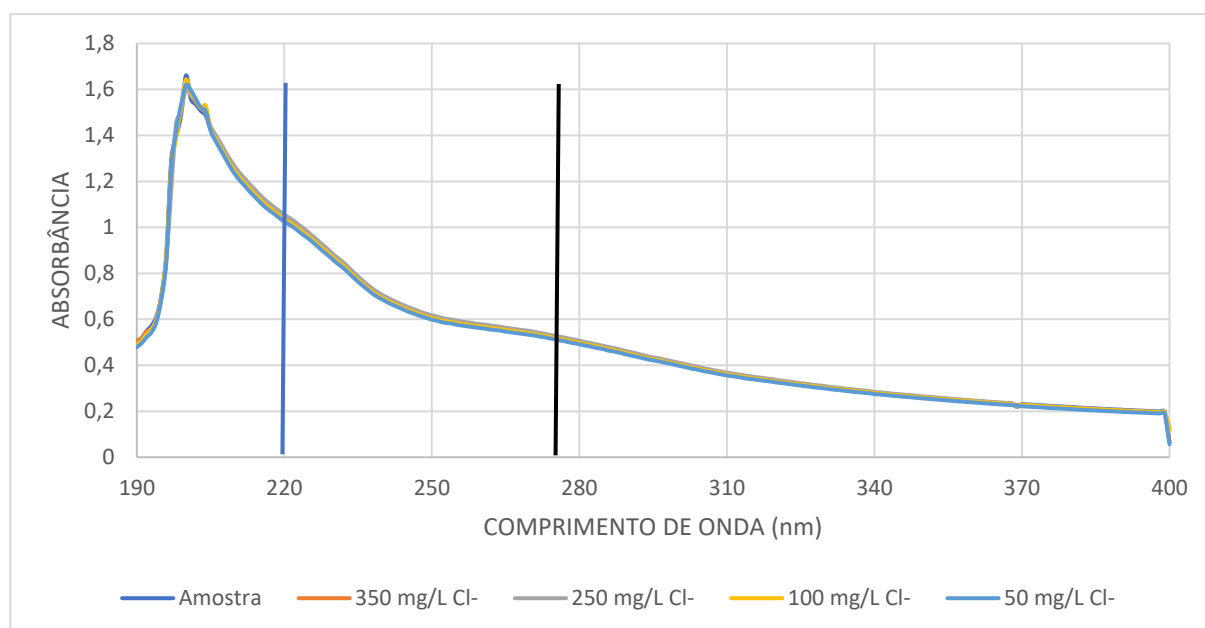
Na da Figura 17, observa-se o aumento da absorbância em função da elevação da concentração de cloreto até o valor de 350 mg/L, ponto a partir do qual observa-se a atenuação dos valores de absorbância, indicando pela lei de Lambert-Beer, possíveis perdas de absorbância por reflexão ou espalhamento do feixe de luz que é ocasionado pela superfície da cubeta ou superfície de moléculas grandes ou partículas presentes no solvente. A partir das avaliações dos padrões de cloretos, foi realizado adição de cloretos em amostra para observar o efeito do cloreto na matriz de amostra, assim, foi aplicado os cloretos em uma curva de calibração em meio de amostra de água abastecimento e amostra de água residual, apresentados nas Figuras 18 e 19 respectivamente.

Figura 18 - Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para diferentes concentrações de cloreto (50 – 500 mg/L a partir do sal NaCl) dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 300 nm em amostras de água de abastecimento. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

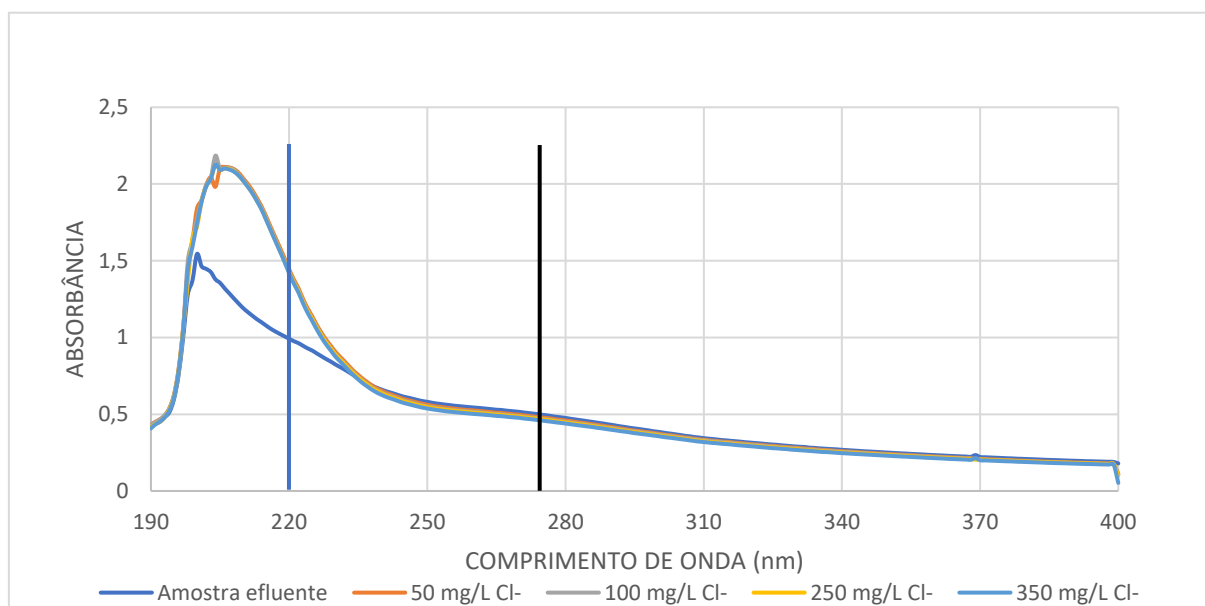
Figura 19 - Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para diferentes concentrações de cloreto (50 – 350 mg/L a partir do sal NaCl) dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm em amostras de água de residual. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Em ambas as amostras, não houve um aumento de absorbância em 220 nm e em 275 nm quando comparado com as diferentes concentrações de cloretos adicionados, indicando que a concentração de cloretos não interferiu na análise de nitrato para essas amostras. Para confirmar que não há a interferência do cloreto na análise de nitrato, selecionou uma concentração próximo ao final da curva de calibração (10 mg/L) e adicionou em todos os pontos avaliados na Figura 19. Diante disso, a Figura 20 apresenta os resultados para esse teste com a adição de nitrato, e não foi observado a diferença de absorbância em 220 nm e 275 nm confirmando que não houve interação dos cloretos com as amostras contendo nitrato.

Figura 20 - Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para diferentes concentrações de cloreto (50 – 350 mg/L a partir do sal NaCl) dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm em amostras de água de residual com adição de padrão de nitrato na concentração de 10 mg/L. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Foi possível interpretar que a adição de cloretos em diferentes concentrações não apresentou mudança no sinal de absorbância em 220 e 275 nm frente as amostras testadas para água de abastecimento e água residual, resultado que corrobora com a metodologia oficial proposta por APHA/AWWA/WEF (2017), onde propõe adição de ácido clorídrico 1 mol/L para remoção de interferentes.

5.3.2.3 Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) é a menor quantidade de analito presente em uma amostra que pode ser detectado, e o limite pode variar em função do tipo de amostra para procedimentos analíticos. Para a validação de um método analítico, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é suficiente fornecer um valor em que a detecção do analito pode ser distinguida do sinal do branco ou ruído. O órgão regulamentador recomenda a utilização de no mínimo 7 replicatas para determinar o limite de detecção. Para o cálculo do limite de detecção instrumental pode ser feito com base na relação de 3 vezes o ruído da linha base ou pela equação 1 (item 4.2.4) (Anvisa, 2017). No entanto, o limite de quantificação (LQ) tem como definição, segundo a ANVISA, a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis. O cálculo do limite de quantificação instrumental pode ser feito considerando como limite a concentração produzida pela relação sinal-ruído superior a 10 vezes ou pela equação 2 (item 4.2.4) (Anvisa, 2017; Skoog et al., 2014).

Conforme recomendado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa, 2017), foram realizadas 10 medições do branco (água ultrapura acidificada com HCl 1 mol/L), para o cálculo do valor do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ). Foram utilizadas as equações 1 e 2. Os resultados são apresentados nas Tabelas 11 e 12 respectivamente.

Tabela 11 - Valores de absorvância obtidos para medidas de 10 brancos analíticos com correção 1:1 por espectrofotômetro UV-Vis

Medida de 10 brancos		Correção
Abs 220nm	Abs 275nm	1:1
-0,004	-0,0003	-0,0037
-0,0041	-0,0005	-0,0036
-0,0038	0,0001	-0,0039
-0,0033	0,0001	-0,0034
-0,0036	-0,0002	-0,0034
-0,0042	-0,0002	-0,0040
-0,004	-0,0003	-0,0037
-0,0035	-0,0003	-0,0032
-0,0046	-0,0004	-0,0042
-0,0039	-0,0003	-0,0036

Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Tabela 12 - Valores de absorvância obtidos para medidas de 10 brancos analíticos com correção 1:2 por espectrofotômetro UV-Vis

Medida de 10 brancos		Correção
Abs 220nm	Abs 275nm*2	1:2
-0,004	-0,0006	-0,0034
-0,0041	-0,001	-0,0031
-0,0038	0,0002	-0,0040
-0,0033	0,0002	-0,0035
-0,0036	-0,0004	-0,0032
-0,0042	-0,0004	-0,0038
-0,004	-0,0006	-0,0034
-0,0035	-0,0006	-0,0029
-0,0046	-0,0008	-0,0038
-0,0039	-0,0006	-0,0033

Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Como observado nas Tabelas 12 e 13, os valores para o limite de detecção para a correção 1:1 foi de 0,016 mg/L enquanto para a correção 1:2 foi de 0,018 mg/L. Para o limite de quantificação, para a correção 1:1 tem-se 0,054 mg/L enquanto a correção de 1:2 foi de 0,062 mg/L como mostrado na Tabela 13.

Tabela 13 - Comparação entre os limites de detecção e de quantificação para espectrofotômetro UV-Vis

Correção	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
1:1	0,0163	0,0544
1:2	0,0185	0,0618

Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Quando comparado com a legislação vigente estabelecido pelo CONAMA cujo valor máximo permitido para nitrato em águas de abastecimento e subterrânea é de 45 mg/L, os valores do limite de detecção e limite de quantificação obtidos neste trabalho estão de acordo para análise de nitrato em águas.

5.3.2.4 Exatidão

A exatidão de um método analítico é a proximidade dos resultados obtidos pelo método proposto em relação a um valor verdadeiro. Existem várias metodologias para determinar a exatidão de um método, pode ser por padrões de referência, método de adição de padrão e comparação entre métodos (como metodologias farmacopeicas ou de outros métodos validados). Para calcular a exatidão, utiliza-se os cálculos de porcentagem de recuperação da quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre médias e o valor verdadeiro aceito, acrescida dos intervalos de confiança observados na Tabela 14 (Anvisa, 2017).

Tabela 14 - Valores aceitáveis para avaliação da exatidão para método por adição e recuperação

Concentração do analito (%)	Unidade	Recuperação (%)
100	100%	98 -102
10	10%	98 – 102
1	1%	97 – 103
0,1	0,1%	95 – 105
0,01	100 ppm	90 – 107
0,001	10 ppm	80 – 110
0,0001	1 ppm	80 – 110
0,00001	100 ppb	80 – 110
0,000001	10 ppb	60 – 115
0,0000001	1 ppb	40 – 120

Fonte: Brasil, 2025.

A exatidão do método deve ser determinada após a avaliação da linearidade, do intervalo linear e da especificidade do mesmo, sendo verificada a partir de, no mínimo, 9 (nove) determinações contemplando o intervalo linear do procedimento, ou seja, 3 (três) concentrações, baixa, média e alta, com 3 (três) réplicas cada. A exatidão é expressa pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica correspondente (Anvisa, 2017).

Para avaliação da exatidão, realizou-se a adição e recuperação das concentrações de nitratos nas amostras, em três níveis de concentração correspondendo a 2,0; 6,0 e 10,0 mg/L em triplicatas independentes (n=9) para água residual observados nas Tabelas 15 e 16. Considerando que diferentes locais de amostragem podem apresentar variações na concentração de matéria orgânica, os

testes de recuperação foram realizados em águas de abastecimento e residual. Todos os cálculos de recuperação foram realizados através da equação 3 (item 4.2.4).

Tabela 15 - Resultados obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em amostras de água residual ARP 1:1 por espectrofotômetro UV-Vis

Amostra	Média ± Desvio padrão (mg/L)	Desvio padrão relativo	Recuperação (%)
ARP	13,734 ± 0,048	0,350%	-
ARP + 2,0 mg/L	15,789 ± 0,533	3,380%	103%
ARP + 6,0 mg/L	19,749 ± 0,134	0,680%	100%
ARP + 10,0 mg/L	23,278 ± 0,151	0,094%	95%

Legenda: ARP: água residual Canal Pepino; Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Tabela 16 - Resultados obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em amostras de água residual ARP 1:2 por espectrofotômetro UV-Vis

Amostra	Média ± Desvio padrão (mg/L)	Desvio padrão relativo	Recuperação (%)
ARP	0,674 ± 0,280	2,210%	-
ARP + 2,0 mg/L	2,539 ± 0,043	1,710%	93%
ARP + 6,0 mg/L	6,968 ± 0,040	0,570%	88%
ARP + 10,0 mg/L	10,99 ± 0,151	1,380%	93%

Legenda: ARP: água residual Canal Pepino; Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Realizou-se a exatidão para águas residuais e de abastecimento, assim, foi feito o mesmo teste para amostra coletada em um segundo ponto de água residual com o mesmo procedimento descrito anteriormente, adicionando em três níveis de concentração de nitrato sendo eles: 0,5; 2,0; 4,0 mg/L. Os resultados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Valores obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em amostras de água residual ARS 1:1 por espectrofotômetro UV-Vis

Amostra	Média ± Desvio padrão (mg/L)	Desvio padrão relativo	Recuperação (%)
ARS	4,583 ± 0,020	0,02%	-
ARS + 0,5 mg/L	5,096 ± 0,040	0,76%	101%
ARS + 2,0 mg/L	6,515 ± 0,001	0,02%	97%
ARS + 4,0 mg/L	8,279 ± 0,060	0,02%	92%

Legenda: ARS: água residual São Gonçalo; Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Com os resultados para os pontos de coleta ARP e ARS foi possível afirmar que para a faixa determinada pelo INMETRO de 80 – 110% todas as amostras apresentaram exatidão adequada, exceto para uma adição do ponto de coleta do ARS para a correção 1:2, por este motivo não foi apresentado a Tabela referente a esta correção. Foi importante observar que para a correção 1:2 para a amostra do ARS obtiveram valores de absorbância incoerentes, com resultados menores que o limite de detecção possivelmente devido ao questionamento já citado anteriormente apresentado por Souto e colaboradores (2006) que no Brasil a qualidade da água muda consideravelmente em cada estado e localidade do país, assim, tendo diferentes concentrações de matéria orgânica presente na matriz de amostra, podendo nesta mesma metodologia realizar correções em 275 nm com uma subtração diferente de duas vezes, podendo variar de uma vez até 2,5 vezes, dependendo da região do Brasil e sua qualidade de água. Uma vez que cada ponto de coleta tem uma concentração de matéria orgânica diferente, há a necessidade de ter uma avaliação para cada ponto de coleta qual seria o valor de correção adequado. Uma alternativa para avaliar a exatidão seria utilizado técnicas comparativas como será utilizado neste trabalho. Para a amostra controle (água ultrapura) e amostra de água de abastecimento, realizou o teste de recuperação adicionando em três níveis de concentração de nitrato sendo eles: 2,0; 6,0; 10,0 mg/L. Os resultados são apresentados nas Tabelas 18, 19, 20 e 21.

Tabela 18 - Valores obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em amostras controle (água ultrapura) 1:1 por espectrofotômetro UV-Vis

Amostra	Média ± Desvio padrão (mg/L)	Desvio padrão relativo	Recuperação (%)
UP	0	-	-
UP + 2,0 mg/L	1,96 ± 0,04	1,95%	98%
UP + 6,0 mg/L	6,10 ± 0,06	1,04%	101%
UP + 10,0 mg/L	10,0 ± 0,04	0,41%	100%

Legenda: UP: água ultrapura; Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Tabela 19 - Valores obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em amostras controle (água ultrapura) 1:2 por espectrofotômetro UV-Vis

Amostra	Média ± Desvio padrão (mg/L)	Desvio padrão relativo	Recuperação (%)
UP	0	-	-
UP + 2,0 mg/L	1,98 ± 0,04	1,95%	98%
UP + 6,0 mg/L	6,07 ± 0,06	1,04%	101%
UP + 10,0 mg/L	10,0 ± 0,04	0,41%	100%

Legenda: UP: água ultrapura; Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Tabela 20 - Valores obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em amostras da rede de abastecimento 1:1 por espectrofotômetro UV-Vis

Amostra	Média ± Desvio padrão (mg/L)	Desvio padrão relativo	Recuperação (%)
AA	2,29 ± 0,005	-	-
AA + 2,0 mg/L	4,30 ± 0,090	2,21%	100%
AA + 6,0 mg/L	8,18 ± 0,180	2,29%	98%
AA + 10,0 mg/L	11,7 ± 0,160	1,41%	95%

Legenda: AA: água de abastecimento; Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Tabela 21 - Valores obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em amostras da rede de abastecimento 1:2 por espectrofotômetro UV-Vis

Amostra	Média ± Desvio padrão (mg/L)	Desvio padrão relativo	Recuperação (%)
AA	1,71 ± 0,002	-	-
AA + 2,0 mg/L	3,66 ± 0,08	2,20%	98%
AA + 6,0 mg/L	7,56 ± 0,17	2,32%	98%
AA + 10,0 mg/L	11,1 ± 0,17	1,54%	94%

Legenda: AA: água de abastecimento; Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Diante os resultados obtidos para exatidão para as amostras de água da rede de abastecimento (AA) e para amostras controle (água ultrapura), foi observado valores em 275 nm baixos, mostrando que a correção de 1 ou 2 vezes não ter diferença entre si, além da adição de analito alterar a absorbância somente em 220 nm, devido a falta de materiais de referência certificados (CRM) para matéria orgânica para averiguar em 275 nm. Assim, todos os valores são aceitáveis para o método devido a recuperação está dentro da faixa estabelecida pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) de 80 a 110% (Inmetro, 2020).

5.3.2.5 Precisão

A precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra. Esta é considerada em três níveis:

- Repetibilidade (precisão intracorrída)
- Precisão intermediária (precisão intercorrídas)
- Reprodutibilidade (precisão interlaboratorial)

A precisão de um método analítico pode ser expressa como o desvio padrão ou desvio padrão relativo (coeficiente de variação) de uma série de medidas. O desvio padrão relativo (DPR) é expresso pela mesma fórmula do Inmetro.

O valor máximo aceitável deve ser definido de acordo com a metodologia empregada, a concentração do analito na amostra, o tipo de matriz e a finalidade do método, não se admitindo valores superiores a 5% (Inmetro, 2020). Foi possível utilizar a equação 4 (item 4.2.4) para determinar o desvio padrão relativo. Diante disso, realizaram-se os experimentos obtendo os resultados das Tabelas 16 a 23. Em todas as amostras, o desvio padrão relativo (DPR) foi inferior a 5%, indicando que o método apresenta boa precisão para determinação de nitrato em amostras de água.

Conforme o supracitado, o desempenho analítico realizado para o espectrofotômetro UV-Vis obteve bons resultados para aplicação da metodologia oficial apresentada por APHA/AWWA/WEF (2017), evidenciando possíveis erros provenientes da análise em 275 nm referente a matéria orgânica. Diante disso, utilizar uma outra técnica comparativa é uma alternativa para observar a confiabilidade destes resultados obtidos por espectrofotometria UV-Vis. Dentre as técnicas disponíveis, o eletrodo de íon seletivo é apresentado como uma alternativa viável, devido a sua seletividade e menor suscetibilidade a interferentes. Contudo, para aplicabilidade desta técnica, é necessário avaliar o desempenho analítico, visto que ela é essencial para garantir a confiabilidade dos resultados, identificando possíveis problemas na metodologia e adaptações na metodologia oficial proposta por APHA/AWWA/WEF (2017).

5.4 Eletrodo Íon Seletivo (ISE)

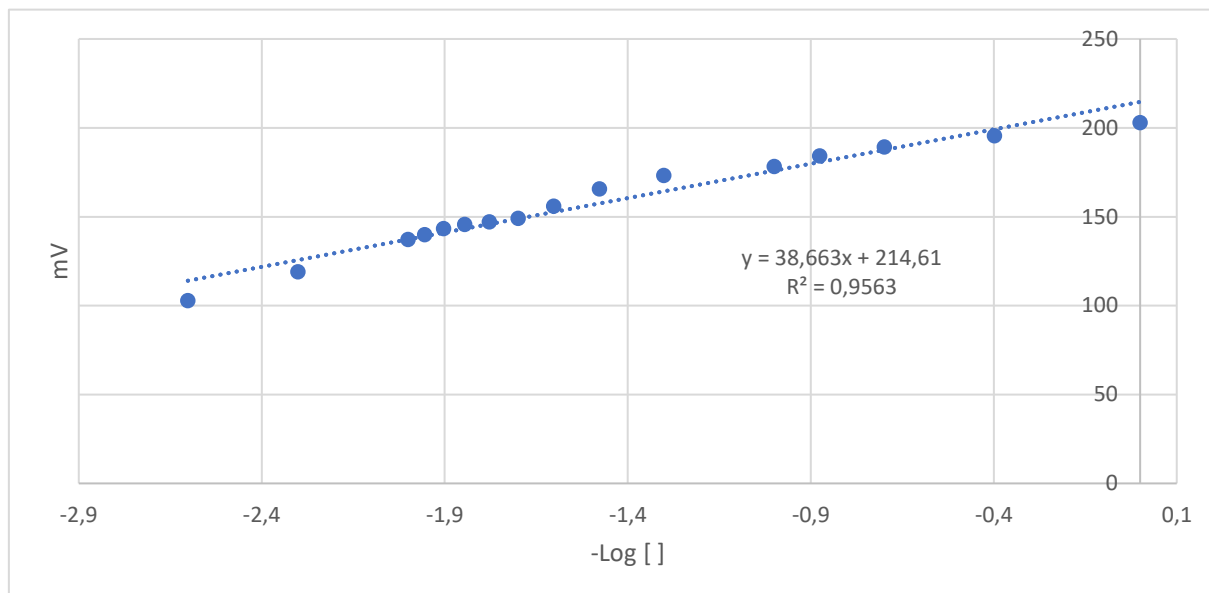
5.4.1 Desempenho analítico – Eletrodo Íon Seletivo

5.4.1.1 Linearidade

Para avaliar a faixa linear no eletrodo íon seletivo (ISE), realizou-se uma curva de calibração nas concentrações 1,00 a 400,0 mg/L de nitrato, foi realizada esta escolha de faixa para averiguar a possibilidade de uma ampla faixa para quantificação

de nitratos em amostra de água, assim, para verificar a linearidade, realizou-se o teste de resíduo para as curvas propostas e a homoscedasticidade através do teste de Brown-Forsythe. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 21.

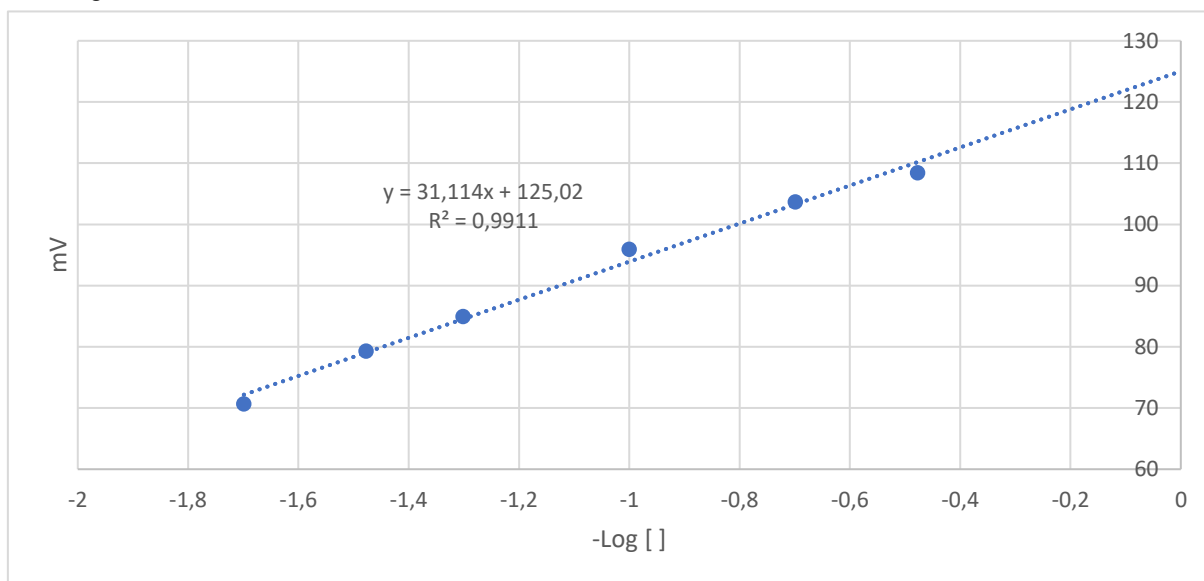
Figura 21 - Curva de calibração obtida por eletrodo íon seletivo para nitrato nas concentrações de 1 a 400 mg/L



Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

A curva de calibração apresentou resíduos (Apêndice C) com tendência, mostrando falta de ajuste para este modelo de regressão, assim, segundo o método padronizado por APHA recomenda-se a faixa linear de trabalho de 1 a 50 mg/L de nitrato para análises de água. Diante desta recomendação foi realizada uma curva de 2,5 a 20 mg/L de nitrato, cujo teste de resíduo (Apêndice D) apresentou dispersão e o teste de Brown-Forsythe com um nível de confiança de 99% obtendo um $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ ($9,4 < 11,2$), definindo assim está como a faixa linear (Figura 22) para ser utilizada no eletrodo íon seletivo durante este trabalho.

Figura 22 - Curva de calibração obtida por eletrodo íon seletivo para nitrato nas concentrações de 2,5 a 20 mg/L



Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

5.4.1.2 Limite de detecção e limite de quantificação

Seguindo o citado na seção 5.3.2.3, realizou-se a medida de 10 brancos (água ultrapura e ajuste de força iônica) para avaliar os limites de detecção e quantificação para o eletrodo íon seletivo, relatados na Tabela 22.

Tabela 22 - Resultados obtidos em milivolts para medidas de 10 brancos analíticos para eletrodo íon seletivo

Medida de 10 brancos (mV)
136,0000
141,9000
136,1000
145,0000
147,1000
147,6000
146,3000
145,4000
149,9000
149,5000

Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Os limites de detecção e quantificação para o eletrodo íon seletivo apresentados na Tabela 23 foram calculados através das equações 1 e 2 (item 4.2.4).

Tabela 23 - Comparação entre os limites de detecção e de quantificação eletrodo íon seletivo

LD (mg/L)	LQ (mg/L)
0,35	1,18

Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Quando comparado com trabalhos na literatura com análises de nitrato em águas por sensores eletromagnéticos (LD = 1 mg/L), eletrodo fabricado para nitrato (LD = 0,022 mg/L), este trabalho apresenta valores para LD e LQ semelhante aos sensores eletromagnéticos, e maior que os eletrodos fabricado, contudo, os eletrodos fabricados apresentam menor tempo de vida, necessitando fabricação frequente. Para a legislação estabelecida pelo CONAMA, os limites de detecção e quantificação estão de acordo para analisar nitrato em águas. (Alahi et al., 2017; Alahi et al., 2018; LE GOFF, 2002).

5.4.1.3 Exatidão e Precisão

Para avaliação da exatidão do método, realizou-se a adição e recuperação do nitrato nas amostras de água residual, escolhida por possivelmente apresentar a maior concentração de interferentes em comparação com as demais. Foram testados três níveis de concentração correspondendo a 9,0; 25,0 e 45,0 mg/L, em triplicatas independentes (n=9). Resultados observados na Tabela 24. Para todos os cálculos de recuperação foi utilizado a equação 3 (item 4.2.4).

Tabela 24 - Resultados obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em amostras de água residual por eletrodo íon seletivo

Amostra	Média ± Desvio padrão (mg/L)	Desvio padrão relativo	Recuperação (%)
ARP	1,55 ± 0,007	0,004%	-
ARP + 9,0 mg/L	9,39 ± 0,77	0,094%	87%
ARP + 25,0 mg/L	25,5 ± 0,33	0,020%	95%
ARP + 45,0 mg/L	46,75 ± 0,15	0,012%	100%

Legenda: ARP: água residual Canal Pepino; Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Os resultados de recuperação obtidos foram de 87 e 100%, atendendo aos critérios estabelecidos pelo Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO)¹⁸, que recomenda, para essa faixa de concentração do analito, valores aceitáveis de recuperação entre 80 a 110%, indicando que o método apresenta boa exatidão para a determinação de nitrato. A precisão, também foi avaliada conforme os critérios do INMETRO (2020), com base no desvio padrão relativo (DPR) e com limite máximo de 5%. Os resultados mostraram que o método atende aos critérios, apresentando boa precisão.

Como grupo controle, foram realizadas adições e recuperações em água ultrapura (sem efeito de matriz) com e sem ajuste de força iônica com a finalidade de avaliar a influência desse parâmetro na exatidão. Assim a Tabela 25 mostra os valores encontrados para a recuperação.

Tabela 25 - Resultados obtidos do ensaio de recuperação para nitrato em grupo controle (água ultrapura) por eletrodo íon seletivo

Amostra	Média ± Desvio padrão (mg/L)	Desvio padrão relativo	Recuperação (%)
UP	3,26 ± 0,03	2,0%	-
UP + 9,0 mg/L	11,5 ± 0,06	1,0%	92%
UP + 12,0 mg/L	14,9 ± 0,20	3,0%	97%
UP + 16 mg/L	19,0 ± 0,30	3,0%	98%

Legenda: UP: água ultrapura; Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Os valores obtidos das recuperações foram de 92 a 98%, indicando que o ajuste de força iônica não influencia na análise de nitrato por eletrodo íon seletivo.

5.5 Resultados obtidos para o contaminante nitrato em análises de águas da rede de abastecimento, subterrânea e residual durante o período de 4 semanas

Para os testes de análises foi observado em dias quentes uma diferença na estabilização e nos valores em mV modificando em curtos períodos de tempo, segundo o fabricante, a faixa de temperatura adequada para analisar as amostras com nitrato no equipamento deve ser entre 20 e 30 °C. Diante disso, foram realizados testes dentro da temperatura estipulada pelo fabricante, e testes com altas temperaturas. A Tabela 26 apresenta os resultados de coletas realizadas concomitantemente nos pontos de coleta: 1 – poço artesiano (ASC) localizado em uma residência no centro da cidade de Pelotas -RS; 2 – água proveniente do São Gonçalo (ARS);

Tabela 26 - Resultados obtidos por eletrodo íon seletivo para concentração de nitratos nos pontos de coleta ASC e ARS comparando a temperatura indicada pelo fabricante (20 a 30 °C) e temperaturas altas (33 °C) (n=3)

Amostra	Média ± Desvio padrão (mg/L)		Desvio padrão relativo	
	20 a 30 °C	33 °C	20 a 30 °C	33 °C
ASC	46,5 ± 1,29	38,5 ± 0,28	4,8%	1,4%
ARS	4,10 ± 0,01	2,42 ± 0,02	0,4%	1,8%

Legenda: ARS: água residual São Gonçalo; ASC: água subterrânea bairro centro; *Não foi possível realizar a análise. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Foi possível observar que para a amostra ASC a diferença entre a faixa de temperatura recomendada pelo fabricante e a faixa de alta temperatura foi equivalente a 17%. Para a amostra ARS a discrepância dos valores se aproxima dos 40%. Foi importante observar esses resultados, uma vez que, apresentam valores distintos, podendo ocasionar erros na exatidão do método. Além disso, altas temperaturas

podem degradar a membrana do eletrodo íon seletivo, visto que é constituída de um polímero termossensível.

Para as análises de nitrato nas águas da rede de abastecimento, subterrânea e residual, realizou-se a coleta nos pontos selecionados conforme o fluxograma na Figura 7 (item 4.2.1), e as localidades segundo a Tabela 4. Os resultados foram divididos por semanas de 1 a 4, conforme a Tabela 27.

Tabela 27 - Semanas de coletas das amostras para posterior análise

Semana	Período	Pluviometria
1	11 a 14/03/25	80 mm
2	17 a 21/03/25	0 mm
3	24 a 28/03/25	0 mm
4	07 a 11/04/25	60 mm

Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Em todas as semanas seguiu a rotina citada no item 4.2.1 durante as coletas, diante disso, as amostras foram preparadas com solução tampão ISA para análise por Eletrodo Íon-Seletivo (ISE) e com HCl 1 mol/L para análise por espectrofotometria na região do UV-Vis (comprimentos de onda: 220 e 275 nm). Todas as análises foram realizadas em até 24 horas após a coleta. Além disso, a fim de avaliar as absorbâncias de nitratos nas amostras, realizou-se uma sobreposição de espectros no *software UV-PROFESSIONAL* para cada coleta de amostras em todas as semanas.

5.5.1 Coleta da Semana 1

Amostras foram coletadas em nove pontos distintos, distribuídos entre o Canal do Pepino (3 pontos), poços artesianos (3 pontos) e pontos de abastecimento público (3 pontos), nos dias 11, 12 e 13 de março de 2025. Durante o período de amostragem, registrou-se um acumulado pluviométrico de aproximadamente 80 mm (Instituto

Nacional de Meteorologia, 2025), o que pode ter contribuído para a diluição de possíveis interferentes, especialmente nas amostras de água residual. Os resultados obtidos encontram-se apresentados nas Tabelas 28, 29 e 30.

Tabela 28 - Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 1 de água residual e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{\text{tab}} = 9,92$

Amostra	UV-Vis mg/L	ISE mg/L	t_{calc}
ARP1	$1,015 \pm 0,01$	$3,32 \pm 0,03$	133,08
ARP2	$2,439 \pm 0,01$	$4,30 \pm 0,11$	22,30
ARP3	$1,542 \pm 0,03$	$3,98 \pm 0,01$	422,27

Legenda: ARP: água residual Canal Pepino; Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Tabela 29 - Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 1 de águas subterrâneas e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{\text{tab}} = 9,92$

Amostra	UV-Vis mg/L	ISE mg/L	t_{calc}
ASC	$35,10 \pm 0,12$	$47,98 \pm 0,23$	96,99
ASDP	$10,67 \pm 0,07$	$13,43 \pm 0,03$	159,3
ASL	$4,530 \pm 0,02$	$6,150 \pm 0,07$	40,08

Legenda: ASC: água subterrânea bairro centro; ASDP: água subterrânea do 9º distrito de Pelotas; ASL: água subterrânea bairro Laranjal. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Tabela 30 - Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 1 de água de abastecimento e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{\text{tab}} = 9,92$

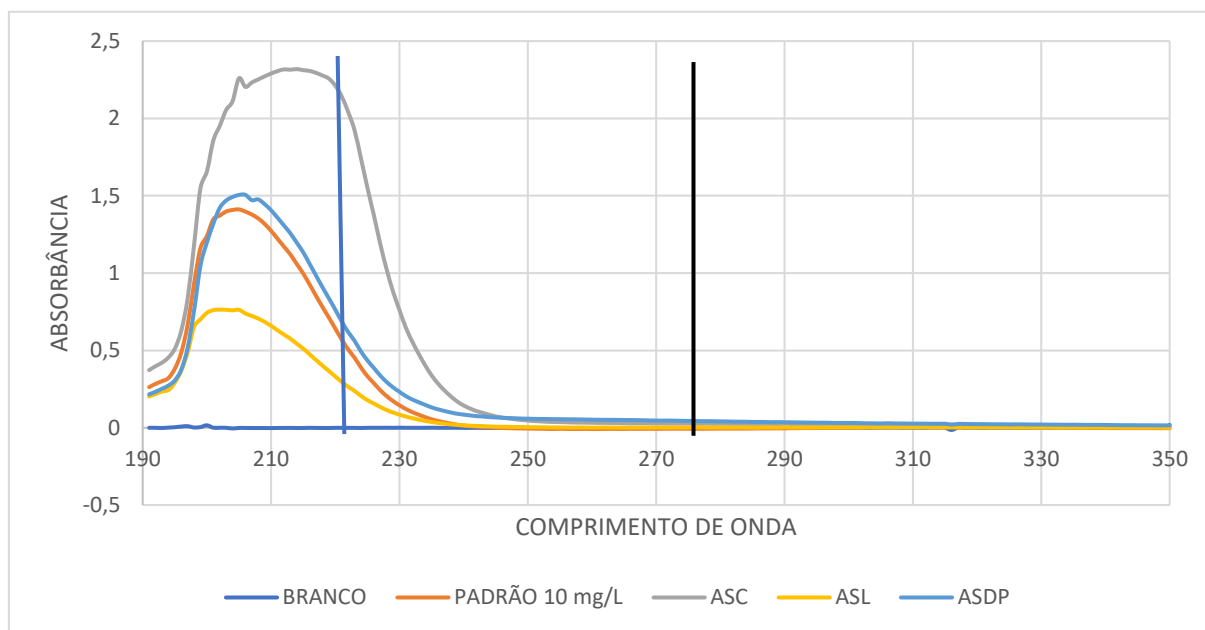
Amostra	UV-Vis mg/L	ISE mg/L	t_{calc}
AAC	$0,881 \pm 0,02$	$3,33 \pm 0,02$	212,0
AAFA	$0,839 \pm 0,01$	$3,33 \pm 0,07$	61,64
AAFR	$0,822 \pm 0,01$	$3,35 \pm 0,01$	437,8

Legenda: AAC: água rede de abastecimento bairro Centro; AAFA: água da rede de abastecimento bairro Fátima; AAFR: água da rede de abastecimento bairro Fragata. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Para comparar os resultados obtidos pelos dois métodos analíticos, espectrofotometria na região UV-Vis e o eletrodo íon seletivo, foram aplicados teste t de Student, com nível de confiança de 99%. Em todas as amostras, os valores de t_{calc} foram superiores que o t_{tab} , indicando que há diferença estatisticamente significativa entre métodos. Isso demonstra que valores de concentração de nitrato obtidos por espectrofotometria UV-Vis não são concordantes com os valores obtidos para nitrato por eletrodo íon seletivo. No intuito de compreender, tais divergências, foi analisado

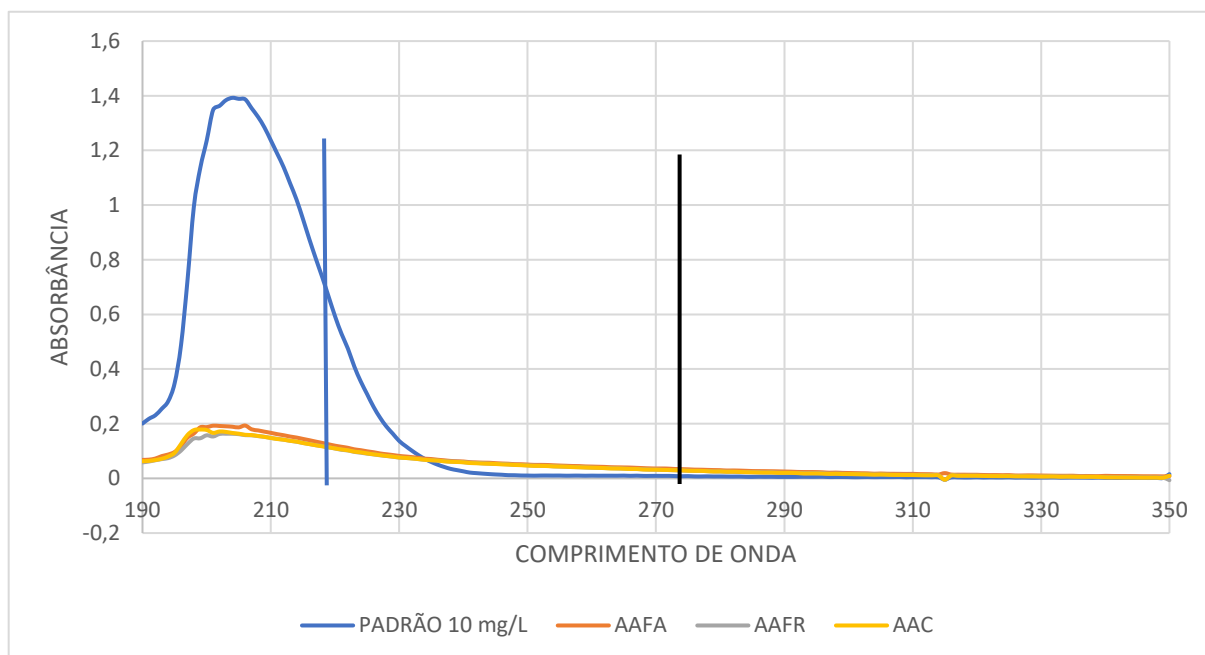
o perfil espectral do nitrato nos diferentes tipos de amostras conforme apresentado nas Figuras 23, 24 e 25

Figura 23 - Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas subterrâneas na semana 1 em comparação com um padrão de nitrato com concentração de 10 mg/L dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 350 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)



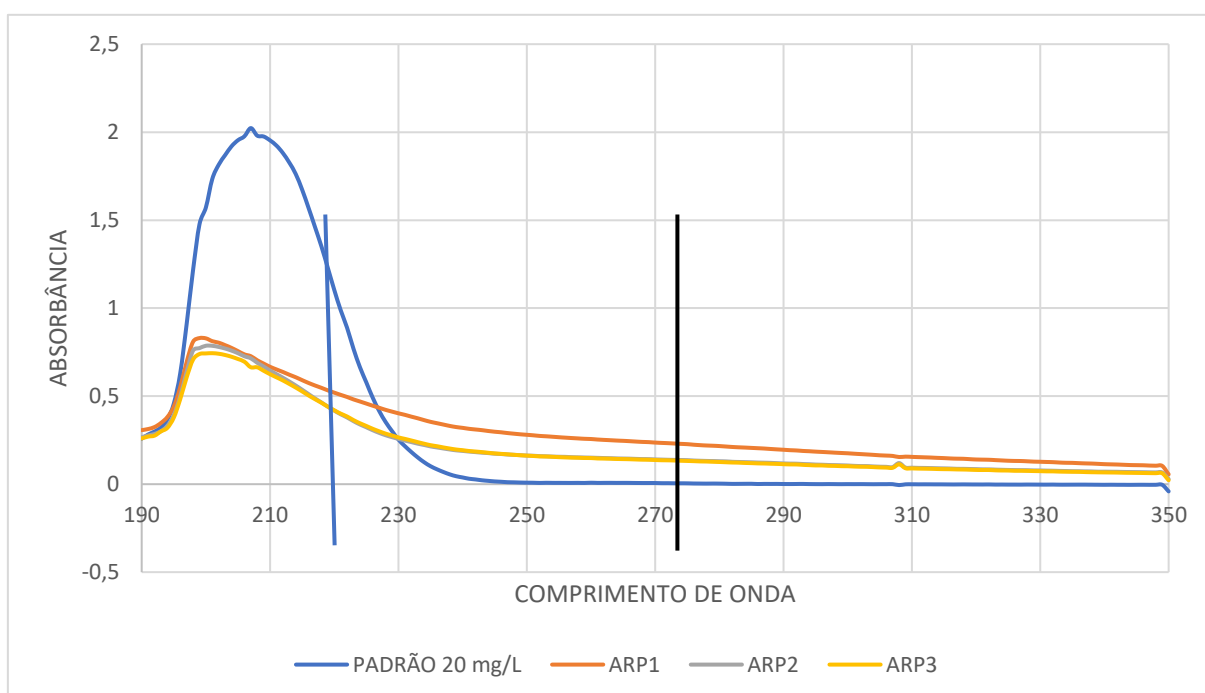
Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Figura 24 - Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas da rede de abastecimento na semana 1 em comparação com um padrão de nitrato com concentração de 10 mg/L dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 350 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Figura 25. Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas residuais na semana 1 em comparação com um padrão de nitrato com concentração de 20 mg/L dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 350 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Diante a sobreposição espectral realizada nas Figuras 23, 24 e 25, foi possível estabelecer um padrão de perfil espectrofotométrico qualitativo para o contaminante nitrato para cada tipo de matriz hídrica analisada, águas residuais, de abastecimento e subterrâneas (poços artesianos). Nas amostras de água residual, observou-se um aumento significativo da linha base, o que permite considerar este perfil espectrofotométrico característico das águas residuais. De acordo com Silva e colaboradores (2024), compostos orgânicos apresentam absorção entre 220 e 280 nm, sendo os compostos aromáticos particularmente ativos em 254 nm. Esses resultados corroboram o aumento da linha base registrado nas águas residuais, podendo ser considerados marcadores do perfil espectrofotométrico dessa matriz, sugerindo a presença de alta concentração de matéria orgânica. Essa evidência é enfatizada pelos resultados das análises físico-químicas, que mostraram altas concentrações de sólidos totais, coliformes, cloretos e condutividade elétrica, além de baixa concentração de oxigênio dissolvido, sendo todos indicativos de presença de matéria orgânica e da má qualidade da água.

Para as amostras de água subterrânea (Figura 23), o perfil espectrofotométrico apresenta valores de absorbância próximos de zero em 275 nm, enquanto em 220 nm foi identificado um pico simétrico de maior intensidade, indicando presença de nitrato em alta concentração em meio com baixa carga orgânica. Por sua vez, as amostras de água da rede de abastecimento apresentam baixos valores de absorbância em 220 e em 275 nm, sugerindo elevada qualidade e baixa interferência espectral nas análises.

Conforme comparação de espectros, foi possível estabelecer um padrão qualitativo do perfil espectrofotométrico qualitativo do nitrato para cada tipo de matriz hídrica analisada: águas residuais, de abastecimento e subterrâneas (poços artesianos). Foi possível observar na Figura 25 de água residual absorbância elevada em 275 nm, evidenciando a presença de alta carga orgânica na amostra, possibilitando ter essa como uma marca do perfil espectrofotométrico das águas residuais.

Durante o período de análises, as águas subterrâneas de poços artesianos, apresentaram concentrações elevadas de nitrato, com valores superiores ao limite estabelecido pela Portaria GM/MS nº 888/2021, que estabelece o valor máximo de 45 mg/L para águas de consumo humano. Para as amostras identificadas como ASC,

por exemplo, foram obtidos valores para nitrato de 35,10 mg/L por espectrofotometria UV-Vis e 47,98 mg/L por eletrodo íon seletivo (ISE), evidenciando variações entre as metodologias utilizadas e a superação do limite legal na análise por ISE.

Adicionalmente, observou-se, que amostras oriundas de regiões com maior densidade populacional apresentaram concentrações mais elevadas de nitrato, quando comparadas às demais amostras do mesmo grupo, sugerindo influência direta de fatores antrópicos sobre a qualidade da água subterrânea.

De acordo com Biguelini e colaboradores (2012), as águas subterrâneas são mais suscetíveis à contaminação em comparação às águas de abastecimento, devido à infiltração de substâncias provenientes de fontes como aterros sanitários, cemitérios, atividades agrícolas e lançamento de esgoto doméstico, que favorecem a lixiviação de contaminantes para os aquíferos freáticos.

A concentração de nitrato nas águas subterrâneas depende fortemente da localização do poço de captação. Em regiões urbanizadas, próximas a fontes de contaminação como as mencionadas, observam-se concentrações significativamente mais elevadas de nitrato. Isso foi observado nas amostras “ASC”, localizadas em área urbana, que apresentaram maiores concentrações de nitrato em comparação aos demais pontos amostrados. Amostras de poços artesianos e cursos d’água em áreas agrícolas apresentaram os maiores teores de nitrato, com valores entre 6,15 e 80,8 mg/L. Em um ponto, os valores ultrapassaram o limite permitido para água potável, configurando risco potencial à saúde humana, especialmente para populações que utilizam diretamente essas fontes sem tratamento.

A contaminação observada nessa região possui caráter socioambiental, pois regiões com maior densidade populacional geram maior quantidade de resíduos sólidos e esgoto, contribuindo para a contaminação do solo. A presença de fontes poluidoras, como áreas de despejo de esgoto, cemitérios com enterramentos no solo e lixões a céu aberto, resulta na lixiviação do nitrato para o solo e os lençóis freáticos, conforme evidenciado nos resultados das amostras dos poços artesianos. Estudos similares realizados em zonas urbanas do Brasil apontam o mesmo padrão de contaminação, reforçando a necessidade de conscientização e melhorias no saneamento básico.

5.5.2 Coleta da Semana 2

As amostras referentes à segunda semana de coleta foram obtidas nos dias 17, 18 e 19 de março de 2025. Foram analisados quatro pontos de poços artesianos, além de pontos adicionais localizados na região de Monte Bonito, estes últimos utilizados como teste comparativo. Também foram coletadas amostras de três pontos da rede de abastecimento.

Durante esse período, não houve registro de precipitação pluviométrica, o que pode ter favorecido a concentração do contaminante em estudo, dada a ausência de diluição natural. As amostras de água residual não foram coletadas nesta etapa, em virtude da indisponibilidade de insumos necessários para a amostragem. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 31 e 32.

Tabela 31 - Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 2 de água subterrânea e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{tab} = 9,92$

Amostra	UV-Vis mg/L	ISE mg/L	t_{calc}
ASC	$53,90 \pm 0,12$	$80,78 \pm 1,03$	45,20
ASDP	$11,30 \pm 0,12$	$13,60 \pm 0,13$	30,64
ASL	$5,450 \pm 0,07$	$7,810 \pm 0,11$	37,16
ASMB	$28,60 \pm 0,04$	$42,07 \pm 0,08$	291,6

Legenda: ASC: água subterrânea bairro centro; ASDP: água subterrânea do 9º distrito de Pelotas; ASL: água subterrânea bairro Laranjal; ASMB: água subterrânea Monte Bonito. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Entre as amostras subterrâneas, destaca-se o ponto identificado como “ASC”, cujos valores de concentração de nitrato ultrapassaram o limite máximo permitido de 45 mg/L, conforme estabelecido pela legislação para águas destinadas ao consumo humano. O ponto “ASMB” apresentou concentrações próximas ao valor limite, especificamente na análise realizada por Eletrodo Íon-Seletivo (ISE).

Tabela 32 - Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 2 de água de abastecimento e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{tab} = 9,92$

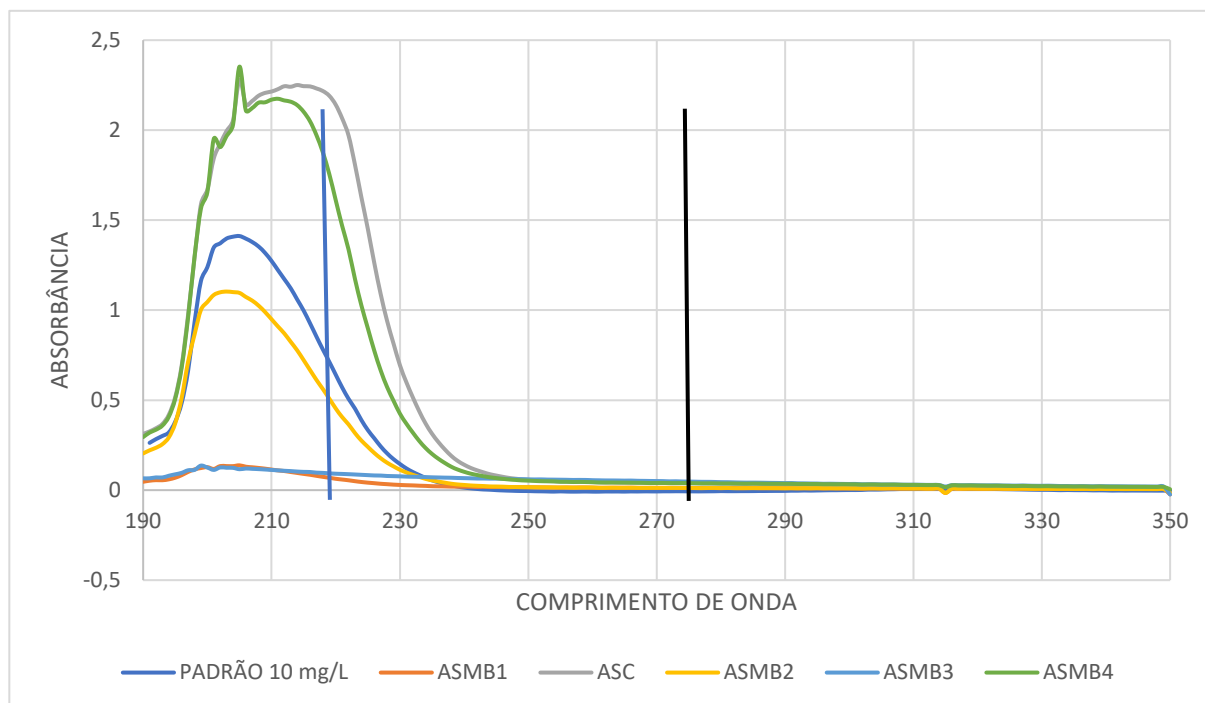
Amostra	UV-Vis mg/L	ISE mg/L	t_{calc}
AAC	$0,80 \pm 0,02$	$3,83 \pm 0,21$	24,99
AACO	$1,77 \pm 0,02$	$5,06 \pm 0,11$	51,80
AAFR	$0,80 \pm 0,04$	$3,86 \pm 0,12$	44,17

Legenda: AAC: água rede de abastecimento bairro Centro; AACO: água da rede de abastecimento bairro Cohab II; AAFR: água da rede de abastecimento bairro Fragata. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Todas as amostras analisadas apresentaram concentrações de nitrato inferiores ao limite estabelecido pela Resolução CONAMA nº 396/2008, estando, portanto, em conformidade com os padrões de qualidade para águas destinadas ao consumo humano. No entanto, diante dos resultados das Tabelas 31 e 32 para água de abastecimento e água subterrânea, realizou-se um Teste t de Student com nível de confiança de 99% para avaliar os dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e eletrodo íon seletivo, assim, foi obtido no teste como resultado um t_{calc} maior que o t_{tab} para todas as amostras comparadas, indicando que há diferença estatisticamente significativa entre os valores, ou seja, os valores obtidos para nitrato por espectrofotometria UV-Vis não condizem com os valores obtidos para nitrato por eletrodo íon seletivo.

Para fins de comparação, as amostras de água subterrânea, foi realizada uma sobreposição de espectros para observar as absorbâncias das amostras, apresentada na Figura 26.

Figura 26 - Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas subterrâneas na semana 2 em comparação com um padrão de nitrato com concentração de 10 mg/L dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 350 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)



Legenda: ASMB1: água subterrânea Monte Bonito número 1; ASMB2: água subterrânea Monte Bonito número 2; ASMB3: água subterrânea Monte Bonito número 3; ASMB4: água subterrânea Monte Bonito número 4; ASC: água subterrânea Centro. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Observa-se concentrações elevadas de nitrato nas amostras provenientes de poços artesianos, resultado possivelmente associado à maior suscetibilidade dessas águas à contaminação por infiltração de compostos nitrogenados provenientes da superfície, processo favorecido pela lixiviação através do solo o que corrobora com o trabalho de Alaburda (1998). Paralelamente, as medidas espectrais em 275 nm indicaram baixos níveis de absorbância, sugerindo reduzida presença de matéria orgânica dissolvida nessas amostras.

5.5.3 Coleta da Semana 3

As amostras dos pontos de coleta — Canal do Pepino (3 pontos), Lagoa de estabilização (1 ponto), poços artesianos (4 pontos) e rede de abastecimento (4 pontos) — foram coletadas nos dias 23, 24 e 25 de março de 2025. Durante esse

período, não houve ocorrência de precipitação, caracterizando a segunda semana consecutiva sem chuvas, o que pode ter contribuído para o aumento da concentração de nitrato nos corpos hídricos, especialmente nas amostras de água residual. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 33, 34 e 35.

Tabela 33 - Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 3 de água residual e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{tab} = 9,92$

Amostra	UV-Vis mg/L	ISE mg/L	t_{calc}
ARP1	$7,02 \pm 0,01$	$8,96 \pm 0,15$	22,35
ARP2	$1,58 \pm 0,04$	$4,64 \pm 0,09$	58,89
ARP3	$1,45 \pm 0,02$	$4,40 \pm 0,11$	46,45
ARL	<LD	$4,32 \pm 0,07$	-

Legenda: ARP: água residual Canal Pepino; ARL: água residual Lagoa de Estabilização. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

A partir dos resultados obtidos, observou-se que o ponto inicial de coleta no Canal do Pepino (ARP1) apresentou concentração elevada de nitrato em relação às semanas 1 e 2. Tal comportamento pode ser atribuído ao período sem chuvas, durante o qual a ausência de precipitação impediu a diluição do contaminante, contrariamente à semana 1, que apresentou chuvas, a semana 2 e 3, não houve precipitação, podendo ter acumulado o contaminante nitrato no meio aquático. A sobreposição de espectros evidenciou a diluição do nitrato ao longo do percurso do Canal do Pepino, confirmada pela redução progressiva da concentração nos pontos intermediários e finais de coleta.

Tabela 34 - Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 3 de água subterrânea e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{tab} = 9,92$

Amostra	UV-Vis mg/L	ISE mg/L	t_{calc}
ASC	$48,03 \pm 0,01$	$56,11 \pm 1,22$	11,47
ASDP	$11,04 \pm 0,03$	$12,48 \pm 0,49$	5,080
ASMB1	$27,17 \pm 0,29$	$50,46 \pm 0,61$	66,13
ASL	$4,600 \pm 0,01$	$12,53 \pm 0,27$	50,84
ASMB2	$17,45 \pm 0,69$	$32,35 \pm 1,60$	16,13

Legenda: ASC: água subterrânea bairro centro; ASDP: água subterrânea do 9º distrito de Pelotas; ASL: água subterrânea bairro Laranjal; ASMB: água subterrânea Monte Bonito. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

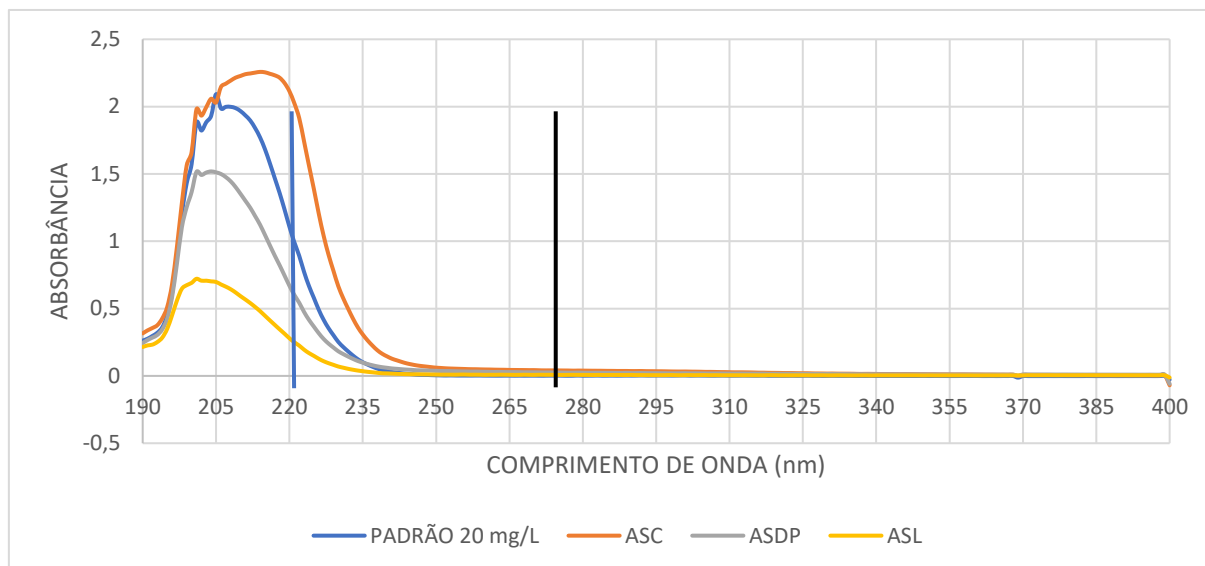
Tabela 35 - Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 3 de água de abastecimento e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{tab} = 9,92$

Amostra	UV-Vis mg/L	ISE mg/L	t_{calc}
AAC	$0,71 \pm 0,01$	$7,07 \pm 0,31$	35,52
AAFA	$0,86 \pm 0,03$	$7,45 \pm 0,09$	126,8
AACO	$1,15 \pm 0,03$	$4,23 \pm 0,25$	21,34
AAFR	$0,77 \pm 0,01$	$7,99 \pm 0,33$	37,88

Legenda: AAC: água rede de abastecimento bairro Centro; AAFA: água da rede de abastecimento bairro Fátima; AAFR: água da rede de abastecimento bairro Fragata; AACO: água da rede de abastecimento do bairro Cohab II. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

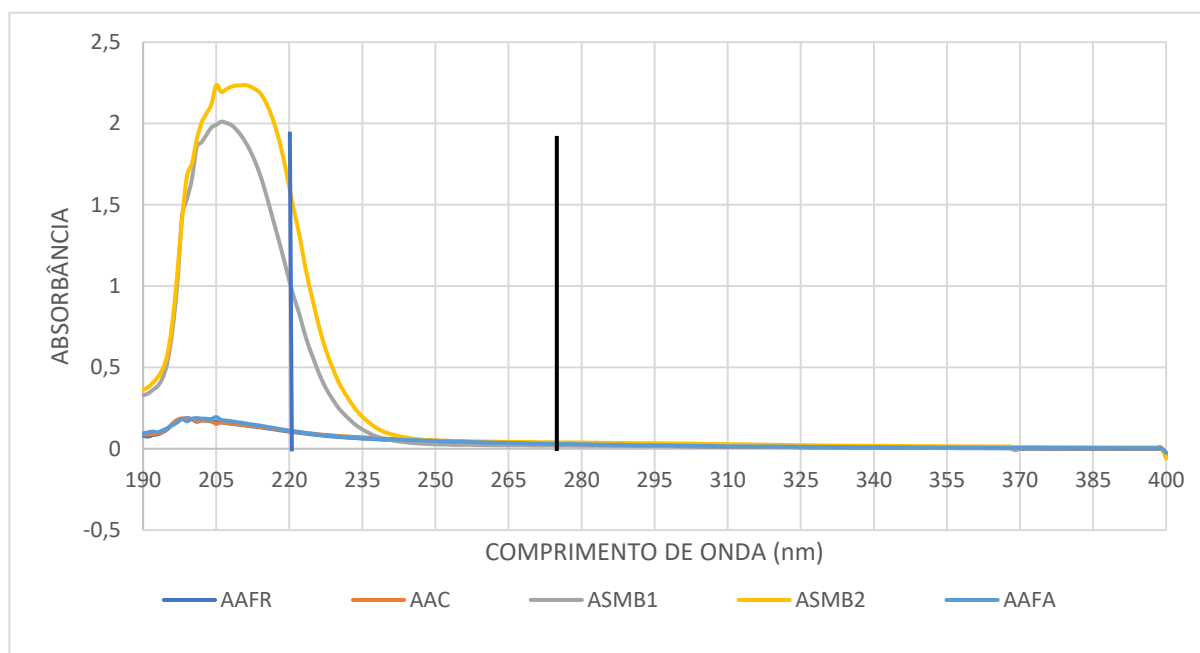
Diante dos resultados das Tabelas 33, 34 e 35 para água de abastecimento, água subterrânea e água residual, realizou-se um Teste t de Student com nível de confiança de 99% para avaliar os dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e eletrodo íon seletivo, assim, foi obtido no teste como resultado um t_{calc} maior que o t_{tab} para todas as amostras comparadas, indicando que há diferença estatisticamente significativa entre os valores, exceto para a amostra ASDP para águas subterrâneas que apresentou t_{calc} menor que o t_{tab} , obtendo valores semelhantes, visto que todos os resultados até o momento foram diferentes, entendeu-se que poderia ser um *outlier*. A fim de comparar as amostras, realizou-se uma sobreposição de espectros cujos resultados são apresentados nas Figuras 27, 28 e 29.

Figura 27 - Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas subterrâneas na semana 3 em comparação com um padrão de nitrato com concentração de 20 mg/L dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)



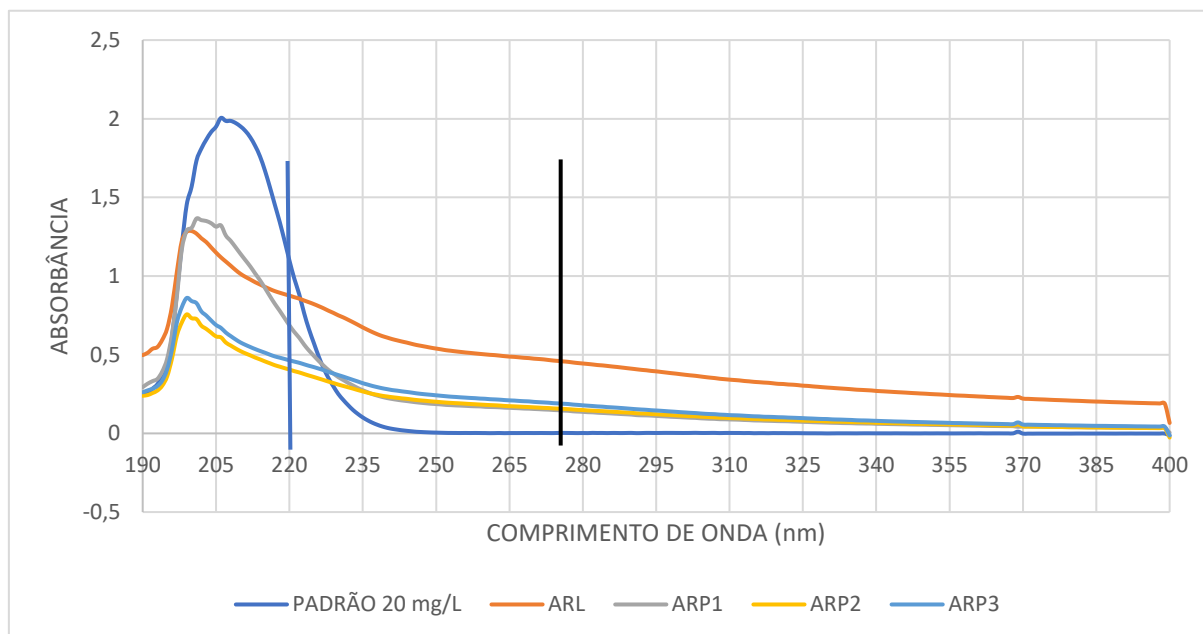
Legenda: ASC: água subterrânea Centro; ASDP: água subterrânea 9º Distrito de Pelotas; ASL: água subterrânea Laranjal. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Figura 28 - Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas subterrâneas em comparação com as águas de abastecimento na semana 3 dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)



Legenda: AAFA: água abastecimento Fátima; AAC: água abastecimento Centro; ASMB1: água subterrânea Monte Bonito 1; ASMB2: água subterrânea Monte Bonito 2; AAFA: água abastecimento Fátima. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Figura 29 - Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas residuais na semana 3 em comparação com um padrão de nitrato com concentração de 20 mg/L dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)



Legenda: água residual Lagoa estabilização; ARP1: água residual Canal do Pepino trecho 1; ARP2: água residual Canal do Pepino trecho 2; ARP3: água residual Canal do Pepino trecho 3. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Pode-se estabelecer um perfil na comparação de espectros para cada tipo de amostra de água analisada, água residual, água de abastecimento e água de poços artesianos. Na Figura 29 de água residual, observam-se absorções significativas no comprimento de onda de 275 nm, possivelmente pela presença de alta carga de matéria orgânica na amostra residual, corroborando com resultados de Silva e colaboradores (2024). A presença de absorvância em 275 nm de compostos orgânicos podem interferir diretamente nos resultados obtidos por espectrofotometria UV-Vis, contribuindo para discrepâncias em relação às concentrações medidas pelo eletrodo íon-seletivo (ISE).

5.5.4 Coleta da Semana 4

Amostras dos pontos de coleta: Canal do Pepino (3 pontos), Lagoa de estabilização (1 ponto), poços artesianos (2 pontos) e rede de abastecimento (3

pontos) foram coletadas nos dias 7, 8 e 9 de abril de 2025. Durante esse período, registrou-se precipitação acumulada de 60 mm (Instituto Nacional de Meteorologia, 2025), os resultados obtidos estão expressos nas Tabelas 36, 37 e 38.

Tabela 36 - Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 4 de água residual e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{tab} = 9,92$

Amostra	UV-Vis mg/L	ISE mg/L	t_{calc}
ARP1	$2,33 \pm 0,04$	$8,27 \pm 0,15$	68,59
ARP2	$2,90 \pm 0,06$	$8,40 \pm 0,07$	136,1
ARP3	$4,37 \pm 0,05$	$9,40 \pm 0,17$	51,25
ARL	$2,21 \pm 0,51$	$7,86 \pm 0,09$	108,7

Legenda: ARP: água residual Canal Pepino; Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

A partir dos resultados obtidos, observa-se que o “ARP1” apresentou concentração elevada de nitrato em comparação às semanas 1 e 2. Esse comportamento pode ser atribuído ao período de estiagem, durante o qual a ausência de precipitação impediu a diluição do contaminante, diferentemente da semana 1, que apresentou chuvas, e da semana 2 e 3, quando houve acúmulo devido à continuidade da seca.

A sobreposição de espectros obtidas por espectrofotometria UV-Vis evidenciou a diluição do nitrato ao longo do percurso do Canal do Pepino, demonstrada pela redução progressiva da concentração do nitrato.

Tabela 37 - Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 4 de água subterrânea e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{tab} = 9,92$

Amostra	UV-Vis mg/L	ISE mg/L	t_{calc}
ASC	$54,08 \pm 0,227$	$58,25 \pm 0,51$	14,16
ASDP	$31,85 \pm 0,244$	$36,21 \pm 0,12$	62,93

Legenda: ASC: água subterrânea bairro centro; ASDP: água subterrânea do 9º distrito de Pelotas. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

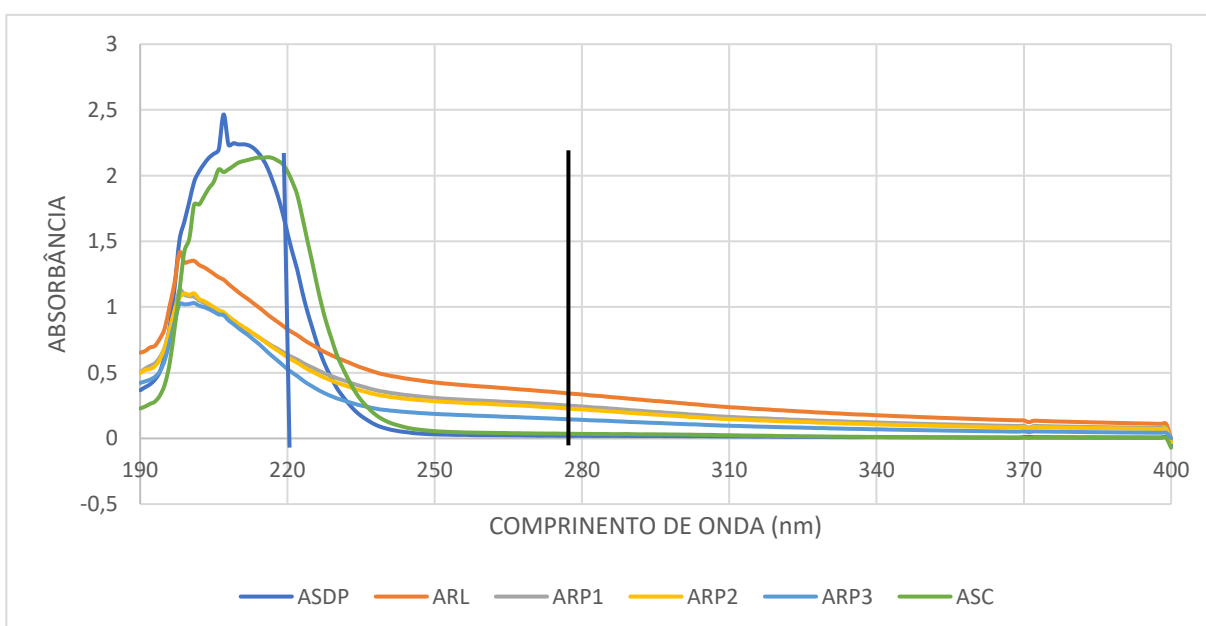
Tabela 38 - Resultados obtidos para nitrato em mg/L para amostras coletadas na semana 4 de água de abastecimento e a comparação dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e o eletrodo íon seletivo por Teste t de Student com nível de confiança de 99% para o valor de t tabelado $t_{tab} = 9,92$

Amostra	UV-Vis mg/L	ISE mg/L	t_{calc}
AAC	$0,685 \pm 0,16$	$5,04 \pm 0,11$	68,57
AAFA	$0,829 \pm 0,02$	$3,61 \pm 0,05$	96,34
AACO	$1,613 \pm 0,04$	$6,82 \pm 0,16$	56,37

Legenda: AAC: água rede de abastecimento bairro Centro; AAFA: água da rede de abastecimento bairro Fátima; AACO: água da rede de abastecimento bairro Cohab II. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

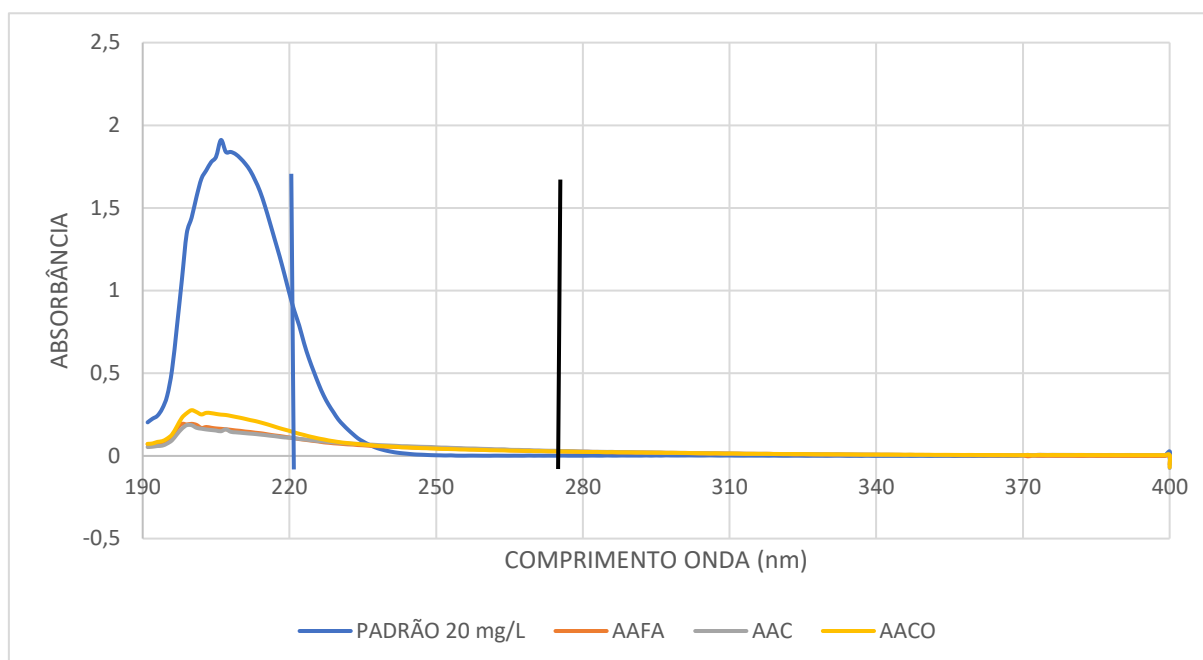
Conforme os resultados das Tabelas 36, 37 e 38 para água de abastecimento, água subterrânea e água residual, realizou-se um Teste t de Student com nível de confiança de 99% para avaliar os dos resultados obtidos entre o espectrofotômetro UV-Vis e eletrodo íon seletivo, assim, foi obtido no teste como resultado um t_{calc} maior que o t_{tab} para todas as amostras comparadas, indicando que há diferença estatisticamente significativa entre os valores. A fim de comparação das amostras, realizou-se uma sobreposição de espectros, na qual foi apresentado nas Figuras 30 e 31.

Figura 30 - Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas subterrâneas em comparação com amostras residuais na semana 4 dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)



Legenda: água residual Lagoa estabilização; ARP1: água residual Canal do Pepino trecho 1; ARP2: água residual Canal do Pepino trecho 2; ARP3: água residual Canal do Pepino trecho 3; ASDP: água subterrânea 9º Distrito de Pelotas; ASC: água subterrânea Centro. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Figura 31 - Comparação de espectros obtidos por UV-Vis para as amostras de águas da rede de abastecimento na semana 4 dentro da faixa de comprimento de onda de 190 – 400 nm. As linhas verticais simbolizam os comprimentos de onda de 220 nm (cor azul) e 275 nm (cor preta)

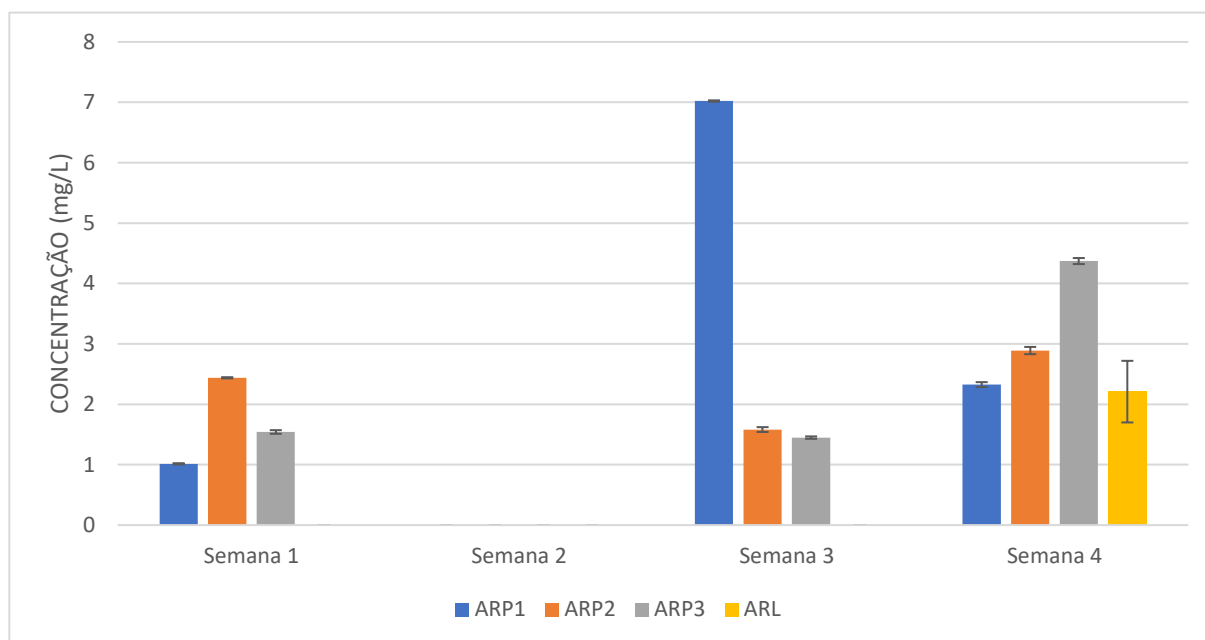


Legenda: AAC: água abastecimento Centro; AAFA: água abastecimento Fátima; AACO: água abastecimento Cohab II. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

5.5.5 Comparação entre as concentrações de nitrato nas análises no período de 4 semanas de coleta e análises físico-químicas

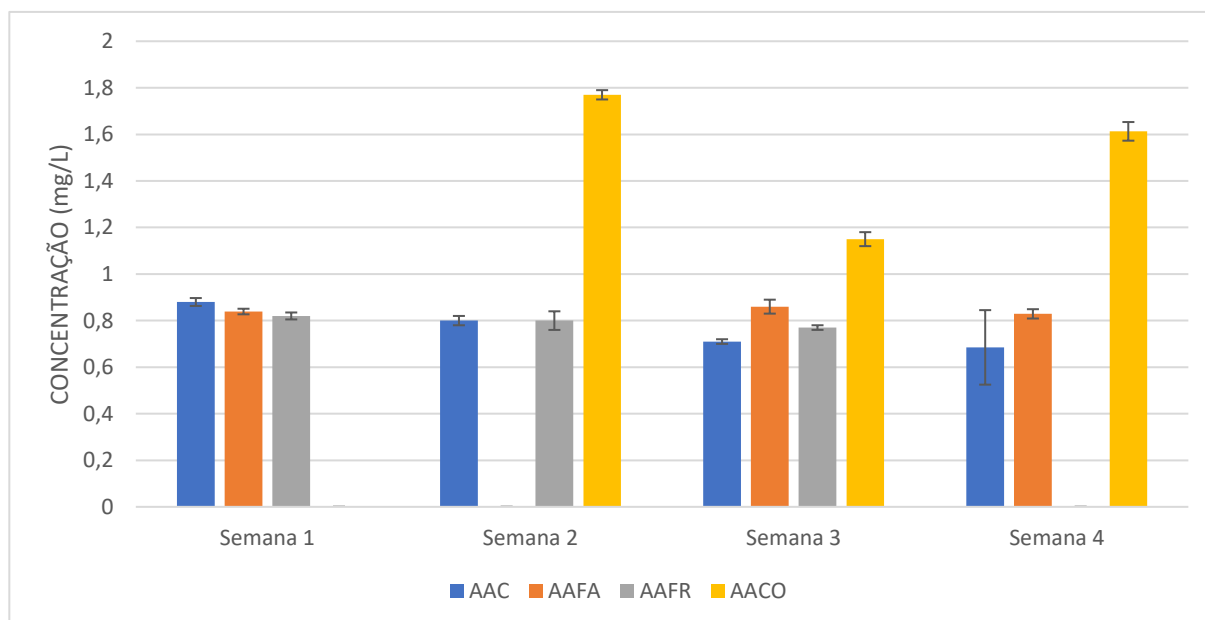
Para a comparação entre as quatro semanas, são apresentadas as Figuras 32, 33 e 34, que correspondem às análises realizadas por espectrofotometria UV-Vis, e as Figuras 35, 36 e 37, referentes às análises obtidas por eletrodo íon-seletivo (ISE).

Figura 32 - Resultados obtidos de nitrato por UV-Vis, em amostras de água residuária do Canal do Pepino e da Lagoa de Estabilização nas semanas 1 a 4



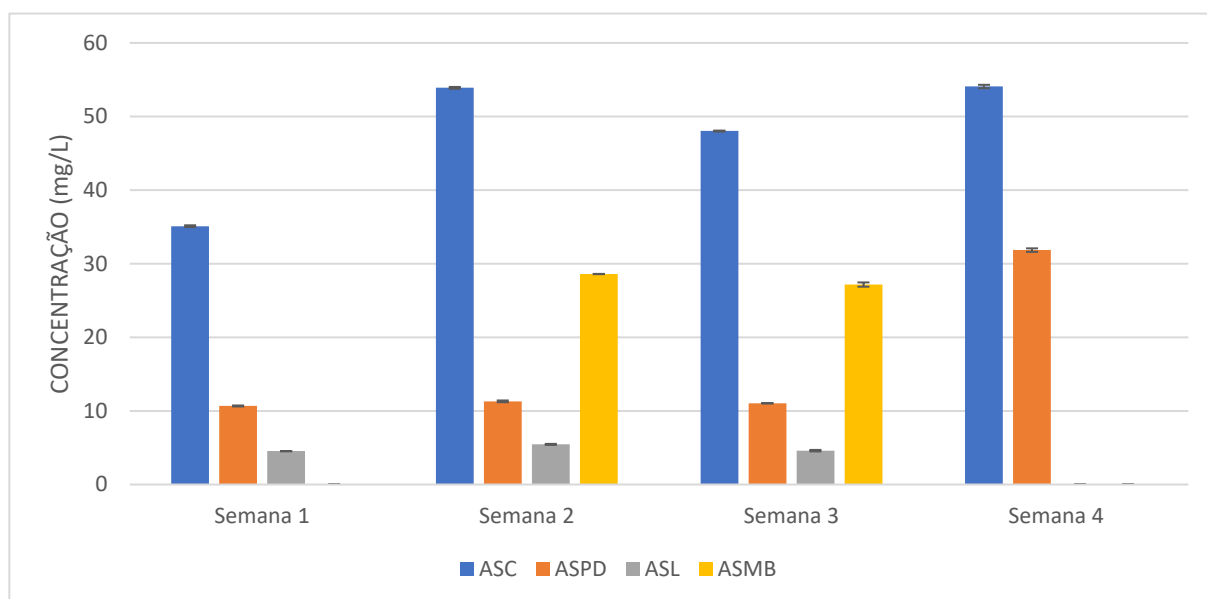
Legenda: ARP1: água residual do Canal Pepino Trecho Inicial; ARP2: água residual do Canal Pepino Trecho Médio; ARP3: água residual do Canal Pepino Trecho Final; ARL: água residual da Lagoa de Estabilização. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Figura 33 - Resultados obtidos de nitrato por UV-Vis, em amostras de água abastecimento dos bairros Centro, Fátima, Fragata e Cohab II nas semanas 1 a 4



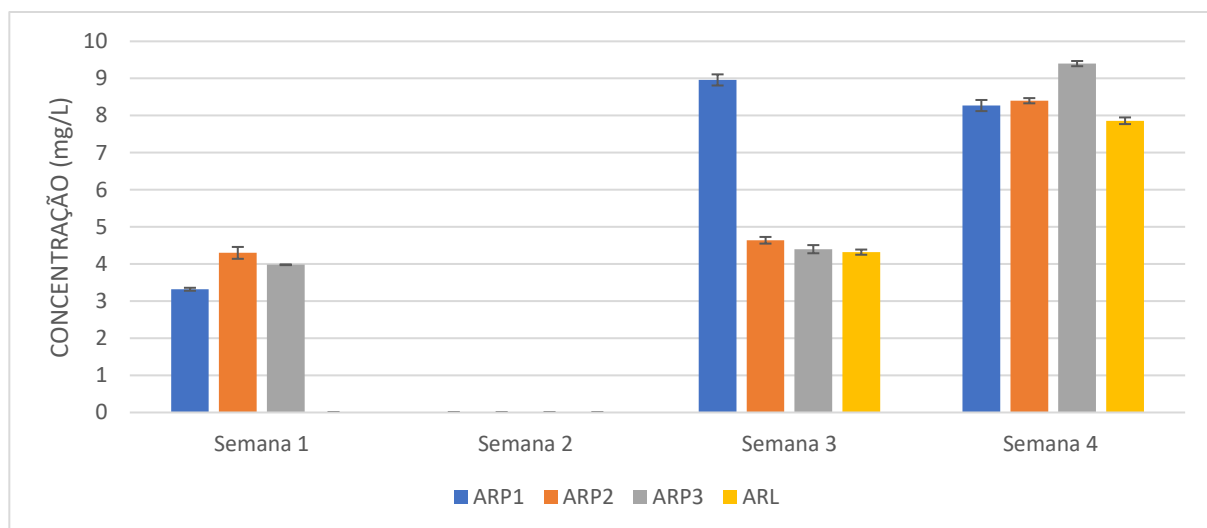
Legenda: AAC: água de abastecimento bairro Centro; AAFA: água de abastecimento bairro Fátima; AAFR: água de abastecimento bairro Fragata; AACO: água de abastecimento bairro Cohab II. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Figura 34 - Resultados obtidos de nitrato por UV-Vis, em amostras de água subterrânea dos poços artesianos Centro, 9º Distrito de Pelotas, Laranjal e Monte Bonito nas semanas 1 a 4



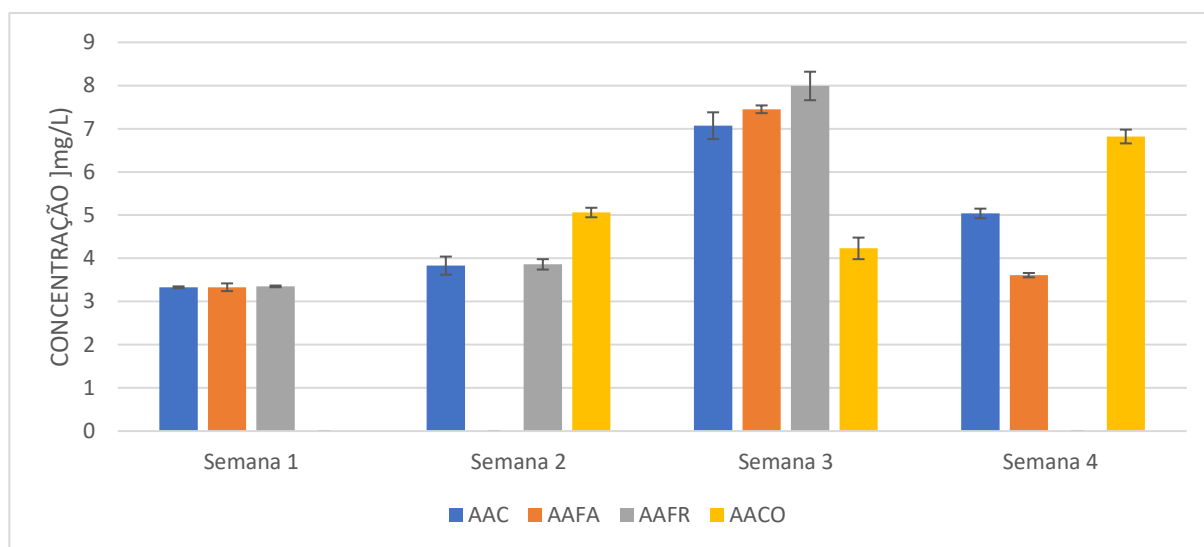
Legenda: ASC: água subterrânea bairro Centro; ASPD: água subterrânea 9º Distrito de Pelotas; ASL: água subterrânea bairro Laranjal; ASMB: água subterrânea de Monte Bonito. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Figura 35 - Resultados obtidos de nitrato por ISE, em amostras de água residuária do Canal do Pepino e da Lagoa de Estabilização nas semanas 1 a 4



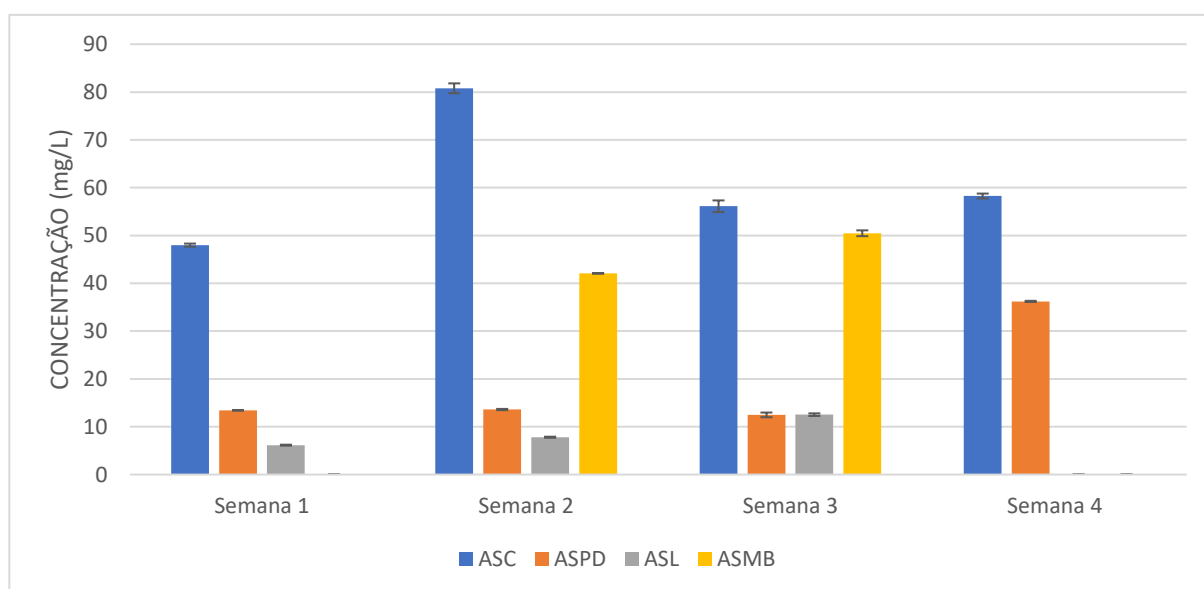
Legenda: ARP1: água residual do Canal Pepino Trecho Inicial; ARP2: água residual do Canal Pepino Trecho Médio; ARP3: água residual do Canal Pepino Trecho Final; ARL: água residual da Lagoa de Estabilização. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Figura 36 - Resultados obtidos de nitrato por ISE, em amostras de água abastecimento dos bairros Centro, Fátima, Fragata e Cohab II nas semanas 1 a 4



Legenda: AAC: água de abastecimento bairro Centro; AAFA: água de abastecimento bairro Fátima; AAFR: água de abastecimento bairro Fragata; AACO: água de abastecimento bairro Cohab II. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Figura 37 - Resultados obtidos de nitrato por ISE, em amostras de água subterrânea dos poços artesianos Centro, 9º Distrito de Pelotas, Laranjal e Monte Bonito nas semanas 1 a 4



Legenda: ASC: água subterrânea bairro Centro; ASPD: água subterrânea 9º Distrito de Pelotas; ASL: água subterrânea bairro Laranjal; ASMB: água subterrânea de Monte Bonito. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Entre as comparações semanais, as águas subterrâneas apresentaram a maior variação, com aumento aproximado de 60% na concentração de nitrato na semana 2.

Observou-se que todas as áreas urbanizadas apresentaram concentrações elevadas de nitrato para águas subterrâneas, contudo, somente aquelas com contato direto com o solo, como os poços artesianos, excederam os limites estabelecidos pela legislação vigente. Esse fenômeno possui caráter socioambiental, pois regiões com maior densidade populacional geram maior quantidade de resíduos sólidos e esgoto, contribuindo para a contaminação do solo. A presença de fontes poluidoras, como áreas de despejo de esgoto, cemitérios com enterramentos no solo e lixões a céu aberto, resulta na lixiviação do nitrato para o solo e os lençóis freáticos, conforme evidenciado nos resultados das amostras dos poços artesianos.

Ademais, as variações semanais podem ser explicadas por fatores climáticos: enquanto na semana 1 foram registradas precipitações significativas, as semanas 2 e 3 caracterizaram-se por momentos sem precipitação, com redução da vazão hídrica em corpos d'água, dificultando a coleta de água residual e favorecendo a concentração do nitrato, resultados estes que corroboram com o estudo de Silva e colaboradores (2018) que apresentou variabilidade em resultados conforme a sazonalidade, evidenciando as chuvas como o fator mais determinante para as variações (Instituto Nacional de Meteorologia, 2025).

Para avaliação da qualidade das águas nos pontos de coleta, foi realizada análise físico-química, em cada categoria de água, pela Agência da Lagoa Mirim (ALM) vinculada à Universidade Federal de Pelotas (UFPel), com o objetivo de caracterizar de forma físico-química os contaminantes presentes nas amostras, cujos resultados obtidos estão apresentados na Tabela 39.

Tabela 39 - Resultados obtidos para análises físico-químicas em amostras provenientes de águas de abastecimento (AACO), águas subterrâneas (ASC) e águas residuais (ARP1) da cidade de Pelotas – RS realizados na Agência da Lagoa Mirim (ALM)

Parâmetro	Método Utilizado (SMEWW)	Unidade	LDM	Resultado Abastecimento	Resultado Subterrâneo	Resultado Residual	Resolução CONAMA nº 357
Acidez pH 8,3	2310 - B	mg/L (CaCO ₃)	---	4,0	12,0	20,0	---
Alcalinidade pH 4,3	2320 - B	mg/L (CaCO ₃)	0,50	14,15	151,89	240,57	---
Cloretos	4500-Cl ⁻ - B	mg/L (Cl ⁻)	0,25	8,0	14,25	64,98	250,0
Condutividade elétrica	2510 - B	µS/cm	-	140	658	804	---
DBO	5210 – B / 4500-O - G	mg/L (O ₂)	2,0	<LDM	<LDM	71,23	10,0
DQO	5220 - C	mg/L (O ₂)	16,0	ND	<LDM	209,60	10,0
Dureza	2340 - C	mg/L (CaCO ₃)	0,50	20,79	94,06	38,61	500,0
Oxigênio Dissolvido	4500-O - C	mg/L (O ₂)	--	6,99	4,66	ND	>4
pH	4500H ⁺ - B	-	--	6,45	6,93	7,93	6 - 9
Sólidos Totais 105 °C	2540 - B	mg/L	1	80,0	398,0	330,0	500,0
Turbidez	2130 - B	UNT	0,1	<LDM	<LDM	31,7	5
Coliformes Termotolerantes	9221 – E 2	NMP/100mL	1,8 NMP.100 mL	ND	ND	22x10 ⁶	---

Legenda: LDM: Limite de Detecção do Método; ND: Não Detectado; UNT: Unidade Nefelométrica de Turbidez; NMP: Número Mais Provável; AACO: água abastecimento Cohab II; ASC: água subterrânea Centro; ARP1: água residual Canal do Pepino trecho 1. Fonte: Agência da Lagoa Mirim (ALM)

Para a água de abastecimento, todos os parâmetros analisados encontram-se dentro dos limites estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Em contrapartida, nas águas subterrâneas, os valores de sólidos totais e oxigênio dissolvido situam-se próximos aos limites legais, assim como a condutividade elétrica e a dureza apresentaram-se elevadas, indicativos de possível contaminação e redução da qualidade da água. Quanto às águas residuais, todos os parâmetros avaliados ultrapassaram os valores permitidos pela legislação vigente, caracterizando a pior qualidade entre as três categorias analisadas.

Conforme os resultados obtidos durante as quatro semanas de coleta e análises realizadas pela Agência da Lagoa Mirim (ALM), observa-se discrepância entre os resultados do espectrofotômetro UV-Vis e do eletrodo íon seletivo (ISE). Essa divergência pode decorrer devido aos interferentes relatados em cada técnica utilizada, ou seja, os interferentes para eletrodo íon seletivo e os interferentes para espectrofotômetro UV-Vis. Para observar os interferentes para cada técnica, organizou-se a Tabela 40.

Tabela 40- Alguns interferentes encontrados em águas de consumo para espectrofotometria UV-Vis e eletrodo íon seletivo e como afetam a análise de nitrato nos equipamentos

Interferentes	Espectrofotometria	Eletrodo íon seletivo
	UV-Vis	
Cloretos (Cl^-)	Sobreposição na região de 205 a 220 nm	Sofrem interferência devido a semelhança de tamanho do raio atômico e atividade do íon
Carbonatos (CO_3^{2-})	Sobreposição na região abaixo de 250 nm	Sofrem interferência devido a semelhança de tamanho do raio atômico e atividade do íon
Matéria orgânica	Sobreposição na região 220 a 280 nm	-
Componentes inorgânicos	Sobreposição na região 195 a 280 nm	-

Fonte: SOUTO, 2006; AL OMARI, 2016; ALBREKTIEÑÉ, 2012; BIRKMANN, 2018. FERNANDES, 2001; Criscuolo, 2021.

Conforme as análises físico-químicas realizadas pela ALM, há presença de sólidos totais, turbidez, coliformes termotolerantes e marcadores de contaminação como cloretos, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido em concentrações limítrofes a legislação estabelecida pelo CONAMA. A concomitância da presença de cloretos e condutividade elétrica elevada, associada à ausência de oxigênio dissolvido (OD), evidencia a diminuição da qualidade da água e possível interferência em ambas as técnicas.

Dessa forma, nas águas subterrâneas observam-se alterações relevantes, como elevada dureza em comparação às demais amostras, maior concentração de sólidos totais e valores de oxigênio dissolvido fora da faixa recomendada pelo CONAMA. A condutividade elétrica dessas águas também se aproxima dos níveis observados nas águas residuais, indicando contaminação significativa e a necessidade de maior atenção. Os resultados mostrados nas Figuras 26, 27, 28 e 29 deixam evidente como as características das águas analisadas se diferenciam entre si. Na comparação espectral das amostras de água subterrânea (Figura 27), é identificado um pico bem definido em 200 nm, o que aponta para uma concentração elevada de nitrato. Por outro lado, praticamente não há sinal em 275 nm, indicando que o teor de matéria orgânica é baixo. Apesar disso, os dados físico-químicos levantados pela ALM mostram um cenário preocupante, devido a presença de dureza elevada, além de valores de oxigênio dissolvido (OD) inferiores a 5 mg/L, o que revela uma qualidade da água comprometida e forte indício de contaminação.

No caso da água de abastecimento (Figura 28), a comparação espectral identifica valores baixos tanto em 220 nm quanto em 275 nm. Esses dados refletem a boa qualidade dessa água, já que todos os parâmetros físico-químicos ficaram dentro dos limites estabelecidos para consumo. Isso também reforça que não há acúmulo significativo de matéria orgânica ou outros contaminantes nas amostras.

Por fim, quando se observa os dados das águas residuais, os níveis baixos de oxigênio dissolvido, remete o indicio de haver intensa atividade microbiana aeróbia pela decomposição de matéria orgânica e consequente consumo de oxigênio, e para as amostras de água residual apresentou valores não detectados, ou seja, baixa concentração. Além disso, a sobreposição espectral causada pela matéria orgânica pode interferir significativamente nos resultados obtidos por espectrofotometria UV-Vis, quando comparados àqueles determinados por eletrodo íon seletivo (ISE). As

amostras de água residual apresentaram concentrações de nitrato inferiores aos limites estabelecidos pela legislação vigente. Observou-se, ainda, um gradiente decrescente na concentração desse íon ao longo do trajeto do Canal do Pepino, com maiores valores registrados no ponto inicial de coleta. Essa diminuição pode ser atribuída à diluição promovida pelas precipitações pluviométricas ocorridas durante o período de amostragem (Instituto Nacional de Meteorologia, 2025). No Canal do Pepino e na Lagoa de Estabilização, ambos localizados em áreas urbanas, as concentrações de nitrato variaram entre 3,32 e 9,4 mg/L para ambas as técnicas, indicando a influência do escoamento superficial, lançamento de efluentes domésticos não tratados e da presença de resíduos orgânicos urbanos. Embora nenhuma das amostras tenha ultrapassado o limite legal para águas de consumo, os níveis elevados de nitrato são indicativos de poluição difusa, e podem comprometer a biota aquática e contribuir para processos de eutrofização.

Nas análises físico-químicas, todos os parâmetros avaliados excederam os valores permitidos pela legislação vigente, caracterizando as águas residuais como aquelas de pior qualidade entre as três categorias de amostras analisadas.

Para validar os resultados obtidos por eletrodo íon seletivo e espectrofotometria UV-Vis, foram enviadas amostras representativas de cada tipo de água, rede de abastecimento, residual e subterrânea, ao Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) de Porto Alegre, para análise de nitrato por cromatografia iônica. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 41 e 42.

Tabela 41 - Resultados obtidos na semana 2, em triplicata, para concentração de nitratos por espectrofotômetro UV-Vis BEL M51, eletrodo íon seletivo HI 4113 e cromatógrafo de íons em amostras provenientes águas subterrânea e residual da cidade de Pelotas – RS (n=3)

Amostra	UV-Vis [] mg/L ± DP	ISE [] mg/L ± DP	CI [] mg/L ± DP
ASC	36,5 ± 0,01	52,8 ± 1,89	49,3 ± 0,03
ARP	0,71 ± 0,03	3,43 ± 0,07	0,51 ± 0,05

Legenda: ASC: água subterrânea do bairro Centro; ARP: água residual do Canal Pepino; Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

Tabela 42 - Resultados obtidos na semana 8, em triplicata, para concentração de nitratos por espectrofotômetro UV-Vis BEL M51, eletrodo íon seletivo HI 4113 e cromatógrafo de íons em amostras provenientes águas de abastecimento, subterrânea e residual da cidade de Pelotas – RS (n=3)

Amostra	UV-Vis [] mg/L $\pm$ DP	ISE [] mg/L $\pm$ DP	CI [] mg/L $\pm$ DP
AACO	3,03 $\pm$ 0,02	5,89 $\pm$ 0,14	2,13 $\pm$ 0,01
ASC	41,9 $\pm$ 0,15	42,6 $\pm$ 3,66	36,1 $\pm$ 0,01
ARP	2,36 $\pm$ 0,03	4,34 $\pm$ 0,14	ND

Legenda: ASC: água subterrânea do bairro Centro; ARP: água residual do Canal Pepino; AACO: água da rede de abastecimento bairro Cohab II. Fonte: Elaborada pelo autor, 2025.

As análises foram realizadas em duas etapas, correspondentes às semanas 2 e 8 de coletas, é válido ressaltar as precipitações, onde entre as semanas 4 e 8 não houve precipitações na cidade de Pelotas – RS, indicando a possível acumulação do contaminante no meio, como observado na diferença de concentrações entre as semanas 2 e 8, para a amostra ARP obteve-se uma diferença de aproximadamente 70% na concentração de nitrato entre essas duas semanas. Com base nos resultados obtidos, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 99% ($p < 0,01$), com a finalidade de comparação das três técnicas: espectrometria na região ultravioleta e visível (UV-Vis), eletrodo íon seletivo (ISE) e cromatografia iônica (CI). Observou-se que o valor F calculado foi superior ao valor F tabelado ($F_{cal} > F_{tab}$; $70,15 > 3,44$), indicando que os resultados das técnicas diferem significativamente entre si.

Entretanto, ao aplicar o teste t de Welch com nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), considerando os resultados da cromatografia iônica como referência, e comparando individualmente com os dados obtidos pelo espectrofotômetro UV-Vis e pelo eletrodo íon seletivo, observou-se que os resultados obtidos por espectrofotometria UV-Vis apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação à cromatografia iônica. Por outro lado, verificou-se que os valores obtidos com o eletrodo íon seletivo para as amostras de água subterrânea não diferem estatisticamente, pois o valor calculado foi inferior ao valor tabelado ($t_{cal} < t_{tab}$; $3,34 < 4,30$), confirmando valores equivalentes estatisticamente para nitrato.

6 Considerações finais

A avaliação dos métodos oficiais de espectrofotometria na região do ultravioleta-visível e eletrodo íon seletivo apresentaram valores obtidos diferentes da técnica de comparação CI, porém, foi obtido valores de exatidão e precisão adequados para análise de nitrato, como também linearidade adequada para esta amostra, como limites de detecção e quantificação adequados para análise de nitrato em matrizes aquosas.

Contudo, a aplicabilidade dos métodos para as amostras de águas residuais e águas da rede de abastecimento não foi viável, possivelmente pela qualidade das águas e presença de interferentes para ambas as técnicas. Enquanto os resultados para água subterrânea por eletrodo íon seletivo foram favoráveis para amostra ASC, quando comparados com análises de cromatografia iônica, mostrando a possibilidade da aplicação deste método para esse tipo de água.

Para os valores de nitrato nas águas da cidade de Pelotas -RS, foram determinados valores superiores aos estabelecidos pelo órgão de legislação CONAMA para amostras provindas de águas subterrâneas, mostrando um potencial problema para população, devido à presença várias residências com este tipo de abastecimento para consumo humano. Porém para os testes físico-químicos realizados pela Agência da Lagoa Mirim (ALM) foi possível observar que dentre os três tipos de amostra, a água da rede de abastecimento possui a melhor qualidade entre elas, apresentando valores menores para os parâmetros analisados.

Foi possível observar a discrepância dos resultados entre as técnicas avaliadas, obtendo medidas estatisticamente não equivalentes, mostrando que não foi viável equivaler os valores obtidos de ambas as técnicas, possivelmente devido ao tipo de matriz de amostra presente nas águas da rede de abastecimento, subterrânea e residual.

Ao longo das semanas de coleta e análise, foi possível observar variações entre amostras do mesmo ponto de coleta, possivelmente explicado pela sazonalidade, onde em cada uma das semanas houve um clima diferente, sendo eles calor, frio e chuvas.

Durante cada uma das semanas, foi analisado os valores obtidos para nitrato entre cada um dos pontos de coletas e cada tipo de matriz de amostra, e foi possível

observar que para os três tipos, as águas subterrâneas tiveram os maiores valores em todas as semanas, enquanto que as águas da rede de abastecimento apresentaram os menores valores para nitrato, mostrando o tipo de água de consumo com a melhor qualidade e menor risco a saúde para o contaminante nitrato dentre os tipos de águas analisado

Diante da complexidade e da crescente preocupação com contaminantes emergentes, o monitoramento do nitrato é essencial para a proteção da saúde da população e do meio ambiente, pois os resultados obtidos neste estudo, fornecem subsídios importantes para a conscientização ambiental, sendo possível fornecer informação a população sobre este contaminante e sugerir evitar consumir águas subterrâneas em locais com alta densidade populacional.

Portanto, o estudo contribuiu para o avanço do conhecimento científico na área de qualidade da água e reforça a necessidade de ações integradas entre os setores agrícola, urbano e ambiental para garantir a sustentabilidade dos recursos hídricos e a saúde da população de Pelotas-RS.

7. Perspectivas futuras

Diante do exposto, e considerando a complexidade envolvida na aplicação das metodologias oficiais, propõe-se como continuidade deste estudo, a adaptação desses métodos, levando em conta as características específicas observadas nas três matrizes analisadas na cidade de Pelotas – RS. Recomenda-se, ainda, a realização de novos testes com diferentes interferentes, bem como a investigação de estratégias para sua remoção, com o objetivo de desenvolver um método de preparo de amostras mais eficiente, que assegure a reprodutibilidade dos resultados frente às distintas técnicas analíticas empregadas.

8. Referências

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO - ANA. **CONJUNTURA DOS RECURSOS HÍDRICOS NO BRASIL - Qualidade e Quantidade da Água**. Disponível em: <https://relatorio-conjuntura-ana-2021.webflow.io/capitulos/quantitativo>. Acesso em: 30 jan. 2025.
- AJU, C. D. et al. Emerging nitrate contamination in groundwater: Changing phase in a fast-growing state of India. **Chemosphere**, v. 357, p. 141964, 2024.
- AL OMARI, M. M. H. et al. Calcium carbonate. **Profiles of drug substances, excipients and related methodology**, v. 41, p. 31-132, 2016.
- ALABURDA, Janete; NISHIHARA, Linda. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. **Revista de Saúde Pública**, v. 32, p. 160-165, 1998.
- ALAH, Md Eshrat E. et al. A temperature compensated smart nitrate-sensor for agricultural industry. **IEEE Transactions on industrial electronics**, v. 64, n. 9, p. 7333-7341, 2017.
- ALAH, Md Eshrat E. et al. A temperature-compensated graphene sensor for nitrate monitoring in real-time application. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 269, p. 79-90, 2018.
- ALBERTONI, E. F.; SILVA, C. P. ; TRINDADE, C. R.; FURLANETTO, L. M. Water quality of the São Gonçalo channel, urban and agricultural water supply in southern Brazil. *Brazilian Journal of Water Resources*. v. 22, e. 2, 2017.
- ALBREKTIENÉ, Ramunė et al. Determination of organic matter by UV absorption in the ground water. **Journal of Environmental Engineering and Landscape Management**, v. 20, n. 2, p. 163-167, 2012.
- ALMASRI, Mohammad N. Nitrate contamination of groundwater: a conceptual management framework. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 27, n. 3, p. 220-242, 2007.
- ANA – Agência Nacional de Água; CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2011). Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras. Água, sedimento, comunidade aquáticas e efluentes líquidos. Brasília-DF
- ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução da Diretoria

Colegiada RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. 2017.

APHA/AWWA/WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd ed. Denver: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017.

AQUÁTICAS, COMUNIDADES; LÍQUIDOS, E. EFLUENTES. Guia Nacional de Coleta e Preservação de amostras. 2011.

ARSAND, Juliana Bazzan. Avaliação ambiental da presença de contaminantes emergentes em água de rio utilizando espectrometria de massa. 2019.

BAKKER, Eric; PRETSCH, Ernö. Peer reviewed: the new wave of ion-selective electrodes. **Analytical chemistry**, v. 74, n. 15, p. 420 A-426 A, 2002.

BEL ENGINEERING. **ESPECTROFOTÔMETRO UV-VISÍVEL (mono-feixe) MODELO UV-M51.** Disponível em:

<https://www.belequipamentos.com.br/capa.asp?pi=produto&depraiz=1060&proid=863&ref=true>. Acesso em: 05 jun. 2025

BIGUELINI, Cristina Poll; GUMY, Mariane Pavani. Saúde ambiental: índices de nitrato em águas subterrâneas de poços profundos na região sudoeste do Paraná. **Revista Faz Ciência**, v. 14, n. 20, p. 153-153, 2012.

BIRKMANN, Jan et al. UV spectroscopic properties of principal inorganic ionic species in natural waters. **Water Practice & Technology**, v. 13, n. 4, p. 879-892, 2018.

BRASIL, Resolução. 396 CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Publicado no **Diário Oficial de União**, n. 66, p. 66-68, 2008.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA. Resolução CONAMA n. 357. **Diário Oficial da União**, n. 53, p. 58-63, 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Determina a publicação do: Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF., 02 jun. 2003. Disponível em:<http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm>. Acesso em: 07 fev. 2025.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. **Dispõe sobre procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para**

consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília/DF, 14 dez. 2011.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrão de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial [da] União, 2011.

CARDOSO, E. C. A. Mapeamento das transformações socioambientais da bacia hidrográfica do arroio Pepino, 1916–2011/Pelotas (RS). 2012.

CHOI, K. K.; FUNG, K. W. Determination of nitrate and nitrite in meat products by using a nitrate ion-selective electrode. **Analyst**, v. 105, n. 1248, p. 241-245, 1980.

COLLINS, Carol H.; BRAGA, Gilberto L.; BONATO, Pierina S. Fundamentos de cromatografia. In: **Fundamentos de cromatografia**. 2006. p. 453-453.

COLLOS, Y. et al. An optical method for the rapid measurement of micromolar concentrations of nitrate in marine phytoplankton cultures. **Journal of Applied Phycology**, v. 11, p. 179-184, 1999.

Comissão para Assuntos Ambientais – UFPel. Banhado Urbano do Arroio Pepino: características naturais, importância e destinação para a população pelotense. 2021. Relatório técnico - Pró-Reitoria de Extensão e Cultura, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

CONEJO, João Gilberto Lotufo. **Panorama da qualidade das águas superficiais no Brasil**. Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos, 2005.

CONSALTERI, A. et al. Determination of nitrate in vegetables using an ion-selective electrode. **Journal of food composition and analysis**, v. 5, n. 3, p. 252-256, 1992.

Costa, D. D., Kempka, A. P., & Skoronski, E.. **A contaminação de mananciais de abastecimento pelo nitrato: o panorama do problema no Brasil, suas consequências e as soluções potenciais.** *REDE-Revista Eletrônica do PRODEMA*, 10(2), 2017.

CRISCUOLO, Francesca et al. All-solid-state ion-selective electrodes: A tutorial for correct practice. **IEEE Sensors Journal**, v. 21, n. 20, p. 22143-22154, 2021.

DONG, Jing et al. Effective correction of dissolved organic carbon interference in nitrate detection using ultraviolet spectroscopy combined with the equivalent concentration offset method. **RSC advances**, v. 14, n. 8, p. 5370-5379, 2024.

DOS ANJOS GARCIA, Érica Natasha; MORENO, Diego Aparecido Alves Costa; FERNANDES, André Luís Valverde. A importância da preservação e conservação das

águas superficiais e subterrâneas: um panorama sobre a escassez da água no Brasil. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 11, n. 6, 2015.

DRH/SEMA - Departamento de Recursos Hídricos. Secretaria do Meio Ambiente e Infraestrutura. **Termo de Referência: Plano de Recursos Hídricos - Bacia Hidrográfica da Lagoa Mirim e Canal São Gonçalo, 2016**. Disponível em: https://sga.furg.br/images/bacias/Termo-de-Referencia_Planos_Lagoa-Mirim.pdf. Acesso: 10 maio 2025.

EMBRAPA. **Contaminantes emergentes podem ser uma ameaça na água para consumo humano**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/32796742/contaminantes-emergentes-podem-ser-uma-ameaca-na-agua-para-consumo-humano>. Acesso em: 06 fev. 2025.

FANALI, C. et al. Liquid chromatography: Fundamentals and instrumentation. In: **Liquid Chromatography: Fundamentals and Instrumentation: Second Edition**. Elsevier, 2017. p. 1-784.

FEPAM. **Monitoramento da Qualidade da Água**. Disponível em: <https://www.fepam.rs.gov.br/monitoramento-da-qualidade-da-agua>. Acesso em: 06 fev. 2025.

FERNANDES, Julio Cesar Bastos; KUBOTA, Lauro Tatsuo; OLIVEIRA NETO, G. Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão de conceitos. **Quim. Nova**, v. 24, n. 1, p. 120-130, 2001.

FIGUEIREDO, Bethânia Machado. **CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL DO CANAL SÃO GONÇALO-RS**. 2023. Tese de Doutorado. Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

FUNDAJ. **ÁGUAS SUBTERRÂNEAS: O QUE É E QUAL A IMPORTÂNCIA?** Disponível em: <https://www.gov.br/fundaj/pt-br/destaques/observa-fundaj-itens/observa-fundaj/revitalizacao-de-bacias/aguas-subterraneas-o-que-e-e-qual-a-importancia>. Acesso em: 24 abr. 2025.

G³ÓD, B. K. Principles and applications of ion-exclusion chromatography. 1997.

GOLDMAN, Eugene; JACOBS, Richard. Determination of nitrates by ultraviolet absorption. **Journal (American Water Works Association)**, v. 53, n. 2, p. 187-191, 1961.

GOMES, Diony do Nascimento. O efeito das variações sazonais nos parâmetros de qualidade de uma estação de tratamento de água no Ceará. 2024.

GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D.; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S. C.; ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no Sul do Brasil. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.12, p.632-637, 2008.

HANNA INSTRUMENTS. **Polymer membrane, combination ion selective electrode for nitrate.** Disponível em: <https://www.hannainstruments.nl/en/applications-measure-analyze/polymer-membrane-combination-ion-selective-electrode-for-nitrate-hi4113/>. Acesso em: 23 maio 2025.

HIRATA, Ricardo et al. **A revolução silenciosa das águas subterrâneas no Brasil: uma análise da importância do recurso e os riscos pela falta de saneamento.** . [São Paulo]: Instituto Trata Brasil. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/directbitstream/e7d9e125-7b22-4706-915b-a397f8a91784/2928658.pdf>. Acesso em: 24 abr. 2025.

IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de População e Indicadores Sociais, Estimativas da população residente com data de referência 1o de julho de 2024 **IBGE. Censo Agropecuário.** Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/21814-2017-censo-agropecuario.html>. Acesso em: 22 maio 2025.

INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos: DOQ-CGCRE-008. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Base cartográfica contínua na escala 1:250000. Disponível em: . Acesso em: 10 abr. 2022.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Panorama IBGE. Disponível em: <https://censo2010.ibge.gov.br/sinopse/index.php?dados=0&uf=43> >. Acesso em: 10 abr. 2022.

INSTITUTO DE ÁGUA E SANEAMENTO. **Municípios e Saneamento.** Disponível em: <https://www.aguaesaneamento.org.br/municipios-e-saneamento/rs/pelotas>. Acesso em: 30 abr. 2023.

Instituto Nacional de Meteorologia. **Mapa de Estações.** Disponível em: <https://mapas.inmet.gov.br/>. Acesso em: 12 jun. 2025.

JACKSON, Peter E. Ion chromatography in environmental analysis. **Encyclopedia of analytical chemistry**, v. 2779, 2000.

- JOHNSON, Kenneth S.; COLETTI, Luke J. In situ ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 49, n. 7, p. 1291-1305, 2002.
- JORDÃO, Eduardo Pacheco; PESSÔA, Constantino Arruda. **Tratamento de esgotos domésticos**. 2005.
- KORSHIN, Gregory et al. Absorbance spectroscopy-based examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights. **Water research**, v. 43, n. 6, p. 1541-1548, 2009.
- LAMON, Geraldo P. S.. **Água Superficial E Subterrânea**. Disponível em: <https://www.revistatae.com.br/Artigo/166/agua-superficial-e-subterranea>. Acesso em: 24 abr. 2025.
- LE GOFF, Thierry et al. An accurate and stable nitrate-selective electrode for the in situ determination of nitrate in agricultural drainage waters. **Analyst**, v. 127, n. 4, p. 507-511, 2002.
- LOPES, D. S. Avaliação do Lançamento de Efluentes no Canal São Gonçalo. XVIII CIC, XI ENPOS, I Mostra Científica. UFPel. 2008.
- MACHADO, G. Qualidade das águas no Canal São Gonçalo Rio Grande Do Sul – Brasil. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Geografia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2002.
- MARCHESINI, Fernanda Albana; PICARD, N.; MIRO, Eduardo Ernesto. Study of the interactions of Pd, In with SiO₂ and Al₂O₃ mixed supports as catalysts for the hydrogenation of nitrates in water. **Catalysis Communications**, v. 21, p. 9-13, 2012.
- MEDRONHA, G. A.; MILANI, I. C. B.; SOUZA, M. F.; BONCZYNSKI, R. DÉCIO JÚNIOR, R.; SUZUKI, L. E. A. S.; PRÁ, M. D.; COLLARES, G. L. Avaliação da qualidade água do Canal São Gonçalo- RS através do Índice de Qualidade de Água. In: 20º SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, Bento Gonçalves, 2013.
- METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. McGraw Hill Brasil, 2015.
- MILHAM, P. J. et al. Analysis of plants, soils and waters for nitrate by using an ion-selective electrode. **Analyst**, v. 95, n. 1133, p. 751-757, 1970.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE BRASIL. Portaria de Consolidação GM/MS N° 888, de 4 de Maio de 2021: Procedimentos de Controle e de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade. 2021.

- MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.
- MONTES, Diego Cerqueira. Determinação de ânions sulfatos e nitratos em amostras aquosas de campos de petróleo como método de monitoramento de Bactérias Redutoras de Sulfato-BRS. 2017.
- MOTA, Francisco Suetônio Bastos; VON SPERLING, Marcos. Esgoto. Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. **PROSAB edição**, n. 5, p. 428, 2009.
- NAGEL, Gustavo Willy et al. Cálculo da curva número para bacia hidrográfica urbana utilizando diferentes abordagens de classificação para imagem orbital RapidEye: estudo de caso para o arroio Pepino (Pelotas, RS). **Pesquisas em Geociências**, v. 47, n. 2, p. e092016-e092016, 2020.
- NIEDZIELSKI, Przemysław; KURZYCA, Iwona; SIEPAK, Jerzy. A new tool for inorganic nitrogen speciation study: Simultaneous determination of ammonium ion, nitrite and nitrate by ion chromatography with post-column ammonium derivatization by Nessler reagent and diode-array detection in rain water samples. **Analytica chimica acta**, v. 577, n. 2, p. 220-224, 2006.
- Nº, RESOLUÇÃO CONAMA. 396/2008. **Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.**
- OLIVEIRA, B. S. S. de; CUNHA, A. C. da. Correlação entre qualidade da água e variabilidade da precipitação no sul do estado do Amapá. *Revista Ambiente e Água*, v. 9, n. 2, p. 261- 275, 2014.
- PEREZ, Mary Ângela Fávaro. Validação de métodos analíticos: Como fazer? Por que ela é importante. **Boletim de Tecnologia e desenvolvimento de embalagens**, v. 22, n. 3, p. 1-9, 2010.
- SANEP. **Institucional**. Disponível em: <https://portal.sanep.com.br/institucional>. Acesso em: 22 maio 2025.
- SANEP. **Sobre o Sanep**. Disponível em: <https://portal.sanep.com.br/institucional>. Acesso em: 06 fev. 2025.
- SANTOS, Helivania Sardinha dos. **EUTROFIZAÇÃO**. Disponível em: <https://www.biologianet.com/ecologia/eutrofizacao.htm>. Acesso em: 14 maio 2025.

SCORSAFAVA, Maria Anita; SOUZA, Arlete de; ALVES, G. Método espectrofotométrico na região UV a 205 nm para determinação de íon nitrato em água: validação. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, p. e1731-e1731, 2017.

SEÇÃO, I.; POLOS DO PROGRAMA, Parágrafo Único Os. Portaria de consolidação Nº 5, de 28 de setembro de 2017. **Política**, v. 20, p. 08, 2018.

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E INFRAESTRUTURA. **Dados Gerais das Bacias Hidrográficas**. Disponível em: <https://www.sema.rs.gov.br/bacias-hidrograficas>. Acesso em: 19 maio 2025.

Secretaria do Meio Ambiente e Infraestrutura. **L040 - Bacia Hidrográfica da Lagoa Mirim e do Canal São Gonçalo**. Disponível em: <https://sema.rs.gov.br/l040-bh-mirim>. Acesso em: 30 abr. 2025.

SILVA, Marcela Fernandes et al. Usability of simplified UV–Vis spectrophotometric methods for the determination of nitrate in the presence of organic matter and chloride as interfering factors. **Water Practice & Technology**, v. 19, n. 3, p. 1061-1070, 2024.

SILVA, Régia Simony Braz Da et al. Avaliação sazonal da qualidade das águas superficiais e subterrâneas na área de influência do Lixão de Salinópolis, PA. **Revista Ambiente & Água**, v. 13, n. 2, p. e 2072, 2018.

SILVEIRA, V. R.; VALENTINI, M. H. K.; SANTOS, G. B.; NADALETI, W. C.; VIEIRA, B. M. Assessment of the Water Quality of the Mirim Lagoon and the São Gonçalo Channel Through Qualitative Indices and Statistical Methods. *Water e Air Soil Pollut*, v. 232, n. 217, 2021.

SINGH, Priyanka et al. A review on spectroscopic methods for determination of nitrite and nitrate in environmental samples. **Talanta**, v. 191, p. 364-381, 2019.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 9.ed., São Paulo: Cengage Learning, 2014.

SMITH, Richard; CAHN, Michael D. **Nitrate to nitrogen conversion and estimating N contribution from irrigation waters containing nitrate**. Disponível em: <https://ucanr.edu/blog/salinas-valley-agriculture>. Acesso em: 28 abr. 2025.

SOUTO, Marco AM et al. A determinação de nitrato em águas por espectrofotometria UV: usos e precauções. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 65, n. 1, p. 66-70, 2006.

SOUZA, M. F. Qualidade da água do Canal São Gonçalo-RS/Brasil: uma avaliação hidroquímica considerando seus usos múltiplos. 2015. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Pelotas, 2015.

STRADIOTO, Marcia Regina; TERAMOTO, Elias Hideo; CHANG, Hung Kiang. Nitrato em águas subterrâneas do estado de São Paulo. **Revista do Instituto Geológico (Descontinuada)**, v. 40, n. 3, p. 1-12, 2019.

VARNIER, Claudia et al. Nitrato nas águas subterrâneas: desafios frente ao panorama atual. **São Paulo: SIMA/IG**, v. 99, 2019.

Vigilância Sanitária de Santa Catarina. **Água para Consumo Humano**. Disponível em: <https://www.vigilanciasanitaria.sc.gov.br/index.php/servicos/profissionais-ses/saude-ambiental/agua-para-consumo-humano.html>. Acesso em: 25 abr. 2025.

VON SPERLING, Marcos. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Lodos ativados. **Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG**, v. 4, p. 415, 1997.

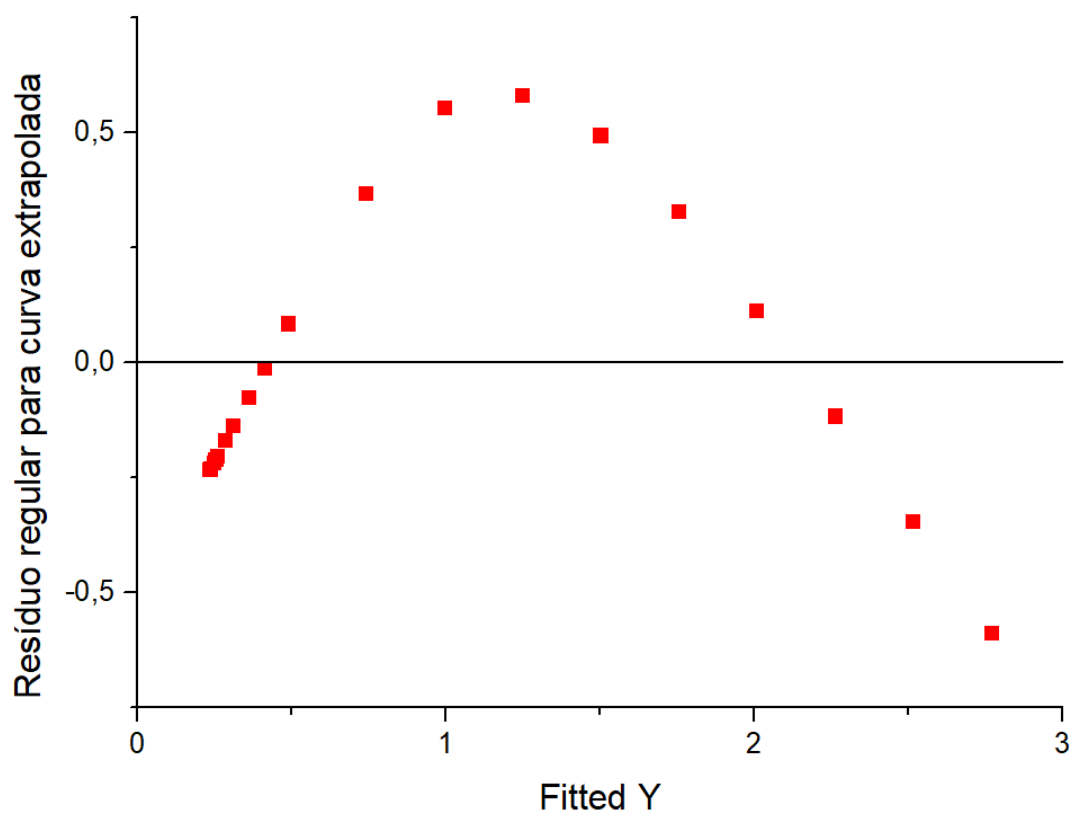
VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, 1996.

ZOPPAS, Fernanda Miranda. Estudo da remoção de nitrogênio em efluentes por nitrificação e desnitrificação simultânea. 2012.

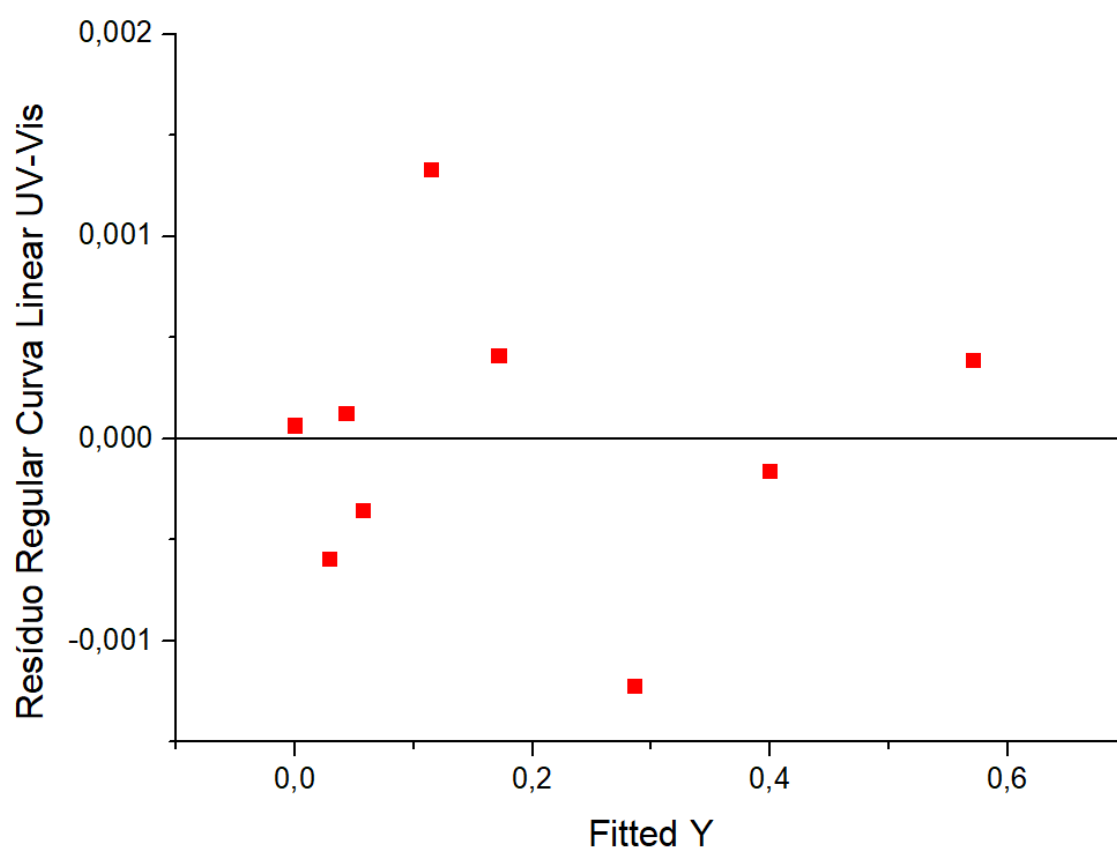
ZOPPAS, Fernanda Miranda; BERNARDES, Andrea Moura; MENEGUZZI, Álvaro. Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 01, p. 29-42, 2016.

Apêndices

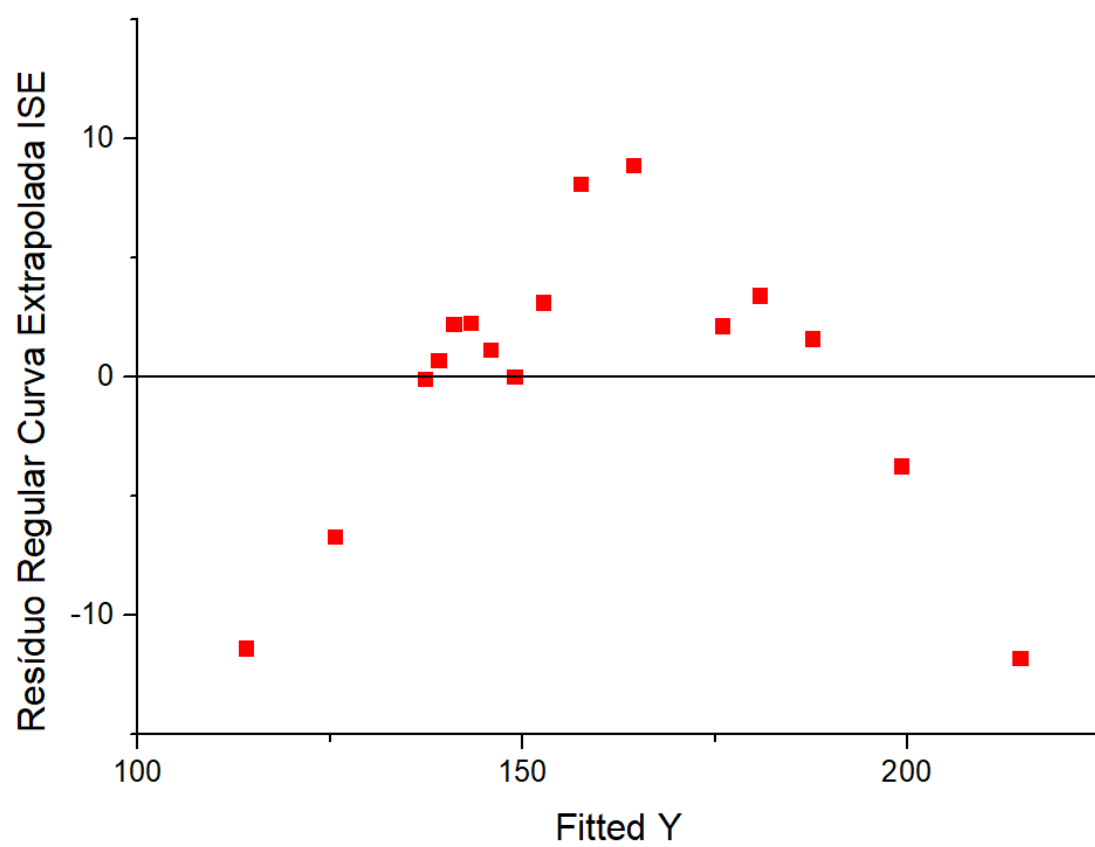
Apêndice A – Teste de resíduo curva extrapolada UV-Vis



Apêndice B – Teste de resíduo curva 0,5 a 10 mg/L de nitrato



Apêndice C – Teste de resíduo curva extrapolada ISE



Apêndice D – Curva proposta para ISE de 2,5 a 20 mg/L de nitrato

