AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ÍON FOSFATO EM RECURSOS HÍDRICOS DE ALGUMAS CIDADES DO LITORAL PARANAENSE

EVALUATION OF THE CONCENTRATION OF PHOSPHATE ION IN WATER RESOURCES OF SOME CITIES OF PARANAENSE COAST

CUNHA, Ellen Joana Nunes Santos; ROCHA, José Roberto Caetano da*;

Universidade Estadual do Paraná - Campus Paranaguá, Departamento de Ciências Biológicas, R. Comendador Correia Júnior, 117, CEP 83203-560, Paranaguá - PR, Brasil
(fone: +55 41 3423 3644; fax: +55 41 3423 1611)

** Autor correspondente*
e-mail: jose.rocha@unespar.edu.br

Received 19 November 2014; received in revised form 10 December 2014; accepted 14 December 2014

RESUMO

Neste trabalho são apresentados os resultados da concentração do macronutriente fósforo, na forma do íon fosfato. Esses resultados foram obtidos espectrofotometricamente pelo método azul de molibdênio, em amostras de águas de rios retiradas de quatro locais de cidades do litoral Paranaense. Durante os ensaios se percebeu que a concentração, do referido íon, apresentou valores muito acima daqueles preconizados pela Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Também se relacionou e se discutiu esses valores com outros valores publicados anteriormente por outros pesquisadores, indicando as possíveis implicações que essas altas concentrações ocasionam ao meio ambiente do litoral Paranaense. Por fim, se avaliou as possíveis causas do aumento significativo da concentração desse íon próximo aos Portos de Paranaguá e de Antonina.

Palavras-chave: Fósforo, macronutriente, atividade antrópica, eutrofização.

ABSTRACT

This paper presents the results of the concentration of macronutrient phosphorus in the form of phosphate ion. These results were obtained spectrophotometrically by the molybdenum blue method using river water samples from four locations in the coastal cities of Paraná state. The tests showed that the concentration of this particular ion was much higher than the amount recommended in Resolution 357 of the National Environmental Council (CONAMA). These findings were discussed and compared to the results of previous research, aiming to demonstrate the implications these high concentrations have on the environment of Paraná's coastline. Finally, the study assessed the possible causes for the significant increase in the concentration of this ion close to the Port of Paranaguá and Antonina.

Keywords: Phosphorus, macronutrient, anthropogenic activity, eutrophication.

INTRODUÇÃO

A região litorânea Paranaense é constituída por sete municípios: Antonina, Guaraqueçaba, Guaratuba, Matinhos, Morretes, Paranaguá e Pontal do Paraná, e que representa apenas 3% da superfície do Estado do Paraná existe a prática da agricultura intensiva e da agricultura orgânica, sendo que elas são importantes fontes de renda para a população local. Na agricultura

intensiva, que visa garantir a produção agrícola máxima, são adicionadas quantidades elevadas de nitrogênio e fósforo, frequentemente superiores à própria capacidade de assimilação dos vegetais (Roberts, 2008). Esse fato prejudica os agricultores orgânicos, visto que esta prática não é permitida em áreas de produção de culturas orgânicas. Além do que "se considera

sistema orgânico de produção agropecuária, todo aquele em que se adotam técnicas específicas, mediante a otimização do uso dos recursos naturais e socioeconômicos disponíveis”. Sendo que outro fator é do respeito à integridade cultural das comunidades rurais, tendo por objetivo a sustentabilidade econômica e ecológica, a maximização dos benefícios sociais, à minimização da dependência de energia não renovável. Empregando, sempre que possíveis métodos culturais, biológicos e mecânicos, em contraposição ao uso de materiais sintéticos. Com a eliminação do uso de organismos geneticamente modificados e radiações ionizantes, em qualquer fase do processo de produção, processamento, armazenamento, distribuição e comercialização, e a proteção do meio ambiente (Brasil, 2003).

Esse contraponto é intensificado pelo fato do Brasil ser um dos maiores produtores mundiais de alimentos e de agronegócio que utiliza grande quantidade de fertilizantes, pois a maioria dos seus solos é pobre nas concentrações de macronutrientes como o P, K e N. Não esquecendo que o agronegócio é um dos mais fortes segmentos da economia brasileira representando um terço da riqueza do país. Assim, o agronegócio responde por 42% da receita de exportações, além de ser responsável por 17,7 milhões de trabalhadores no campo (ANDEF, 2004).

No município de Paranaguá está localizado o maior porto graneleiro do hemisfério sul. Por esse porto escoam a maior parte da produção nacional de grãos, sendo que este fato está diretamente ligado à infra-estrutura logística para o embarque de grãos e a proximidade dos grandes centros produtores do agronegócio. Devido a esses fatores o complexo paranaense é um dos maiores corredores de exportação da produção agrícola nacional, bem como de importações de fertilizantes que apresentam em sua composição os elementos fósforo, nitrogênio e potássio (APPA, 2011).

O fósforo existe em certa abundância na natureza, sendo o décimo elemento químico mais comum. Ele é encontrado principalmente na forma de fosfatos neutros e fosfatos alcalinos (Leprevost, 1978). Seus minérios são rochas naturais que se formam em ambientes geológicos variados. Quando em quantidade e

concentração suficientes, formam depósitos de valor econômico ideal para exploração. Cerca de 90% destes minérios são utilizados diretamente, ou após o seu beneficiamento na agricultura como fertilizante (Loureiro *et al.*, 2008).

O fósforo juntamente com o nitrogênio e o potássio são os principais macronutrientes, sendo que o fósforo é fundamental no processo de conversão da energia solar em alimento, fibra e óleo vegetal pelas plantas. O mesmo desempenha função chave na fotossíntese, no metabolismo de açúcares, no armazenamento e transferência de energia, na divisão celular, no alargamento das células e na transferência da informação genética (Oliveira *et al.*, 2013). Em razão de sua baixa disponibilidade em regiões de clima tropical, esse nutriente é considerado o mais importante para o crescimento de plantas aquáticas. Todavia a presença em excesso dessa substância afeta o comportamento químico do recurso hídrico, sendo que um deles é o crescimento exacerbado das plantas aquáticas que impede a penetração dos raios solares em áreas mais profundas, alterando todo o equilíbrio biológico e químico ali presente. Esse fenômeno é conhecido como eutrofização (Brasil, 2006).

As fontes naturais de fósforo para os ambientes aquáticos são o intemperismo de rochas fosfáticas (apatita), lixiviação dos solos e deposição atmosférica. Enquanto que o aporte de compostos fosfatados oriundos de fontes antrópicas, ou seja, em decorrência da ocupação e do uso do solo, como os esgotos domésticos, efluentes industriais e o uso de fertilizantes químicos na agricultura e aquicultura representam sérios problemas ambientais (Baird, 2008).

Os ecossistemas aquáticos, quando recebem esses resíduos, incorporam, ao longo do tempo, as substâncias provenientes de fontes naturais, visto que essas concentrações raramente são elevadas. Entretanto, as outras substâncias fosfatadas que são lançadas nos corpos d'água pela ação antrópica, resultam em sérios problemas de qualidade de água, que demandam investigações e investimentos para sua recuperação (Reis *et al.*, 2014).

Nesse contexto foram avaliadas as concentrações de fósforo na forma de fosfato em amostras de águas superficiais para avaliar a

contaminação antrópica da região litorânea. Também são discutidos valores produzidos por outros pesquisadores em amostras de água (APPA, 2013), de solo (Reis *et al*, 2014) e de sedimentos (Cazati, 2010) localizados nessa região litorânea.

DESENVOLVIMENTO:

Foram retiradas amostras superficiais de água, ou seja, menor do que 30 cm de profundidade, em quatro pontos de coleta, que apresentam utilizações diversas como: agricultura, pesca, descarte de efluentes, entre outros. De cada um desses locais foram retiradas amostras de três pontos distintos para melhor avaliar a região estudada. O primeiro local de coleta foi o Rio Itiberê - Paranaguá/PR (Ponto 1: S 25° 52' 305 / W 48° 50' 506; Ponto 2: S 25° 51' 866 / W 48° 50' 330; Ponto 3: S 25° 51' 728 / W 48° 50' 191), nesse local ocorre muito traslado náutico e pescaria moderada. Essa área está localizada na região central da cidade de Paranaguá, e ocorre descarte de águas pluviais em suas margens. O segundo ponto de amostragem foi no Rio Peri (Ponto 1: S 25° 69' 807 / W 48° 50' 232; Ponto 2: S 25° 69' 711 / W 48° 50' 204; Ponto 3: S 25° 69' 665 / W 48° 50' 183) localizado no município de Pontal do Paraná/PR, que fica próximo ao 'Lixão' de Pontal do Paraná. Esse rio cruza a Rodovia Engenheiro Arghus Thá Heyn (PR-407) no Km 17, sendo um dos afluentes do Rio Guaraguaçu. A região mais profunda desse rio é utilizada para movimentação náutica e em toda sua extensão ocorre a prática de pescaria. O terceiro ponto de amostragem foi o Rio Guaraguaçu - Pontal do Paraná/PR (Ponto 1: S 25° 36' 695 / W 48° 29' 037; Ponto 2: S 25° 36' 970 / W 48° 29' 239; Ponto 3: S 25° 37' 678 / W 48° 29' 906), um local com movimento náutico moderado, muito utilizado para pescaria e lazer, sendo que no seu entorno encontra-se uma comunidade ribeirinha que descarta seus efluentes no rio. O quarto local de amostragem foi o Rio Jacareí (Ponto 1: S 25° 34' 065 / W 48° 42' 258; Ponto 2: S 25° 34' 042 / W 48° 42' 242; Ponto 3: S 25° 34' 023 / W 48° 42' 331) localizado no município de Morretes/PR, o mesmo fica próximo à comunidade rural conhecida por Floresta. Nessa região a atividade agrícola é intensa e tem muita relevância para o litoral Paranaense. Em 11 de março de 2011, o local foi atingido por deslizamentos de terra na Serra da Prata na

Serra do Mar devido às intensas chuvas localizadas. Todos os resíduos produzidos no deslizamento foram escoados até o rio, acontecendo significativa alteração física do mesmo, inclusive na profundidade, e que é de fácil constatação após o acidente ambiental.

O período de amostragem desses locais foi realizado no mês de outubro de 2013, sendo que em cada um dos rios foram retiradas três amostras em posições distintas.

Figura 1. Imagem das soluções padrão 0,15(A); 0,30(B); 0,60(C); 0,90(D) e 1,20(E) mg.L^{-1} de fosfato após adição das soluções reagentes.

As amostras foram transportadas para o Laboratório de Bioquímica e Microbiologia da UNESPAR – Campus Paranaguá/PR onde foram realizados ensaios físico-químicos para quantificar alguns parâmetros segundo metodologias consideradas padrão (Rice *et al*, 2012). O elemento químico fósforo disponível foi determinado por espectrofotometria, na forma de fosfato utilizando espectrofotômetro U2M Quimis. Após a mistura da amostra e das soluções padrões (Figura 1) com soluções de molibdato de amônio, ácido ascórbico, ácido nítrico e glicerina ocorreu a formação da coloração azul de molibdênio (Masini, 2008). Em seguida realizaram-se as medições dos valores de absorbância em 660nm, incluindo a calibração do equipamento e também obtenção do branco.

Todos estes ensaios analíticos foram realizados com cinco repetições, para que dessa forma os possíveis erros, que comumente ocorrem em um processo analítico, fossem minimizados. O resultado apresentado foi obtido

pela média e o desvio padrão desses valores. Com esses valores se traçou a curva padrão (Figura 2), e dela foi obtida a equação da reta utilizada para obter os valores de fósforo presente nas amostras retiradas dos diferentes locais amostrados.

Figura 2. Representação gráfica da curva padrão de fósforo e da equação da reta obtida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Na Tabela 1 são apresentados os resultados analíticos obtidos nos ensaios realizados para quantificar o fósforo na sua forma mais estável, que é o íon fosfato. Avaliando esses resultados pode se afirmar que os valores estão muito acima do valor máximo preconizado pela Resolução 357/2005 do CONAMA (Brasil, 2005) que é 0,150 mg L⁻¹, avaliados em ambientes lóticos, sendo esses locais de água corrente. O local denominado como 1 é o braço de mar do Rio Itiberê Paranaguá/PR; o 2 é o Rio Peri Pontal do Paraná/PR; o 3 é o Rio Guaraguaçu Pontal do Paraná/PR e o 4 é o Rio Jacaréi Morretes/PR.

Tabela 1 – Concentração do íon fosfato em rios da região litorânea paranaense.

LOCAIS	AM1(mg.L ⁻¹)	AM2(mg.L ⁻¹)	AM3(mg.L ⁻¹)
1	0,28±0,02	0,74±0,04	0,22± 0,02
2	1,63±0,04	1,83±0,01	1,94± 0,02
3	1,90±0,10	1,75±0,13	1,88± 0,07
4	0,85±0,04	0,74±0,02	0,72 ±0,02

1 - Braço de mar do Rio Itiberê Paranaguá/PR; 2 - Rio Peri Pontal do Paraná/PR; 3 - Rio Guaraguaçu Pontal do Paraná/PR; 4 - Rio Jacaréi Morretes/PR.

Os locais avaliados nesse estudo apresentam forte atividade antrópica em suas adjacências, tais como moradias sem tratamento de esgoto, presença de lixões em suas margens, atividades

agrícolas, a movimentação portuária de fertilizantes e de grãos, principalmente naqueles localizados no município de Paranaguá/PR.

Os valores de concentração de fósforo encontrados são concordantes com aqueles encontrados por Reis *et al* (2014) e também por outros pesquisadores (França *et al* 2013; Cordeiro *et al* 2014; Cazati 2010). Nos seus estudos realizados em propriedade rural de produtos orgânicos, na cidade de Paranaguá/PR, que é abastecida por nascente, Reis *et al* (2014) encontrou valores de até 4,28 mg.L⁻¹ de fósforo. Nesse mesmo estudo eles encontraram até 96,0 mg.kg⁻¹ de fósforo no solo próximo aos locais de retirada de amostra das águas avaliadas. Para amostras de solos até o momento não existem valores de referência preconizados pelo CONAMA, porém não é possível esquecer que esse fósforo presente nas amostras de solo podem se solubilizar e aumentar ainda mais a concentração do referido ânion nas águas de irrigação da propriedade.

Em outro estudo França *et al* (2013) encontrou, no Rio da Vila localizado no município de Paranaguá/PR, concentrações na ordem de 2,85mg.L⁻¹ de fósforo. Esse rio apresenta fortes influências da maré e atravessa diversos bairros do referido município, com altos índices demográficos quando relacionados com outros bairros da cidade.

Já Cordeiro *et al* (2014) avaliando o Rio São Joãozinho, afluente do Rio Guaraguaçu encontrou concentrações de fósforo na ordem de até 2,80 mg.L⁻¹. Esse rio apresenta baixa profundidade, porém é muito influenciado pelas marés. Suas margens estão relativamente preservadas, pois não existem residências construídas próximas às mesmas, sendo que o único momento que o homem tem acesso a esse rio é quando o mesmo cruza a Rodovia Engenheiro Argus Thá Heyn (PR-407). Cazati (2010) realizou estudo detalhado da concentração de fósforo em sedimentos superficiais do complexo estuarino de Paranaguá. Nele o autor relata que a concentração de fósforo no sedimento ao longo do ambiente estuarino do litoral paranaense é alto, sendo assim, um indicador de poluição antrópica. Na região portuária de Antonina o autor encontrou valores entre 800 e 900 mg.kg⁻¹. Já na região portuária de Paranaguá esses

valores são menores ficando entre 500 e 600 mg.kg⁻¹. Em ambos os casos, os valores são altíssimos, visto que nessas regiões ocorre a movimentação de fertilizantes e grãos, e esses produtos utilizam o fósforo em seu processo produtivo.

CONCLUSÕES:

Com os resultados obtidos e a avaliação realizada também por outros autores pode-se afirmar que, o fosfato está presente tanto nos rios da região como no Complexo Estuarino, em altos índices. Acredita-se que esse íon está chegando por vias antrópicas a esses ambientes e seguindo um rastro de contaminação por todo o seu curso natural. Esse processo antrópico ocorre nas baías de Paranaguá e de Antonina faz com que os rios da região que deságuam na mesma, e que sofrem fortes influências das marés, levem concentrações de fósforo até regiões mais distantes.

AGRADECIMENTOS:

Aos acadêmicos da disciplina de Introdução a Química Ambiental de 2013, pelo auxílio na obtenção dos resultados apresentados nesse trabalho.

REFERÊNCIAS:

1. APPA. <http://www.appa.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=488> acesso 14/07/2011 as 11h20.
2. Relatório de Impacto Ambiental. "Novo Porto Terminais Portuários Multicargas e Logística Ltda.", IBAMA, 2013, 106p.
3. Baird, C. Química Ambiental. 2ª Edição. Bookman: Porto Alegre, 2008, p. 498-501.
4. Brasil, Lei Nº 10831 de 23 de dezembro de 2003, dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. Diário Oficial da União de 24/12/2003, Executivo.
5. Brasil, Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 - Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União de 18/03/2005, Executivo.
6. Brasil, Ministério da Saúde. Secretaria de

Vigilância em Saúde. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. – Brasília: Ministério da Saúde, 2006.

7. Cazati, C. A. Fracionamento do Fósforo em Sedimentos Superficiais do Complexo Estuarino de Paranaguá. Dissertação de Mestrado. UFPR: Centro de Estudos do Mar, Pontal do Paraná, PR, 2010, 95p.
8. Cordeiro, T. S.; Motyl, T.; Rocha, J. R. C. Avaliação dos Nutrientes Presentes nas Águas do Rio São Joãozinho-PR. Holos, submetido para publicação, 2014.
9. França, H. T. S. Caracterização Físico-Química das Águas do Rio da Vila em Paranaguá – PR. TCC, 2013, 33p.
10. Leprevost, A. Minerais para a Indústria. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, 1978, p.71-73.
11. Loureiro, F. E. L.; Monte, M. B. M.; Nascimento, M. Agrominerais Fosfato. In. Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações. 2ª Edição. Rio de Janeiro, CETEM, 2008, p. 141-174.
12. Masini, J. C. *Demonstrando os Fundamentos, Potencialidades e Limitações da Análise por Injeção Sequencial*. Química Nova, Vol. 31, n. 3, p. 704-708, 2008.
13. Oliveira, F. T.; Mendonça, V.; Hafle, O. M.; Moreira, J. N.; Maracajá, P. B.; Augusto, J.; Lopes, J. D. A. Fontes orgânicas e doses de fosfato natural na produção de porta-enxertos de goiabeira. Agropecuária Científica no Semi-Árido, v. 9, n. 1, p. 36-42, 2013.
14. Reis, C. S.; Cavallet, L. E.; Rocha, J. R. C. Macronutrientes nas Águas de Irrigação em uma Propriedade de Produção Orgânica em Paranaguá – PR. Periódico Tchê Química. v. 11, n. 22, p. 85-91, 2014.
15. Rice, E. W.; Baird, R. B.; Eaton, A. D.; Clesceri, L. S. (ed.) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd Edition. Washington: American Public Health Association, 2012.
16. Roberts, T. L. Princípios das Melhores Práticas de Manejo de Fertilizantes: Produto Correto, Dose Certa, Época Adequada e Local Adequado. Informações Agronômicas. n. 121, p.11-12, 2008.