

IV-219 - OTIMIZAÇÃO DA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM ÁGUAS NATURAIS POLUÍDAS PELO MÉTODO DO ÁCIDO FOSFÓRICO VANADATO-MOLIBDATO

Simone Maria Ribas Vendrame⁽¹⁾

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Mestre e Doutora em Ciências pelo Programa de Engenharia Química da COPPE (UFRJ). Professora do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ).

Cristiane Ribeiro Mauad⁽¹⁾

Química Industrial pela Universidade Severino Sombra. Mestre e Doutora em Química Analítica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Professora do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ).

José Jorge Chastinet Ribeiro da Costa⁽¹⁾

Graduando em Gestão Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ).

Amanda Chen Lin Ye⁽¹⁾

Técnica em Meio Ambiente pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ). Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal Fluminense (UFF).

Endereço⁽¹⁾: Rua Senador Furtado, 121 - Maracanã – Rio de Janeiro - RJ - CEP: 20.270-021 - Brasil - Tel: (21) 2566-7700 - e-mail: simone.vendrame@ifrj.edu.br

RESUMO

O método de determinação de fósforo utilizando o ácido fosfórico vanadato-molibdato é uma das técnicas colorimétricas a qual possui a faixa de aplicação mais ampla (desde $200 \mu\text{g L}^{-1}$ até $20,0 \text{ mg L}^{-1}$), sendo um método adequado para a determinação de fósforo em águas poluídas e em efluentes. Neste contexto, procurou-se otimizar esta metodologia pela minimização do uso de reagentes assim como da geração de resíduos, além de mostrar ser possível realizar as reações e leituras espectrofotométricas em um único frasco, no caso utilizando os frascos tipicamente destinados às análises de DQO (Demanda Química de Oxigênio). Para alcançar este objetivo, foram investigadas 5 curvas analíticas com variações na quantidade e proporção de reagente e amostra. Para a verificação das curvas foram utilizadas quatro amostras de água natural coletadas ao longo de um rio urbano. Como resultado principal observou-se que para a faixa de determinação de fósforo investigada, 2 a 15 mg L^{-1} , os resultados para as amostras coletadas não apresentaram diferenças significativas. Em relação à alteração da proporção de reagente:amostra sugeridos neste trabalho, foi verificada apenas uma diminuição da sensibilidade da curva de calibração em relação a metodologia original do “Standard Methods”, apresentando coeficientes de variação entre os resultados para as 5 curvas investigadas inferiores a 3,0%. Portanto, conclui-se que as alterações de volume e proporção reagente:amostra investigadas para a determinação de fósforo mostraram-se viáveis, assim como a realização da reação e da leitura da absorbância no mesmo frasco, tornando a análise mais rápida e prática com menor consumo de reagentes e menor geração de resíduos.

PALAVRAS-CHAVE: Fósforo, vanadato-molibdato, águas naturais e águas poluídas.

INTRODUÇÃO

Existe um tênuo limiar no que se refere à presença do fósforo em ambientes aquáticos. Esta substância inorgânica é conhecidamente necessária e muitas vezes indispensável para vários metabolismos presentes na fauna e flora, ou seja, é um elemento essencial a vida. Por outro lado, concentrações de fósforo presentes no ambiente, seja por fonte natural ou antropogênica, acima de certos limites, tornam esta substância um poluente, principalmente quando presentes em cursos d’água.

No ambiente aquático, o fósforo pode advir de fontes naturais, como da lixiviação de material rochoso, da decomposição de material vegetal, ou até mesmo como produto de decomposição e excreção de organismos

terrestres e aquáticos. A contribuição antrópica pode ser relacionada à utilização de fertilizantes em lavouras agrícolas e por despejos inadequados de esgoto sanitário e de certos efluentes industriais - dependendo dos seus processos produtivos (Henze *et al.*, 2008).

Perante a legislação brasileira, conforme consta da Resolução CONAMA 357 de 2005, dentre as 5 Classes pelas quais as águas doces podem ser classificadas, aquela menos restritiva para o parâmetro fósforo total é a Classe 3, sendo que a Classe 4 não possui quaisquer restrições quanto a presença de fósforo. Portanto, esta Resolução determina que os valores máximos para o fósforo total devem seguir as seguintes orientações no caso de cursos d'água classificados como de Classe 3: valores máximos de $0,05 \text{ mgP L}^{-1}$ para ambientes lênticos, $0,075 \text{ mgP L}^{-1}$ para ambientes intermediários e, $0,15 \text{ mgP L}^{-1}$ para ambientes lóticos. No entanto, esta mesma Resolução, complementada pela CONAMA 430 de 2011, não faz qualquer menção para limites de descarte de efluentes no que se refere ao fósforo total, ficando a cargo das legislações estaduais formalizarem limites e controlar o descarte de fósforo em seus efluentes. Contudo, é de senso comum que elevadas concentrações ou excesso de fósforo em cursos hídricos pode ser responsável por desequilíbrios no meio ambiente tais como a proliferação exacerbada de algas e a eutrofização acelerada (Macêdo, 2007), sendo no mínimo um indicativo de poluição.

Órgãos Internacionais como o “National Sanitation Foundation” nos Estados Unidos criaram em 1970 um índice global de avaliação da qualidade das águas conhecido no Brasil pela sigla “IQA – Índice de Qualidade das Águas”. Dentre os nove parâmetros que compõem o IQA encontra-se o fósforo total, demonstrando a relevância deste parâmetro para a qualidade dos recursos hídricos (ANA, 2018).

Segundo a APHA (2005), responsável pelo principal manual de metodologias a serem aplicadas na área ambiental, o fósforo pode estar presente nas águas e/ou efluentes em diferentes condições tais como: ortofosfatos, polifosfatos e fosfatos orgânicos, na forma solúvel, em materiais particulados, em sedimentos e ainda na composição de micro-organismos e de organismos superiores.

Existem várias técnicas padronizadas para a determinação de fósforo em matrizes ambientais, dentre elas pode-se citar os métodos colorimétricos como o do ácido fosfórico vanadato-molibdato, o do cloreto estanhoso e o método do ácido ascórbico, além das técnicas por injeção em fluxo (APHA, 2005).

A técnica que utiliza o ácido fosfórico vanadato-molibdato é uma das técnicas colorimétricas, portanto, de fácil aplicação e, principalmente, a qual possui a faixa mais ampla para a determinação de fósforo, desde $200 \mu\text{g L}^{-1}$ até 20 mg L^{-1} . Neste caso, sendo um método adequado para a determinação de fósforo em águas poluídas e em efluentes, e portanto, por suas características foi o método escolhido para o desenvolvimento deste trabalho.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal otimizar o método de determinação de fósforo pela metodologia do ácido fosfórico vanadato-molibdato e verificar sua aplicação em matrizes ambientais. Para cumprir este objetivo foram coletadas amostras de água em quatro pontos distintos ao longo do curso de um rio urbano. Os objetivos específicos do estudo foram: (1) a minimização do uso de reagentes e da geração de resíduos, tornando a metodologia mais compatível com a química verde e (2) a adequação da análise de forma a permitir que as reações ocorram no mesmo frasco que são realizadas as leituras espectrofotométricas. Para tal finalidade foram utilizados frascos tipicamente destinados às análises de DQO (Demanda Química de Oxigênio), visando proporcionar a diminuição de tempo e esforço durante a realização da análise.

MATERIAIS E MÉTODOS

Dentre os vários parâmetros ambientais utilizados para a avaliação da qualidade das águas dos cursos hídricos, além de outros interesses, a determinação de fósforo é necessária quando se deseja realizar o cálculo do IQA pois é um dos parâmetros indispensável para a obtenção do mesmo.

Neste contexto, observou-se a possibilidade de otimizar a técnica de determinação de fósforo pelo método colorimétrico 4500-P C (Ácido fosfórico vanadato-molibdato) do “Standard Methods” (APHA/2005). A escolha deste método, dentre os três métodos colorimétricos disponíveis, foi por conta do método com vanadato-molibdato apresentar a faixa da curva analítica linear mais ampla, desde $200 \mu\text{gP L}^{-1}$ até 20 mgP L^{-1} , faixa apropriada para amostras de águas naturais com diferentes graus de poluição.

Com este intuito construíram-se 5 curvas analíticas para avaliar se a alteração do volume de amostra e reagente adicionados alterariam o resultado da concentração de fósforo nas amostras, tendo sido utilizadas neste trabalho águas coletadas no Rio Maracanã para a avaliação das 5 curvas.

O rio Maracanã é um rio urbano situado na cidade do Rio de Janeiro, pertencente a sub Bacia do Mangue, o qual possui sua nascente na Floresta da Tijuca e deságue na baía de Guanabara. Por conta da sua localização é um rio que recebe constantemente aportes de poluição.

Além das águas coletadas servirem como amostras naturais para testar as variações propostas para a determinação de fósforo pelo método do ácido fosfórico vanadato-molibdato, teve-se também como objetivo da coleta verificar a contribuição das atividades antropogênicas ao longo do curso do rio, desde um ponto o mais próximo possível da sua nascente até o mais próximo possível do seu deságue pelo cálculo do IQA (resultados apresentados em outro trabalho). Para este fim, portanto, foi realizada a coleta das águas do rio Maracanã em 4 pontos distintos ao longo do seu leito, de modo sequencial e na mesma data, iniciando pelo ponto mais próximo a nascente e finalizando pelo ponto mais próximo a sua foz, conforme marcado na Figura 1.

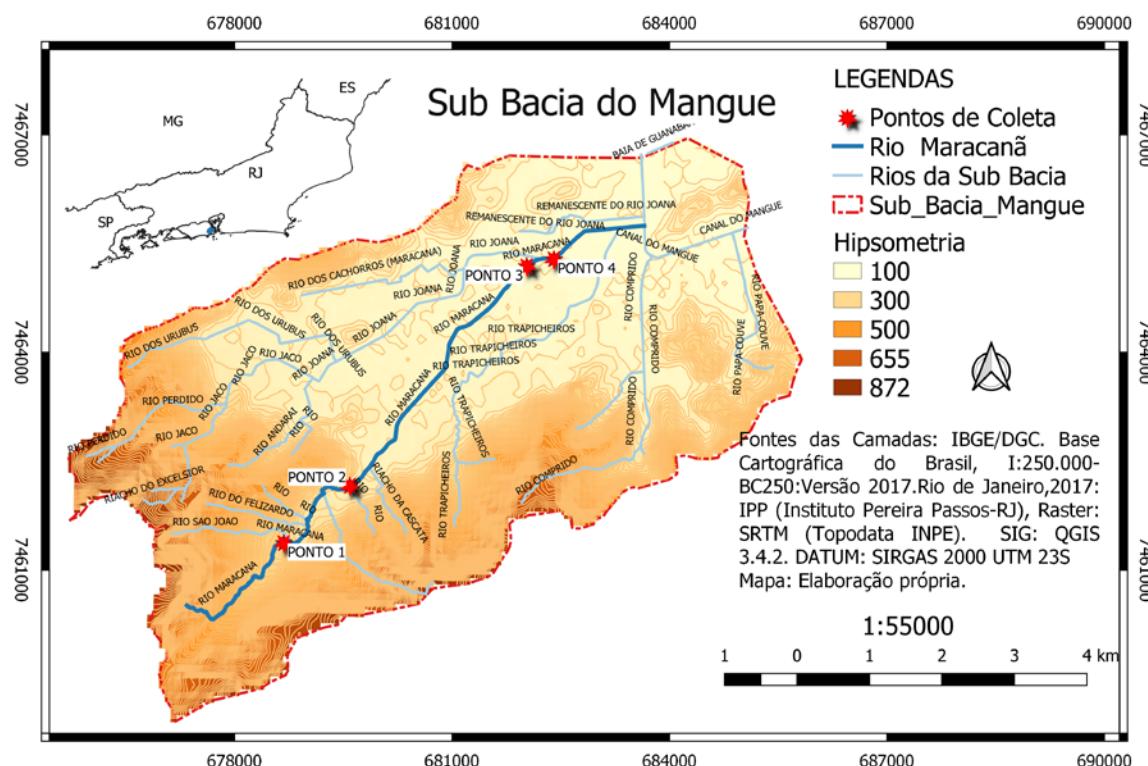


Figura 1. Mapa da sub-bacia do Mangue na cidade do Rio de Janeiro, a qual pertence o rio Maracanã, e a marcação dos 4 pontos de coleta das águas ao longo do seu leito.

A técnica de interesse neste trabalho para a determinação do fósforo, conforme apresentada no “Standard Methods” determina que: sejam utilizados até 35 mL de amostra, conforme concentração de fósforo na mesma, adicione-se 10 mL da solução reagente de vanadato-molibdato e complete-se com água destilada em balão de 50 mL. Após 10 min, a leitura da absorbância deve ser realizada em comprimento de onda entre 400 e 490 nm.

Portanto, foram testadas 3 curvas analíticas mantendo-se a proporção de 35:10:5 mL para amostra:reagente:água, respectivamente e outras duas curvas analíticas alterando minimamente esta proporção para 15:5:5 mL também para amostra:reagente:água, respectivamente. Assim a configuração das 5 curvas consta da Tabela 1.

Tabela 1. Diferenças entre as 5 curvas analíticas investigadas.

Curvas	Volume de amostra (mL)	Volume da solução de vanadato-molibdato (mL)	Volume de água destilada (mL)
1	35	10	5,0
2	7,0	2,0	1,0
3	3,5	1,0	0,5
4	15	5,0	5,0
5	3,0	1,0	1,0

As curvas 1, 2 e 3 possuem a mesma proporção entre volume de amostra e reagente, sendo que o objetivo da variação foi diminuir o volume total de forma prática o suficiente para utilizar o tubo do DQO (volume útil de 10 mL) como o frasco para realizar a reação e para a leitura da absorbância diretamente.

As curvas 4 e 5, possuem a mesma proporção entre volume de amostra e reagente, porém ligeiramente distinta das curvas 1, 2 e 3, ou seja, uma alteração na proporção de 14,20% em relação à proporção sugerida no “Standard Methods” para concentrações de fósforo até $1,0 \text{ mgP L}^{-1}$. Esta alteração foi proposta, por conta da possibilidade de se trabalhar com volumes mais acessíveis analiticamente e também para verificar o quanto a variação na proporção amostra:solução reagente pode vir, ou não, interferir no resultado de fósforo nas amostras, considerando que o método conforme apresentado no “Standard Methods” permite esta alteração.

As curvas analíticas foram confeccionadas com 7 pontos de concentrações distintas, utilizando como padrão para o fósforo a substância dihidrogenofosfato de potássio anidro (KH_2PO_4). As diluições para a curva analítica partiram de uma solução padrão preparada com 50 mg L^{-1} . Os 7 pontos escolhidos para construir as curvas analíticas foram: 2,0; 5,0; 7,0; 8,0; 10; 12 e 15 mg L^{-1} . As cinco curvas foram realizadas em triplicata em dias distintos pelo mesmo analista.

As amostras coletadas em quatro pontos ao longo do curso do rio Maracanã foram filtradas em membranas de nitrato celulose de $45 \mu\text{m}$ e não sofreram nenhum tratamento prévio de hidrólise, portanto, foi determinado nas mesmas apenas o fósforo livre dissolvido. As quatro amostras foram processadas nas mesmas proporções e condições de cada uma das 5 curvas analíticas apresentadas neste trabalho. Realizou-se sete réplicas para cada uma das 4 amostras.

As absorbâncias foram lidas no comprimento de onda fixo de 420 nm, em espectrofotômetro UV-VIS modelo DR5000, marca Hach, comprimento de onda indicado na metodologia padrão para a faixa da curva investigada, ou seja, a partir de $2,0 \text{ mgP L}^{-1}$. Os frascos de vidro utilizados, tanto para promover a reação da solução reagente com o fósforo presente nos padrões, assim como possivelmente presente nas amostras, quanto para a leitura da absorbância na determinação do fósforo foram aqueles usualmente destinados para a determinação de DQO pelo método espectrofotométrico, os quais possuem 10 mL de volume útil e são da marca Hach.

RESULTADOS OBTIDOS

A Figura 2 mostra as curvas obtidas pelo resultado médio das réplicas da absorbância em cada ponto para as cinco curvas analíticas avaliadas.

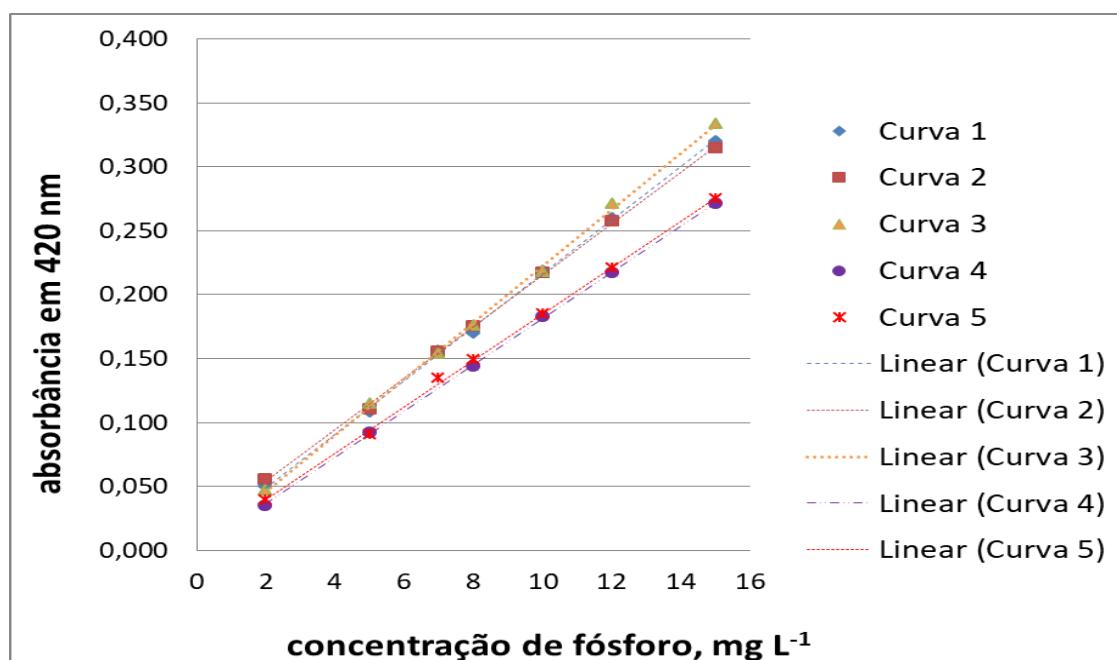


Figura 2. Comparação entre as curvas analíticas para determinação de fósforo com distintos volumes de amostra e reagente.

Observam-se na Figura 2 dois perfis distintos. Um que agrupa as curvas 1, 2 e 3 (grupo 1) e outro, as curvas 4 e 5 (grupo 2). Os valores de absorbância observados nas curvas do grupo 1 foram ligeiramente acima dos obtidos para as curvas do grupo 2, que mostraram comportamento idêntico entre si. A precisão das medidas obtidas pelas curvas de calibração do grupo 1 foi avaliada a partir do teste de Cochran. O intuito foi avaliar se as 3 curvas possuíam o mesmo comportamento a ponto de poderem ser consideradas uma única curva e não haver diferenças estatísticas quanto aos dados obtidos através das mesmas. Ao trabalhar com as três curvas como se fossem uma curva única, o teste estatístico mostrou comportamento homocedástico, e o gráfico de resíduos não apresentou tendência, comprovando não somente a linearidade da curva de calibração, como também a possibilidade da diminuição das concentrações da solução reagente (vanadato-molibdato), mantendo as proporções propostas pela metodologia original.

A Tabela 2 apresenta as médias e desvios padrão dos coeficientes angulares “a” e lineares “b”, assim como a correlação “R²” para as equações obtidas a partir das curvas analíticas apresentadas na Figura 2. Os coeficientes angulares observados para as curvas 4 e 5 mostram uma pequena perda da sensibilidade do método (14,26%) em relação as curvas 1, 2 e 3, ao alterar a proporção de 3,5:1 de volume de amostra e volume de reagente vanadato-molibdato para proporção de 3:1.

Tabela 2. Resultados médios e respectivos desvios padrão dos coeficientes angulares e lineares das curvas analíticas, o R² das mesmas.

	Coeficiente angular (a)	Coeficiente linear (b)	R ²
Curva 1	0,0211 ± 0,00008	0,00087 ± 0,00407	0,9990 ± 0,00005
Curva 2	0,0204 ± 0,00118	0,0124 ± 0,00985	0,9991 ± 0,00432
Curva 3	0,0220 ± 0,00028	0,0020 ± 0,00218	0,9979 ± 0,0041
Curva 4	0,0181 ± 0,00002	0,0015 ± 0,0019	0,9995 ± 0,0001
Curva 5	0,0182 ± 0,00027	0,0028 ± 0,00332	0,9995 ± 0,00111

Ainda na Tabela 2 observa-se que os desvios padrão calculados para todos os parâmetros das curvas foram da ordem de 10^{-3} ou inferiores, mostrando boa repetibilidade das curvas analíticas em todos os casos. A partir do R^2 comprova-se a adequada linearidade das curvas para a faixa de fósforo investigada (2,0 a 15mg L⁻¹). Com exceção apenas da curva 3, todas as demais apresentaram R^2 acima de 0,999.

A concentração de fósforo para cada um dos 4 pontos amostrados do rio Maracanã foi determinada em cada uma das 5 curvas de calibração investigadas conforme consta na Tabela 3, sendo apresentados os valores médios de 7 réplicas e seus respectivos desvios-padrão.

Tabela 3. Concentração de fósforo (mg L⁻¹) determinada a partir de 5 curvas analíticas distintas para 4 pontos de coleta no rio Maracanã.

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
Curva 1	$0,6640 \pm 0,036669$	$4,7262 \pm 0,294445$	$7,5089 \pm 0,15518$	$7,1907 \pm 0,136645$
Curva 2	$0,5393 \pm 0,045401$	$4,9692 \pm 0,253461$	$7,0727 \pm 0,047255$	$6,9613 \pm 0,051599$
Curva 3	$0,5676 \pm 0,037692$	$4,7434 \pm 0,053305$	$7,1351 \pm 0,020441$	$7,0446 \pm 0,020441$
Curva 4	$0,5268 \pm 0,158656$	$5,0550 \pm 0,132808$	$7,4902 \pm 0,049949$	$7,3391 \pm 0,128133$
Curva 5	$0,4045 \pm 0,102414$	$4,9464 \pm 0,080686$	$7,4387 \pm 0,122759$	$7,2213 \pm 0,100032$

Foi realizada a análise descritiva dos resultados obtidos para a determinação de fósforo nas amostras do rio Maracanã, conforme pode ser observado na Tabela 4 e pela avaliação em Box-plot (Figura 2) utilizando o software Statistica 6.0.

Tabela 4. Análise descritiva da concentração de fósforo (mg L⁻¹) determinada a partir de 5 curvas analíticas distintas para 4 pontos de coleta no rio Maracanã.

Pontos amostrais	Mínimo (mg L ⁻¹)	Máximo (mg L ⁻¹)	1º Quartil	3º Quartil	Desvio padrão	Variância	Coeficiente de variação (CV%)
P1	0,4045	0,6640	0,5268	0,5676	0,0931	0,008668	17,23
P2	4,7262	5,0550	4,7434	4,9692	0,1458	0,021245	2,982
P3	7,0727	7,5089	7,1351	7,4902	0,2084	0,043418	2,843
P4	6,9613	7,3391	7,0446	7,2213	0,1493	0,022302	2,088

A partir da análise descritiva dos dados foi possível observar que para as amostras dos pontos 2, 3 e 4, o coeficiente de variância (CV%) dos resultados obtidos nas 5 curvas foi inferior a 3%, mostrando que para a finalidade aplicada, a alteração da metodologia pouco influenciou no resultado final.

As amostras do ponto 1, que possuem as menores concentrações apresentaram o maior CV%. Esse comportamento pode ser justificado pelo fato do primeiro ponto da curva analítica investigada no presente trabalho não abranger concentrações tão baixas quanto a observada no ponto 1. Sendo assim, a quantificação da concentração de fósforo neste ponto está sendo utilizada apenas como um comparativo para a avaliação da evolução da concentração do fósforo ao longo do rio. Ademais, é de conhecimento comum na área analítica que quanto menor a concentração maior as chances de erros analíticos, o que também justifica o elevado CV% encontrado.

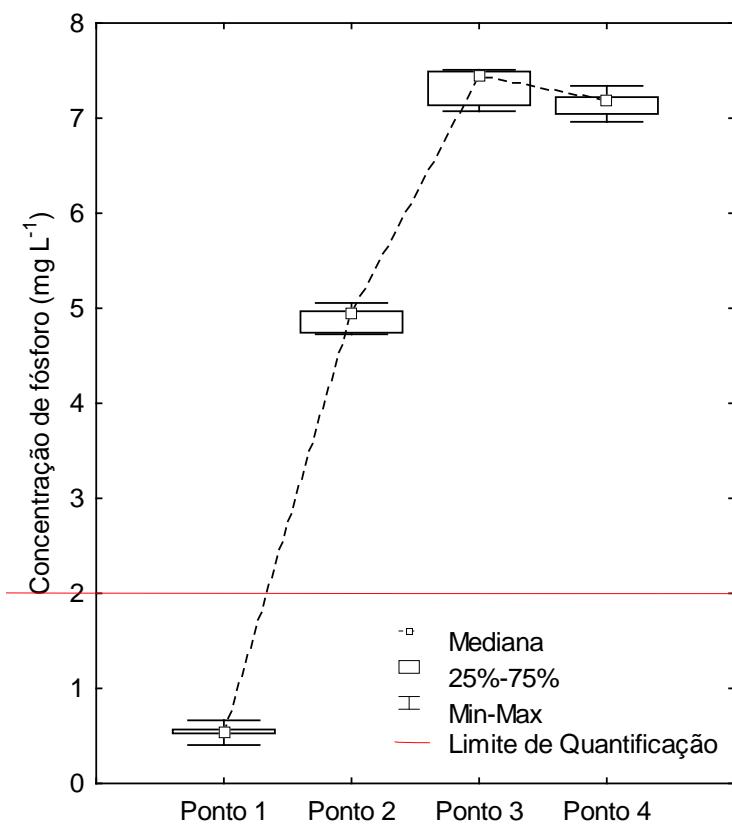


Figura 2. Gráfico de Box-plot da concentração de fósforo obtida para cada ponto amostral do rio Maracanã pelas 5 alterações metodológicas propostas para cada curva de calibração.

Em termos de avaliação da qualidade das águas do rio Maracanã ao longo do seu curso, foi possível observar a crescente concentração de fósforo ao longo do seu leito desde o ponto 1 (mais próximo possível de sua nascente) até os pontos 3 e 4. Vale acrescentar que alguns metros antes do ponto de coleta número 4, as águas do rio Maracanã recebem as águas do rio Joana, conforme pode ser observado na Figura 1. Este fato justifica a proximidade da coleta dos pontos 3 e 4, pois pretendia-se avaliar a possível alteração da qualidade das águas do rio Maracanã a partir da contribuição das águas do rio Joana. Somente em termos de fósforo, único parâmetro investigado no presente trabalho, observa-se uma variação insignificante em termos de concentração média entre os pontos 3 e 4, apresentando 7,07 e 6,96 mg L⁻¹ de fósforo, respectivamente. Sendo assim sugere que a qualidade das águas do rio Joana, no que se refere à presença de fósforo está muito próxima a qualidade das águas do rio Maracanã.

No geral, infere-se que o aumento de fósforo está diretamente ligado ao aporte de esgoto sanitário ao longo do leito do rio Maracanã. A fonte de fósforo neste caso, muito provavelmente seja oriunda dos detergentes e sabões utilizados domesticamente e que possuem substâncias fosforadas em suas formulações.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A diminuição do volume de reagente e de amostra propostos e investigados no presente trabalho, empregados na metodologia de determinação de fósforo pelo método ácido fosfórico vanadato-molibdato, associada a utilização de frascos de DQO se mostrou apropriada, permitindo que se tenha uma economia na quantidade dos reagentes utilizados assim como na minimização da geração de resíduos. Ademais, mostrou ser viável realizar a

reação e a leitura da absorbância em um único frasco, sem a necessidade de transferência para a cubeta de leitura no espectrofotômetro, tornando a análise mais rápida e prática.

A alteração da proporção amostra:reagente, conforme sugerido pela metodologia original do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” apresentou diminuição da sensibilidade das curvas analíticas, porém, não alterou de forma significativa os resultados da concentração de fósforo obtidas nas amostras de águas naturais poluídas, como as do rio Maracanã, mostrando inicialmente que a alteração das proporções também pode ser viável. Ainda assim, levando em consideração os resultados de fósforo obtidos para as amostras dentro da faixa de concentração utilizada para as 5 curvas analíticas investigadas obtiveram-se coeficientes de variação inferiores a 3,0% para todos os resultados.

Estudos futuros serão realizados buscando validar a alteração metodológica proposta para o método ácido fosfórico vanadato-molibdato frente a outras metodologias utilizadas tradicionalmente para a determinação do fósforo em amostras de águas poluídas e/ou efluentes, assim como explorar a curva de calibração para as concentrações mais baixas, entre os $200 \mu\text{g L}^{-1}$ (conforme sugere o “Standard Methods”) até $2,00 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto inferior da curva utilizado no presente trabalho).

No que se refere às águas no rio Maracanã, embora um único parâmetro não seja o ideal para se tirar conclusões a respeito da sua qualidade, observou-se claramente um aumento da concentração de fósforo ao longo do seu leito, levando a inferir que este aumento não é um fenômeno natural e que ocorre contribuição antropogênica, muito provavelmente de esgoto doméstico ao longo do seu leito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA/AWWA/WEF. EATON, A.D. et al. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21^a ed. Washington: American Public Health Association, 2005
2. BRASIL, Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U.
3. BRASIL, Resolução CONAMA nº430, de 13 de maio de 2011. Condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água. Publicado no D.O.U.
4. HENZE, M.; LOOSDRECHT, M. C.; EKAMA, G. A.; BRDJANOVIC, D. Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design. London: IWA Publishing, 2008.
5. MACÊDO, J. A. B. Águas & águas – 3^a edição - Belo Horizonte – MG: CRQ-MG, 2007.