

Padronização de curvas para análise de fósforo presente em ambientes de água doce

Standardization of curves for phosphorus analysis in freshwater environments

RESUMO

Júlia Dias da Silva

juliadiasutfpr@outlook.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Fernanda Ferrari

fernandaferrari@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Renata Perez Calegari

renatacalegari98@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

O presente trabalho objetivou estabelecer as curvas padrões para fósforo total (PT), fósforo total dissolvido (PDT) e fósforo inorgânico dissolvido - ortofosfato (SRP), de modo a subsidiar as análises desses parâmetros de qualidade química da água em projetos envolvendo o Riacho da Trilha Ecológica da UTFPR-DV, desenvolvidos durante o ano de 2020. Para tanto, para cada forma de fósforo, foram estabelecidos pontos com amostras em duplicata contendo concentrações conhecidas do padrão fosfato monobásico de potássio, e posteriormente, procedidas as análises de determinação de PT, PDT e SRP, conforme metodologia específica e leitura espectrofotométrica das amostras. Os resultados das regressões lineares bem como dos coeficientes de correlação sugerem que as curvas padrões estabelecidas apresentam confiabilidade e podem ser utilizadas para subsidiar a avaliação dos parâmetros de qualidade de água em questão, em avaliações de qualidade da água de projetos envolvendo o riacho da Trilha Ecológica da UTFPR-DV.

PALAVRAS-CHAVE: Qualidade da água. Espectrofotometria. Calibração. Eutrofização.

ABSTRACT

This work aimed to establish the standard curves for total phosphorus (PT), total dissolved phosphorus (PDT) and inorganic dissolved phosphorus - orthophosphate (SRP), in order to subsidize the analysis of these water chemical quality parameters in projects involving the UTFPR-DV Ecological Trail Stream, developed during the year 2020. To this end, for each form of phosphorus, points were established with samples in duplicate containing known concentrations of the monobasic potassium phosphate standard, and later the analysis of determination of PT, PDT and SRP, according to specific methodology and spectrophotometric analysis of the samples. The results of linear regressions as well as correlation coefficients suggest that the established standard curves are reliable and can be used to support the evaluation of water quality parameters in question in water quality assessments of projects involving the UTFPR-DV Ecological Trail stream.

KEYWORDS: Water quality. Spectrophotometry. Calibration. Eutrophication.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Devido às diferentes atividades antrópicas impactantes que se propagam de forma acelerada nas últimas décadas, observa-se um grande aumento na utilização dos recursos naturais, gerando assim, alguns efeitos nos ecossistemas aquáticos que causam a alteração da qualidade de água. A liberação de nutrientes (principalmente, nitrogênio e fósforo) na água, provocados pela poluição por material orgânico e fertilizantes, é uma das principais causas de deterioração da qualidade da água, pois está diretamente ligada ao processo de eutrofização (TUCCI, 2008).

Avaliações de qualidade ecológica da água são realizadas envolvendo parâmetros físicos, químicos e biológicos, sendo que as análises físico-químicas permitem o conhecimento instantâneo das condições da água no momento em que são feitas as medições (LOBO; CALLEGARO, 2000). Essas análises, especialmente as relativas às formas de fósforo e nitrogênio, se revestem de extrema importância, uma vez que também podem subsidiar as análises biológicas, bem como permitir cálculos de alguns índices de qualidade de água.

A determinação das concentrações de nutrientes presentes em um corpo aquático pode ser realizada em laboratório por meio de métodos e técnicas analíticas, entre as quais as colorimétricas, utilizando espectrofotometria. Neste caso, o cálculo da concentração de um determinado nutriente é feito através de uma regressão linear, isto é, de uma função, obtida a partir da realização de curvas padrões ou curvas de calibrações.

As curvas padrões, por sua vez, são estabelecidas a partir do preparo de soluções contendo concentrações conhecidas de um determinado nutriente, as quais são lidas em espectrofotômetro para verificação dos respectivos valores de absorbâncias. Uma vez obtidos os valores de absorbâncias destas concentrações conhecidas, aplicam-se regressões lineares [absorbâncias (X) e concentrações (Y)] para obtenção da equação da reta. A equação da reta de regressão permite calcular os valores de Y para quaisquer valores de X dentro do intervalo estudado. Assim, Y é uma previsão feita com base na equação, a qual é considerada para o cálculo de concentrações desconhecidas do nutriente presentes em diversas amostras (BEIGUELMAN, 1994).

Os resultados das regressões lineares podem ser avaliados graficamente por meio de linhas de tendência e do valor do coeficiente de correlação (r^2), que consiste em um número que pode tomar valores entre -1 e +1, indicando a existência ou ausência de correlação entre os valores das absorbâncias e concentrações. O valor de r^2 pode ser interpretado como a proporção de variância em Y que pode ser atribuída à variância em X (BEIGUELMAN, 1994).

É extremamente importante conhecer o coeficiente de correlação (r^2), o qual é um número que pode tomar valores entre -1 e +1, indicando a existência ou ausência de correlação. O valor r^2 pode ser interpretado como a proporção da variância em y que pode ser atribuída à variância em x. No caso do cálculo das concentrações o ideal é que o r^2 esteja o mais próximo possível de 1, revelando que os valores obtidos na elaboração da curva padrão estão o mais próximo da reta, ou seja, a relação entre a concentração e absorbância não foram discrepantes. Em outras palavras, a leitura realizada no espectrofotômetro foi correspondente à concentração exata do nutriente (BEIGUELMAN, 1994).

O Riacho da Trilha Ecológica é um importante ambiente aquático localizado no interior de uma floresta nativa presente no campus Dois Vizinhos da UTFPR-DV. Por ser considerado pristino, ultimamente tem sido alvo de diversos estudos relacionados à qualidade ecológica da água e comunidades biológicas nele presentes, com vistas à sua conservação. Diversas análises químicas da água, entre as quais as de formas de fósforo, têm sido incluídas nesses estudos, e para alcançar a confiabilidade analítica nos procedimentos das análises, faz-se necessário a elaboração das curvas padrões ou curvas de calibração.

Neste sentido, o objetivo do presente trabalho foi estabelecer as curvas padrões para fósforo total (PT), fósforo total dissolvido (PDT) e fósforo inorgânico dissolvido (SRP), de modo a subsidiar as análises desses parâmetros de qualidade química de água em projetos envolvendo o Riacho da Trilha Ecológica, desenvolvidos durante o ano de 2020 na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Dois Vizinhos.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram estabelecidas as curvas padrões para Fósforo Total (PT), Fósforo Total Dissolvido (PDT) e fósforo inorgânico dissolvido (SRP), seguindo os procedimentos descritos nas seções a seguir. Todas as etapas das análises foram realizadas nos laboratórios Ecologia Geral e Multiusuário 1 da UTFPR-DV.

Preparação da vidraria

Buscando eliminar qualquer tipo de contaminação e obter controle da qualidade analítica, toda a vidraria utilizada na preparação das curvas padrões e análises foi preparada com antecedência, por meio de: lavagem com solução sulfocrômica preparada de acordo com (USP, 2004), enxague abundante com água de torneira, seguido por lavagem com ácido clorídrico 1% (HCl1%), enxague abundante com água destilada (pelo menos 4 enxagues), enxague abundante (pelo menos 4 enxagues) com água deionizada, e secagem em estufa à temperatura de 90°C (exceto vidraria volumétrica que foi seca em temperatura ambiente).

Estabelecimento dos pontos das curvas padrões

Para elaboração das curvas padrões, para cada forma de fósforo avaliada, foram estabelecidos seis pontos com concentrações diferentes da solução padrão obtida mediante dissolução do sal fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4) com concentração igual a $40 \mu\text{g.mL}^{-1}$ (Tabela 1).

Tabela 1 – Diluições a partir da solução padrão e as respectivas concentrações das soluções obtidas

Pontos da curva padrão	Diluição (solução padrão em água deionizada)	Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
1	0,025mL/100mL	10
2	0,050mL/100mL	20
3	0,100mL/100mL	40
4	0,400mL/100mL	160
5	0,500mL/100mL	200
6	0,700mL/100mL	280

Fonte: Autoria própria (2020).

Análises de PT, PDT e SRP a partir dos pontos das curvas padrões previamente estabelecidos

Após a preparação dos pontos da curva padrão, procedeu-se a análise das formas de fósforo avaliadas, de maneira individual e na sequência, tomando como amostras as soluções preparadas para cada ponto das curvas. As análises foram realizadas em duplicata e seguindo as metodologias específicas descritas Valderrama (1981) PT, e Strickland e Parsons (1965) para o PDT e fósforo SRP.

Ao final das análises, foram realizadas as leituras das amostras em espectrofotômetro em comprimento de onda de 882 nm, para obtenção dos valores das absorbâncias. Posteriormente, os valores médios das absorbâncias foram contrapostos aos valores reais das concentrações de cada ponto das curvas previamente estabelecidos, para obtenção das regressões lineares, equações da reta, valores de correlação (r^2), linhas de tendência, e gráficos representativos. As análises e plotagens foram feitas através do programa Excel.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 2 estão indicados os valores de absorbância obtidos mediante a leitura das amostras referentes ao fósforo total (PT).

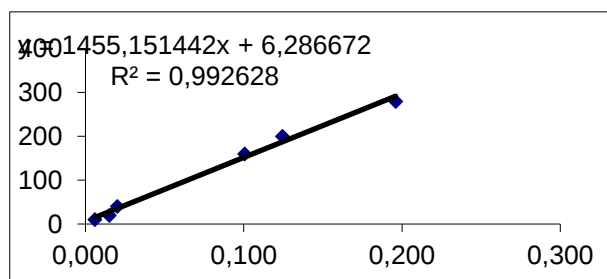
Tabela 2 – Valores de absorbâncias obtidos a partir das amostras da curva padrão do fósforo total (PT)

Amostra	Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Absorbância 1	Absorbância 2	Absorbância média
Ponto 1	10	0,006	0,006	0,006
Ponto 2	20	0,016	0,014	0,015
Ponto 3	40	0,021	0,019	0,020
Ponto 4	160	0,097	0,104	0,101
Ponto 5	200	0,122	0,127	0,125
Ponto 6	280	0,196	0,196	0,196

Fonte: Autoria própria (2020).

A figura 1 representa o gráfico de regressão linear obtido com base nos valores das concentrações conhecidas dos pontos da curva padrão do fósforo total (PT) e nos valores médios de absorbância das amostras de cada ponto, após a análise.

Figura 1 – Gráfico de regressão linear obtido a partir dos valores conhecidos das concentrações de fósforo total (PT) e das absorbâncias médias obtidas após a análise



Fonte: Autoria própria (2020).

O coeficiente de correlação (r^2) obtido para a curva padrão do fósforo total (PT) foi de 0,992628 e a equação resultante está representada na Eq. 1 a seguir (1).

$$y = 1455,151442x + 6,286672 \quad (1)$$

A Tabela 3 apresenta os valores de absorbância obtidos mediante a leitura das amostras referentes ao fósforo total dissolvido (PDT).

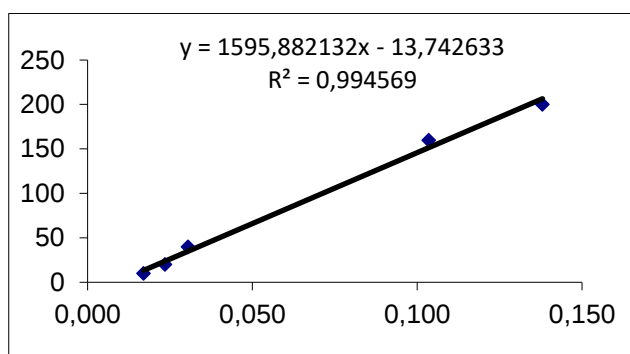
Tabela 3 – Valores de absorbâncias obtidos a partir das amostras da curva padrão do PDT

Amostra	Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Absorbância 1	Absorbância 2	Absorbância média
Ponto 1	10	0,021	0,013	0,017
Ponto 2	20	0,019	0,028	0,024
Ponto 3	40	0,036	0,025	0,031
Ponto 4	160	0,109	0,098	0,104
Ponto 5	200	0,128	0,148	0,138
Ponto 6	280	0,188	0,187	0,188

Fonte: Autoria própria (2020).

Na figura 2 está representado o gráfico resultante da regressão linear entre as concentrações previamente estabelecidas para os pontos da curva padrão e as absorbâncias médias obtidas para a curva padrão do fósforo total dissolvido (PDT).

Figura 2 – Gráfico de regressão linear obtido a partir dos valores conhecidos das concentrações de fósforo total dissolvido (PDT) e das absorbâncias médias obtidas após a análise



Fonte: Autoria própria (2020).

O coeficiente de correlação (r^2) obtido para a curva padrão do fósforo total dissolvido (PDT) foi de 0,994569 e a equação resultante está representada na Eq. 3 a seguir (3).

$$y = 1595,882132x - 13,742633 \quad (3)$$

A Tabela 4 apresenta os valores de absorbância obtidos mediante a leitura das amostras referentes ao fósforo inorgânico dissolvido (SRP).

Tabela 4 – Valores de absorbâncias obtidos a partir das amostras da curva padrão do fósforo inorgânico dissolvido (SRP)

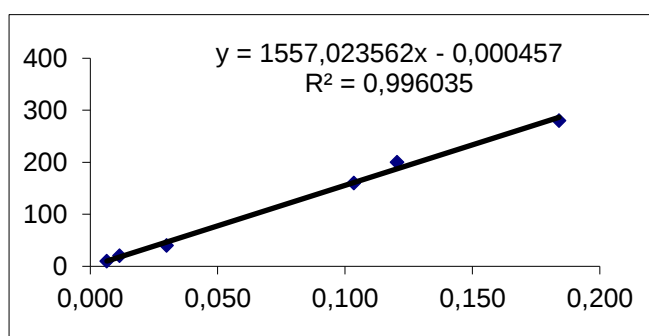
Amostra	Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Absorbância 1	Absorbância 2	Absorbância média
Ponto 1	10	0,006	0,007	0,007
Ponto 2	20	0,012	0,011	0,012
Ponto 3	40	0,036	0,024	0,030

Amostra	Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) 1)	Absorbância 1	Absorbância 2	Absorbância média
Ponto 4	160	0,103	0,104	0,104
Ponto 5	200	0,122	0,119	0,121
Ponto 6	280	0,185	0,183	0,184

Fonte: Autoria própria (2020).

Na figura 4 está representado o gráfico resultante da regressão linear entre as concentrações previamente estabelecidas para os pontos da curva padrão e as absorbâncias médias obtidas para a curva do fósforo inorgânico dissolvido (SRP).

Figura 4 – Gráfico de regressão linear obtido a partir dos valores conhecidos das concentrações de fósforo inorgânico dissolvido (SRP) e das absorbâncias médias obtidas após a análise



Fonte: Autoria própria (2020).

O coeficiente de correlação (r^2) obtido para a curva padrão do fósforo inorgânico dissolvido (SRP) foi de 0,996035 e a equação resultante está representada na Eq. 3 a seguir (3).

$$y = 1557,023562x - 0,000457 \quad (3)$$

Os valores dos coeficientes de correlação (r^2) observados a partir do estabelecimento das curvas padrões para as formas de fósforo avaliadas estão dentro do esperado, conferindo confiabilidade aos resultados futuros referentes aos procedimentos analíticos em questão, bem como aos reagentes utilizados.

CONCLUSÕES

As curvas padrões realizadas podem ser utilizadas para subsidiar a avaliação dos parâmetros referentes às formas de fósforo PT, PDT e SRP em avaliações de qualidade química da água vinculadas a projetos envolvendo o riacho da Trilha Ecológica, ambiente de diversos estudos desenvolvidos na UTFPR-DV.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná – câmpus Dois Vizinhos pela oportunidade de desenvolvimento do voluntariado em iniciação científica, bem como à minha orientadora, pela oportunidade e atenção em tempo integral durante o desenvolvimento e execução do nosso trabalho.

REFERÊNCIAS

BEIGUELMAN, B. **Curso prático de bioestatística**. 3. ed. Ribeirão Preto: Sociedade Brasileira de Genética, 1994. 244p.

LOBO, E. A.; CALLEGARO, V. L. Avaliação da qualidade de águas doces continentais com base em algas diatomáceas epilíticas: enfoque metodológico. *In*: TUCCI, C.E.M.; MARQUES, D. M. L. M. (Ed.). **Avaliação e controle da drenagem urbana**. Porto Alegre: Editora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000, p. 237–300.

STRICKLAND, J. D.; PARSONS, T. R. A manual of sea water analysis. **Fisheries Research Board of Canada Bulletin**, v. 125, p. 1-185, 1965.

TUCCI, C. E. M. Águas Urbanas. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 22, n. 63, p. 97-112, 2008.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANITÁRIA. **Manual de procedimentos e técnicas laboratoriais voltado para análises de águas e esgotos sanitário e industrial**. São Paulo, 2004.

VALDERRAMA, G. C. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. **Marine Chemistry**, v. 10, p. 109-112, 1981.