

# Avaliação da Atividade Antrópica no Rio Guaraguaçu (Pontal do Paraná, Paraná)

*Assessment of Anthropic Activity in Rio Guaraguaçu (Pontal do Paraná, Paraná)*

Camila Salles dos Reis<sup>1</sup>, Horrana Thamires da Silva França<sup>2</sup>,  
Tanatiana Motyl<sup>3</sup>, Thaís de Souza Cordeiro<sup>3</sup>, José Roberto Caetano da Rocha<sup>4</sup>

## RESUMO

Nesse trabalho são apresentados os resultados dos ensaios espectrofotométricos realizados nas amostras retiradas das águas do Rio Guaraguaçu localizado no litoral Paranaense. Esses ensaios foram realizados para quantificar o elemento fósforo pelo método do azul de molibdênio e o elemento nitrogênio pelos métodos de Griess e indofenol. Com esses resultados foi possível avaliar que o referido rio vem sofrendo com a atividade antrópica no seu entorno. Os resultados de fosfato estão acima dos valores estabelecidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA, sendo que esses resultados, quando comparados com os obtidos em outro rio da região, são similares, daí observa-se que esse fato não é provocado por atividade antrópica. Já os resultados das concentrações dos íons amônio, nitrato e nitrito indicam que os valores obtidos estão abaixo dos valores máximos estabelecidos pela referida resolução, denota-se então que a presença desses dois últimos íons em águas superficiais ocorre onde a atividade antrópica está em expansão.

**Palavras-chave:** nutrientes fosfatados; nutrientes nitrogenados; contaminação antrópica; determinação espectrofotométrica.

## ABSTRACT

In this paper are present the results of spectrophotometric tests performed on water samples taken from the Guaraguaçu River located on the coast of Paraná State, Brazil. These tests were conducted to quantify the element phosphorus by the blue molybdenum method and the element nitrogen by Griess and indophenol methods. With these results it was possible to assess that this river has been suffering with anthropic activity in your surroundings. The results of phosphate are above the levels established in Resolution 357/2005 of CONAMA, and these results compared with those obtained in other river in the region are similar, hence we observe that this fact is not caused by human activity. Since the results of the concentrations of ammonium, nitrate and nitrite indicate that the values obtained are below the maximums established by that resolution, then we denote that the presence of the latter two ions in surface water occurs where anthropic activity is expanding.

**Keywords:** phosphatic nutrients; nitrogenous nutrients; anthropic contamination; spectrophotometric determination.

## INTRODUÇÃO

A qualidade dos recursos hídricos de uma comunidade é um problema que está relacionado, principalmente, a dois fatores. O primeiro é o meio ambiente contaminado por atividade antrópica; o segundo é a consequência natural do primeiro, ou seja, problemas com a saúde pública que são ocasionados devido a excessos de poluentes em mananciais. Para águas de superfície em geral, a questão de qualidade se resume na sua capacidade de sustentar os ecossistemas aquáticos e os usos humanos, no

tocante a potabilidade e a balneabilidade das mesmas (SPIRO & STIGLIANI, 2008).

Nesse sentido, avaliar o nível de nutrientes presentes em amostras desses recursos hídricos é uma forma de caracterizar o quanto o homem tem interferido nos mesmos.

Dentre os elementos químicos considerados como macronutrientes, o que apresenta maior número de espécies inorgânicas, com alto grau de solubilidade em água e com diferentes números de oxidação, é o nitrogênio (LEE, 1980).

Trabalho realizado no Laboratório de Bioquímica e Microbiologia do Departamento de Ciências Biológicas da Universidade Estadual do Paraná (UNESPAR) - Paranaguá (PR), Brasil.

<sup>1</sup>Bióloga pela UNESPAR. Bolsista Especialização Projeto Paranaense de Certificação de Produtos Orgânicos da UNESPAR - Paranaguá (PR), Brasil.

<sup>2</sup>Bióloga pela UNESPAR. Bolsista Especialização do Projeto Couro de Peixes da UNESPAR - Paranaguá (PR), Brasil.

<sup>3</sup>Bióloga pela UNESPAR - Paranaguá (PR), Brasil.

<sup>4</sup>Pós-doutor em Química Ambiental pela Escola de Artes, Ciências e Humanidade da Universidade de São Paulo (EACH-USP). Professor Adjunto da UNESPAR - Paranaguá (PR), Brasil.

**Endereço para correspondência:** José Roberto Caetano da Rocha - Rua Comendador ICorrea Junior, 117 - 83203-560 - Paranaguá (PR), Brasil - E-mail: jose.rocha@unespar.edu.br

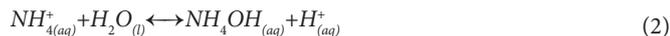
**Fonte de Financiamento:** Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Paraná (Fundação Araucária).

**Recebido:** 27/02/13 - **Aceito:** 01/12/14 - **Reg. ABES:** 112471

A amônia ( $\text{NH}_3$ ) juntamente com o íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) são as espécies inorgânicas em que o nitrogênio se apresenta com menor número de oxidação, ou seja, -3. Essas espécies se encontram facilmente solubilizadas nos recursos hídricos devido ao processo de decomposição do nitrogênio orgânico, onde o mesmo que está na forma de aminoácidos constituintes das proteínas sofre hidrólise por intermédio das enzimas proteolíticas produzidas por microrganismos (MIWA *et al.*, 2007). Assim a amônia está em equilíbrio químico com o íon amônio conforme a Equação 1.



Obviamente, esse cátion, que é proveniente de uma base fraca, apresenta o processo de hidrólise devido ao valor de sua constante de dissociação, ocasionando a diminuição nos valores de pH do sistema onde ele se encontra (Equação 2) (CHRISTIAN, 1994).



Outro íon do elemento nitrogênio importante nesse processo é o nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ). Nesse íon, o nitrogênio apresenta número de oxidação +3, sendo que esse ânion encontra condições essenciais, na saliva e no trato gastrointestinal dos seres vivos, para reagir com as amins secundárias e/ou terciárias em meio ácido para produzir as nitrosaminas, substâncias mutagênicas e carcinogênicas (ROCHA *et al.*, 2002). Esse ânion também tem a propriedade de oxidar a hemoglobina em metemoglobina, sendo que, nesta forma, essa substância não é capaz de se combinar com o oxigênio provocando a morte das pessoas que ingerem soluções em que esse íon está presente, principalmente bebês (FERNÍCULA & AZEVEDO, 1981).

O processo de nitrificação, ou seja, a transformação de amônia/amônio em nitrito, ocorre devido ao ataque de bactérias autotóxicas dos gêneros *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* (PENG *et al.*, 2005), sendo que essas bactérias potencializam esse tipo de reação de óxido-redução.

O último ânion inorgânico que será avaliado e que contém o elemento nitrogênio é o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), sendo que, nesse ânion, o nitrogênio apresenta o maior número de oxidação, ou seja, +5. O nitrato normalmente é um dos íons mais encontrado em águas naturais profundas (ALABURDA & NISHIHARA, 1998) devido ao fato de que todos os nitratos são solúveis, além do que o nitrogênio se encontra com o maior número de oxidação, ou seja, na sua estrutura química mais estável. O nitrato, quando ingerido em soluções ou nos alimentos, é reduzido a nitrito por bactérias *E. Coli* na flora intestinal e, assim, apresenta todos os efeitos e características do nitrito (NIESINK *et al.*, 1996; RAND, 1995).

No município de Pontal do Paraná (PR) existe a comunidade do Guaraguaçu que está localizada na região litorânea do estado brasileiro.

Um dos rios mais importantes para essa região é o Rio Guaraguaçu, graças, principalmente, ao seu volume de água e também pelas atividades de lazer que são praticadas no mesmo, entre elas a pesca de subsistência da população ribeirinha, a pesca esportiva pelos turistas, além das atividades náuticas (SATO & ANGULO, 2002).

Esse rio é o principal do município de Pontal do Paraná, que têm suas nascentes na Serra da Prata e sua foz no município vizinho, especificamente no Canal da Cotinga na Baía de Paranaguá. O curso inferior do Rio Guaraguaçu sofre influência das marés, visto que, à medida que o corpo de água se aproxima da foz do rio, a água doce mistura-se gradualmente com a água salgada do oceano adjacente pela ação do ciclo de marés, caracterizando um ambiente estuarino (TREMARIN *et al.*, 2008a; 2008b). Os principais afluentes deste rio encontram-se na sua margem esquerda, e, entre eles, estão o rio Pequeno, São Joãozinho, Vermelho, das Pombas, da Colônia Pereira, Branco, Pai Antônio, Cambará. Já na margem direita, o único afluente é o Rio Peri. O Rio da Colônia Pereira tem nascentes na Serra da Prata a mais de 800 m de altitude, desta forma é nítido que a bacia do Guaraguaçu está dividida em dois grandes compartimentos. O primeiro está localizado nas áreas dominadas pela Serra do Mar e apresenta relevo bastante acidentado, e o segundo compartimento está localizado nas áreas arenosas da planície litorânea (SATO & ANGULO, 2002).

Dessa forma, ao avaliar algumas características físico-químicas do referido rio auxilia na análise do nível contaminação que o Rio Guaraguaçu e os seus afluentes estão sofrendo devido a atividade humana na região.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais e Reagentes

Todas as soluções utilizadas nas determinações analíticas foram preparadas com reagentes de grau analítico utilizando água destilada para solubilizar os mesmos. As medidas experimentais foram realizadas no ambiente laboratorial com temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Os ensaios espectrofotométricos foram realizados utilizando o equipamento UV/Vis SP-22 Biospectro, sendo que todas as medidas analíticas das amostras foram precedidas pela determinação do branco, que consistia da amostra sem os reativos específicos que formam o complexo colorido.

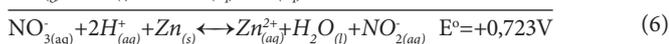
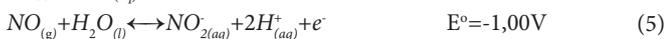
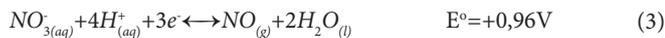
Nos ensaios potenciométricos foram utilizados o pHmetro de bancada modelo PHS-3E PHTEK.

Os ensaios gravimétricos foram realizados utilizando os seguintes equipamentos: a chapa aquecedora modelo DB-IVAC Biomixer, a estufa TLK48 da DELEO, além das balanças Mark M203 e Mark M214A, ambas da empresa Bel Engineering.

## Metodologia

O fósforo foi determinado espectrofotometricamente, na forma de fosfato, sendo que o equipamento foi calibrado no comprimento de onda 660 nm. Após a mistura da amostra com soluções de molibdato de amônio, ácido ascórbico, ácido nítrico e glicerina, ocorreu a formação da coloração azul de molibdênio (MASINI, 2008) e dessa mistura obteve-se os valores de absorbância.

O nitrogênio também foi determinado por espectrofotometria, sendo avaliado por três formas de íons: amônio, nitrato e nitrito. As medidas de absorbância da primeira espécie foram determinadas em 630 nm, após a mistura da amostra com soluções de nitroprussiato de sódio, ácido fosfórico, ácido fênico e cloro ativo com formação da coloração azul de indofenol (VAN STANDEN & TALIAARD, 1997; SILVA *et al.*, 2006). O nitrito foi determinado pelo método de Griess, em 540 nm (GREEN, 1992), ou seja, adicionou-se a amostra solução de sulfanilamida e cloridrato de N-1-naftiletilediamina (NED) obtendo-se a coloração rósea. Posteriormente determinou-se o íon nitrato que foi reduzido inicialmente a nitrito utilizando zinco em pó (Equação 6). Essa reação foi observada devido ao processo de óxido-redução avaliado segundo a soma das Equações 3, 4 e 5 (BROWN *et al.*, 2009).



Antes de realizar os ensaios analíticos para determinar os valores de pH nas amostras do Rio Guaraguaçu calibrou-se o aparelho medidor de pH com solução tampão pH 7,0 e com solução tampão pH 4,00.

Para minimizar os possíveis erros que comumente ocorrem em um processo analítico todos os ensaios analíticos foram realizados em quintuplicadas.

## Área de Estudo

Foram retiradas amostras em oito diferentes posições geográficas do Rio Guaraguaçu. O ponto de amostragem 1 encontra-se na confluência do Rio Peri e do Rio Guaraguaçu (-25,696726 e -48,518711). O segundo ponto de amostragem (-25,688663 e -48,518433) está localizado no Rio Guaraguaçu entre a confluência do Rio Peri e a Ponte da Rodovia Engenheiro Argus Thá Heyn (PR-407). Os pontos de amostragem 3 (-25,671703 e -48,513352), 4 (-25,672007 e -48,513054), 5 (-25,671780 e -48,512924) e 6 (-25,671650 e -48,513195) estão localizados próximos aos pilares de sustentação da ponte da Rodovia Engenheiro Argus Thá Heyn (PR-407). O ponto de amostragem 7

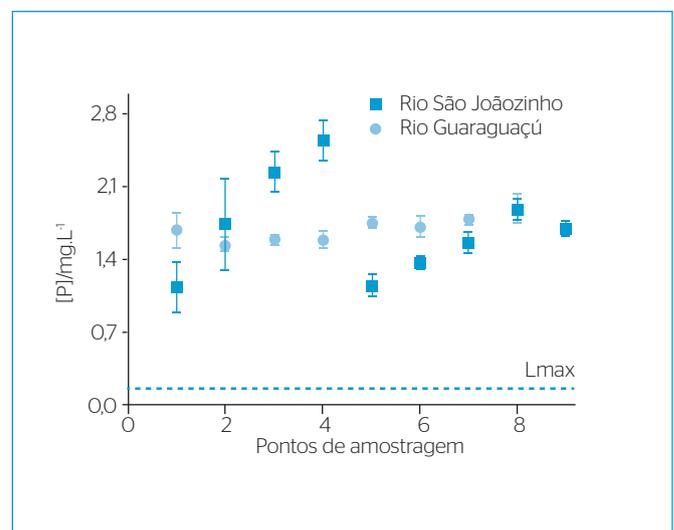
(-25,665991 e -48,514473) está localizado entre a ponte do Rodovia Argus Thá Heyn (PR-407) e a confluência do Rio São Joãozinho com o próprio Rio Guaraguaçu. Já o ponto de amostragem 8 (-25,662663 e -48,515938) está localizado na confluência desses dois rios. Todas as amostras foram retiradas da profundidade máxima de 30 cm, ou seja, consideradas superficiais.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao avaliar os resultados obtidos nos ensaios realizados para determinar a concentração do elemento fósforo na sua forma mais estável, ou seja, o fosfato, se percebe que tanto as amostras retiradas do Rio Guaraguaçu como os resultados obtidos das amostras retiradas do Rio São Joãozinho estão acima da norma estabelecida para ambientes lóticos pelo CONAMA (BRASIL, 2005).

Devido ao pouco volume de água do Rio São Joãozinho e ao difícil acesso ao mesmo, observa-se que esse rio é mais preservado do que o Rio Guaraguaçu. Mesmo assim, avaliando os resultados apresentados na Figura 1, nota-se que os resultados obtidos de ambos os rios são similares. Dessa forma, é possível indicar que, mesmo esses valores estando acima daqueles estabelecidos por norma específica, os valores da concentração de fósforo não ocorrem devido à contaminação antrópica. Acredita-se que esses valores devem acontecer devido à influência da solubilização do solo ou de alguma característica marítima; visto que esses rios sofrem atuação direta das marés (TREMARIN *et al.*, 2008a; 2008b).

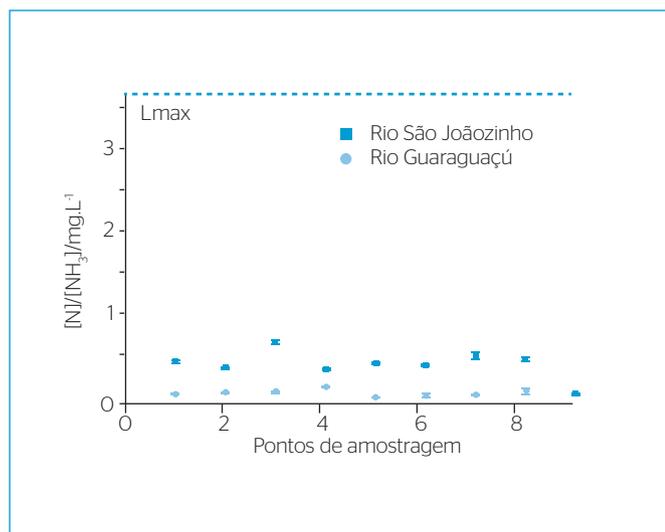
Os resultados referentes à concentração do íon amônio estão diretamente relacionados com os valores de pH obtidos, visto que



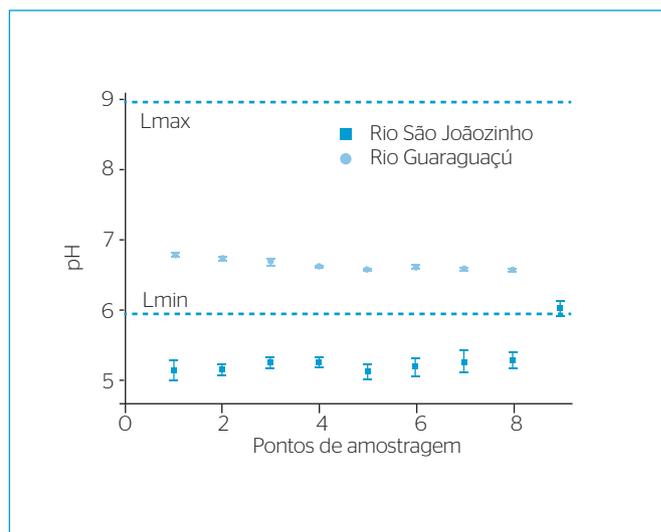
**Figura 1** - Resultados da concentração do elemento fósforo, na forma de fosfato, determinados espectrofotometricamente utilizando o equipamento SP22 Biospectro e método do azul de molibdênio em 660 nm, nas amostras retiradas em oito posições geográficas do Rio Guaraguaçu e de nove do Rio São Joãozinho.

quanto maior a concentração desse íon menores serão os valores de pH observados nessas águas (CHRISTIAN, 1994). Nesse sentido, ao observar as Figuras 2 e 3, se percebe esse fenômeno, ou seja, os valores da concentração de amônio observados no Rio São Joãozinho são maiores do que os valores observados no Rio Guaraguaçu. Em contrapartida, os valores de pH das águas do Rio São Joãozinho são menores do que os observados nas amostras de água do Rio Guaraguaçu. Esses resultados corroboram os conceitos sobre hidrólise de cátions de bases fracas, ou seja, aquelas que apresentam valores de constante de ionização baixos.

Os resultados referentes ao elemento nitrogênio, na forma de nitrito, são apresentados na Tabela 1. Ao observar esses valores, se percebe que eles estão muito abaixo dos estabelecidos pela resolução 357/2005 do CONAMA, ou seja, 1 mg.L<sup>-1</sup>. Mesmo assim, se percebe que, nas águas do Rio Guaraguaçu, é possível quantificá-lo, ou seja, é possível encontrar esse íon solubilizado. Já nas águas do Rio São Joãozinho, esse íon não foi detectado. Esses valores denotam que, nas águas do Rio Guaraguaçu, existem substâncias suficientemente oxidantes ou ainda que foram produzidas bactérias suficientes que auxiliam no processo de óxido-redução, ou



**Figura 2** - Resultados da concentração do elemento nitrogênio, na forma de amônio, determinados espectrofotometricamente utilizando o equipamento SP-22 Biospectro pelo método do indofenol em 630 nm, nas amostras retiradas em oito posições geográficas do Rio Guaraguaçu e de nove do Rio São Joãozinho.



**Figura 3** - Valores de pH das amostras retiradas em oito posições geográficas do Rio Guaraguaçu e de nove do Rio São Joãozinho utilizando o pHmetro de bancada modelo PHS-3E PHTEK após o mesmo ser calibrado com soluções pH 7,00 e 4,00.

**Tabela 1** - Representação dos resultados de nitrito (µg.L<sup>-1</sup>) que foram obtidos nos ensaios espectrofotométricos realizados no espectrofotômetro SP22 Biospectro pelo método de Griess em 540 nm. Ensaios realizados nas amostras do Rio São Joãozinho e do Rio Guaraguaçu.

Ponto Geográfico	Rio São Joãozinho	Rio Guaraguaçu
1	ND	41±4
2	ND	12±2
3	ND	35±2
4	ND	17±2
5	ND	13±3
6	ND	32±20
7	ND	45±29
8	ND	14±2
9	ND	-

ND: Não detectado.

**Tabela 2** - Representação dos resultados de nitrato (mg.L<sup>-1</sup>) que foram obtidos nos ensaios espectrofotométricos realizados no espectrofotômetro SP22 Biospectro pelo método de Griess em 540 nm. Ensaios realizados nas amostras do Rio São Joãozinho e do Rio Guaraguaçu.

Ponto Geográfico	Rio São Joãozinho	Rio Guaraguaçu
1	ND	0,87±0,11
2	ND	1,17±0,19
3	ND	0,77±0,11
4	ND	0,97±0,31
5	ND	0,64±0,15
6	ND	1,01±0,42
7	ND	0,96±0,38
8	ND	1,07±0,15
9	0,77±0,22	-

ND: Não detectado.

seja, que transformam o nitrogênio amoniacal, com número de oxidação -3, em nitrogênio com número de oxidação +3. Assim, demonstram a interferência do homem depositando essas substâncias no Rio Guaraguaçu.

Já o nitrato é a forma mais oxidada do elemento nitrogênio e, por sua vez, a mais estável. Em águas superficiais, esse íon, normalmente, não é encontrado; sua ocorrência demonstra que essa região foi afetada por atividade humana. Assim, quando se observa os resultados apresentados na Tabela 2, se percebe que, embora os resultados verificados no Rio Guaraguaçu estejam abaixo dos valores preconizados na resolução 357/2005 do CONAMA (10 mg.L<sup>-1</sup>), esse íon é encontrado e quantificado, demonstrando assim que esse rio sofreu influência humana para que o nitrogênio amoniacal fosse oxidado a sua forma inorgânica mais estável, ou seja, nitrato.

## CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos das concentrações do íon nitrito e nitrato, é nítido perceber que está acontecendo a degradação do Rio Guaraguaçu pela ação humana. Obviamente, esta ação ainda não provocou danos intensos e irreversíveis; porém, todo início de contaminação ambiental é preocupante, visto que tanto a população como os administradores locais se baseiam nos valores estabelecidos (por normas e resoluções) para indicar que esses valores estão abaixo dessa norma continuam o processo de contaminação. Somente quando os valores estão muito acima dos valores permitidos que se procura resolver o problema.

Espera-se que, a partir desses resultados, inicie-se a educação ambiental da população, para que estes cidadãos consigam reverter a cultura estabelecida de poluição antes de atingir o valor máximo da norma.

## REFERÊNCIAS

- ALABURDA, J. & NISHIHARA, L. (1998) Presença de Compostos de Nitrogênio em águas de Poços. *Revista de Saúde Pública*, v. 32, n. 2, p. 160-165.
- BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA. Resolução n.º 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 República Federativa do Brasil. Brasília: MMA, 2005.
- BROWN, T.L.; LEMAY Jr, H.E.; BURSTEN; B.E. (2009) *Química - A Ciência Central*. 9ª. Edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall. p. 976.
- CHRISTIAN, G.D. (1994) *Analytical Chemistry*. 5<sup>th</sup> Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc, p. 188.
- FERNÍCULA, N.G.G. & AZEVEDO, F.A.. (1981) Metemoglobinemia e Nitrato nas águas. *Revista de Saúde Pública*, v. 15, n. 2, p. 242-248.
- GREEN, L.C.; WAGNER, D.A.; GLOGOWSKI, J.; SKIPPER, P.L.; WISHNOK, J.S.; TANNENBANM, S.R. (1982) Analysis of nitrate, nitrite, and (<sup>15</sup>N)nitrate in biological fluids. *Analytical Biochemistry*, v. 126, n. 1, p. 131-138.
- LEE, J.D. (1980) *Química inorgânica: um texto conciso*. 3ª Edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, p. 204.
- MASINI, J.C. (2008) Demonstrando os fundamentos, potencialidades e limitações da análise por injeção seqüencial. *Química Nova*, v. 31, n. 3, p. 704-708.
- MIWA, A.C.P.; FREIRE, R.H.F.; CALIJURI, M.C. (2007) Dinâmica de Nitrogênio em um Sistema de Lagoas de Estabilização na Região do Vale do Ribeira (São Paulo - Brasil). *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 12, n. 2, p. 169-180.
- NIESINK, R.J.M.; VRIES, J.; HOLLINGER, M.A., (1996) *Toxicology - Principles and Applications*, Boca Raton: CRC Press.
- PENG, J.; WANG, B.; WANG, L. (2005) Multi-stage ponds-wetlands ecosystem for effective wastewater treatment. *Journal of Zhejiang University Science*, v. 6B, n. 5, p. 346-352.
- RAND, G.M. (Ed.) (1995) *Fundamentals of Aquatic Toxicology - Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment*, 2<sup>nd</sup> Edition, Washington: CRC Press, p. 423.
- ROCHA, J.R.C.; ANGNES, L.; BERTOTTI, M.; ARAKI, K.; TOMA, H.E. (2002) Amperometric detection of nitrite and nitrate at tetraruthenated porphyrin-modified electrodes in a continuous-flow assembly. *Analytica Chimica Acta*, v. 452, n. 1, p. 23-28.

SATO, M.C. & ANGULO, R. (2002) *Plano Diretor de Desenvolvimento Urbano de Pontal do Paraná*. 1º Caderno. Imprensa Municipal: Pontal do Paraná, p. 30. Disponível em: <[http://www.colit.pr.gov.br/arquivos/File/caderno1\\_a.pdf](http://www.colit.pr.gov.br/arquivos/File/caderno1_a.pdf)>. Acesso em 15 dez. 2012.

SILVA, L.I.D.; CARNEIRO, M.C.; EMÍDIO, V.S.; JUNIOR, S.S.H.; MONTEIRO, M.I.C. (2006) Determinação das formas do nitrogênio e nitrogênio total em rochas-reservatório de petróleo com destilação por arraste de vapor e método do indofenol. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 46-51.

SPIRO, T.G. & STIGLIANI, W.M. (2008) *Química Ambiental*. 2ª Edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, p. 236.

VAN STANDEN, J.F. & TALIAARD, R.E. (1997) Determination of ammonia in water and industrial effluent streams with the indophenol blue method using sequential injection analysis. *Analytica Chimica Acta*, v. 344, n. 3, p. 281-289.

TREMARIN, P.I.; LUDWING, T.A.V.; MOREIRA FILHO, H. (2008a) *Eunotia* Ehrenberg (Bacillariophyceae) do Rio Guaraguaçu, Litoral do Paraná, Brasil. *Acta Botanica Brasílica*, v. 22, n. 3, p. 845-862.

TREMARIN, P.I.; LUDWING, T.A.V.; MOREIRA FILHO, H. (2008b) *Thalassiosirales* (Diatomeae) do rio Guaraguaçu, Bacia Litorânea, PR, Brasil. *Acta Botanica Brasílica*, v. 22, n. 4, p. 1101-1113.