

Aplicação de Phoslock® para Remoção de Fósforo e Controle de Cianobactérias Tóxicas

Tiago Finkler Ferreira & David M. L. da Motta Marques

Instituto de Pesquisas Hidráulicas – IPH/UFRGS

tiagofferreira@hotmail.com; dmm@iph.ufrgs.br

Recebido: 23/09/08 – revisado: 18/03/09 – aceito: 09/06/09

RESUMO

*Este artigo descreve o potencial do produto Phoslock® para adsorção de fósforo em corpos da água e, conseqüentemente, para a redução da densidade de cianobactérias tóxicas. Este produto foi desenvolvido, recentemente, na Austrália, para restaurar tanto ecossistemas de água-doce quanto marinhos dentro de um amplo gradiente de pH (4-11). Testes, em laboratório, foram realizados para avaliar a eficiência do produto na remoção de fósforo reativo dissolvido (FRD) em soluções com concentrações de 0,5 e 1,0 mg. L⁻¹. Além disso, foi testado também o potencial de Phoslock para promover a redução do crescimento de uma cepa de cianobactéria tóxica, *Microcystis aeruginosa* (NPLJ4). Nos tratamentos com Phoslock, comprovou-se uma remoção altamente significativa ($p < 0,001$) de FRD (>99%) e conseqüente redução efetiva (>94%, $p < 0,001$) da densidade de cianobactérias. Estes resultados corroboram a alta habilidade de Phoslock em adsorver fósforo em sistemas aquáticos e limitar o crescimento de cianobactérias pela escassez deste nutriente. Dentre as alternativas existentes na atualidade para controle de eutrofização, certamente este produto se destaca por ser o único capaz de imobilizar fosfatos dentro do próprio ecossistema, sem promover efeitos colaterais a organismos aquáticos e seres humanos.*

Palavras-chave: restauração ambiental - capacidade de adsorção de fosfatos –floração de cianobactérias.

INTRODUÇÃO

Mais de um bilhão de pessoas, cerca de 18% da população mundial, estão sem acesso a uma quantidade mínima de água de boa qualidade para consumo (WHO & UNICEF, 2005). A questão é que mantidos os atuais padrões de consumo e danos ao meio ambiente, o quadro pode piorar muito e rapidamente. Calcula-se que em 2025, dois terços da população global, 5,5 bilhões poderão ter dificuldade de acesso à água potável. No Brasil, em função da precariedade de planos para um crescimento urbano auto-sustentável e desprovimento de medidas de recuperação de águas poluídas, há a necessidade urgente de novas alternativas para o saneamento de corpos da água eutrofizados e controle de algas tóxicas, sem afetar ao meio ambiente.

A remoção de fósforo tem sido o principal foco de estudos de restauração ambiental de ecossistemas aquáticos como lagos, estuários, rios e reservatórios. O fósforo, juntamente com o nitrogênio, é um dos nutrientes mais importantes e responsáveis pela eutrofização de águas naturais. Uma das principais conseqüências da eutrofização é o crescimento acelerado de algas potencialmente produtoras de

toxinas, como cianobactérias (Moss, 1990; Jones, 1994). Estes organismos podem apresentar uma série de vantagens competitivas que possibilita a formação populações dominantes em diversos sistemas aquáticos. Os efeitos de sua proliferação geram problemas de transparência, em função da alta densidade, provocando também odores e sabores alterados na água em função da produção de cianotoxinas. Isto inviabiliza a potabilidade da água para animais e seres humanos (Carmichael, 1994).

Embora o nitrogênio também seja responsável pela eutrofização, o fator limitante para a ocorrência de florações de cianobactérias é o fósforo, pois algumas das principais espécies tóxicas possuem a capacidade de fixar o nitrogênio. Portanto, a carga de nitrogênio afluyente em um corpo da água receptor possui menor importância para o controle da eutrofização (Von Sperling, 1996).

A entrada de fósforo em corpos da água pode ser proveniente de (a) origem antropogênica como despejo de esgoto doméstico; (b) efluentes industriais; (3) lixiviação e carreamento de fertilizantes da bacia ou estrume em áreas de agricultura. Concentrações de FRD a partir de 0,05 mg.L⁻¹ são suficientes para causar o florescimento de cianobactérias (Scheffer, 1998). Neste contexto, a degrada-

ção de matéria orgânica pode levar ao declínio de oxigênio na água, o qual por sua vez causa problemas secundários como mortalidade de peixes e liberação de substâncias tóxicas ou fosfatos do sedimento, anteriormente ligados ao este quando oxigenado (Von Sperling, 1996).

No Brasil, a combinação de cargas enriquecidas de fósforo durante períodos de estiagem e calor nas estações mais quentes do ano são fatores propulsores para a proliferação de cianobactérias (Huszar, *et al.* 2000; Bouvy *et al.* 2000). No nordeste brasileiro, onde as temperaturas se mantêm elevadas durante todo o ano e em função de longos períodos de estiagem, as florações são ainda mais freqüentes em reservatórios e açudes artificiais (Molica *et al.* 2005).

Em suma, o crescimento populacional desordenado e a falta de medidas adequadas para a sustentabilidade ambiental urbana e rural têm propiciado a expansão e aceleração da eutrofização dos ecossistemas aquáticos no Brasil e no mundo. Devido a este panorama alarmante, há a necessidade eminente de novos métodos para restauração de recursos hídricos degradados sem promover efeitos colaterais sobre organismos e/ou interações ecológicas no meio ambiente.

Apesar da existência de algumas medidas para controlar o excesso de nutrientes e proliferação de cianobactérias, existem muitas restrições associadas às suas aplicações, por exemplo:

Tratamento biológico (e.g. remoção biológica de nutrientes):

- Apenas aplicável para fontes pontuais de poluição;

Denitrificação:

- A remoção de nitrogênio (N) implica custos elevados;
- Demanda elevado consumo energético (custos químicos) e equipamentos;
- E, no entanto, o nitrogênio pode ser fixado oportunamente pelas cianobactérias.

Soluções químicas:

- Instáveis, passíveis de re-mobilização com tempo e/ou alterações de pH;
- Não aplicáveis para baixos níveis de fósforo e em ambientes naturais;

- Coagulantes de Alumínio ou Ferro, além de instáveis, formam lodo;
- Algicidas – tanto químicos quanto biológicos são insustentáveis e agregam alto risco de impacto ambiental.

Medidas mecânicas:

- Aeração demanda alto custo energético;
- Remoção da camada hipolimnética (zona profunda) rica em nutrientes é insustentável;
- Remoção de lodo é altamente impactante por causar ressuspensão de partículas e matéria orgânica que promovem aumento da turbidez e depleção de oxigênio, respectivamente. E, além disso, não remove o fósforo reativo dissolvido (FRD).

Diante da escassez de medidas auto-sustentáveis e sem efeitos colaterais ao ambiente, este trabalho apresenta uma nova alternativa para o tratamento de corpos da água eutrofizados através da remoção do fósforo solúvel (FRD/ PO_4^{3-}) com uma argila ionicamente modificada denominada Phoslock®. Trabalhos anteriores (Robb *et al.* 2003 *et al.*, Akhurst *et al.*, 2004; Ross *et al.*, 2008) avaliaram e comprovaram a habilidade da argila modificada em adsorver fosfatos sob diferentes condições de contorno (*e.g.*, pH, anoxia, luz).

O produto é considerado capaz de remover fosfatos tanto em ambientes de água-doce quanto marinhos (Robb *et al.*, 2003). Ao ser aplicada sobre a superfície de um corpo da água, a argila decanta até o sedimento, formando uma camada de 1-3mm no fundo capaz de adsorver o FRD liberado da água intersticial e sedimento. Desta forma o produto produz um efeito de tamponamento sobre o fluxo de fósforo proveniente do hipolimnio (Akhurst *et al.*, 2004). Assume-se que uma vez que o FRD seja adsorvido pela argila modificada, o crescimento de cianobactérias seja limitado pela depleção deste nutriente.

Considerando as potencialidades de Phoslock® para a restauração de ecossistemas aquáticos eutrofizados, este trabalho tem como objetivo testar a capacidade do produto em adsorver íons PO_4^{3-} (FRD) e, conseqüentemente, promover a redução no crescimento de uma cepa tóxica da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* (NPLJ4).

MATERIAIS E MÉTODOS

Características do produto Phoslock®

Phoslock® foi desenvolvido na Austrália pela CSIRO (*Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation*). O produto é resultado de uma modificação iônica da argila bentonita. Para adsorção de FRD, a argila recebeu um tratamento com o elemento lantano, o qual possui a habilidade de se complexar com íons orto-fosfato (PO_4). Na presença deste ânion, Phoslock forma um mineral altamente estável conhecido como *rhabdophane* ($\text{LaPO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) (Douglas *et al.*, 2000).

Após a aplicação, o FRD é rapidamente adsorvido formando um complexo insolúvel com a estrutura de argila modificada. O produto é considerado capaz de remover fosfatos dentro de um amplo gradiente de pH (4-11) (Douglas *et al.*, 2000). No entanto, sua eficiência foi considerada maior dentro da faixa de pH 5-9 (Ross *et al.*, 2008). Ao contrário de adsorventes derivados de alumínio, a adsorção de fosfatos por Phoslock® é estável sob condições anóxicas (Akhurst *et al.*, 2004; Robb *et al.*, 2003; Ross *et al.*, 2008).

O produto foi testado quanto a sua toxicidade crônica e aguda em vários organismos aquáticos bioindicadores (peixes, micro e macro crustáceos e invertebrados bentônicos) usando os critérios de toxicidade da EPA (*Environmental Protection Agency*) dos Estados Unidos. Concluiu-se que o produto não oferece riscos à vida aquática (Moore & Chiswell, 2006) tampouco à saúde humana (Moore, 2007). Sendo assim, sua produção recebeu aprovação do NICNAS (National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme) em 2001, na Austrália.

Experimentos em laboratório

O produto foi testado experimentalmente no Laboratório de Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O objetivo dos testes foi avaliar, em microcosmos, o potencial de Phoslock® quanto à (i) adsorção de fósforo reativo dissolvido (FRD) e (ii) redução do crescimento da cianobactéria tóxica, *Microcystis aeruginosa*. A cepa de *M. aeruginosa* (NPLJ-4) utilizada se enquadra no grau de elevada toxicidade, apresentando valor de $\text{DL}_{50_{24h}}$ de microcistinas (MCs) totais de 24,2 $\mu\text{g} \cdot \text{Kg}^{-1} \text{p.c.}$, em testes com camundongos, e concentração de MCs no material seco maior que 1,0 $\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \text{p.s.}$ (Kuroda *et al.*, 2007).

Redução de Fósforo Reativo Dissolvido (FRD)

Foram conduzidos experimentos para avaliação da redução dos níveis de FRD através do mecanismo de adsorção de Phoslock®. Aplicações do produto foram testadas em 4 diferentes dosagens (tratamentos): (a) 0,1 (b) 0,3 (c) 1,0 e (d) 3,3 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Os tratamentos foram aplicados em soluções preparadas com fosfatos (água destilada + fosfatos) nas concentrações de 0,5 e 1,0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de FRD. Os ensaios foram realizados, em triplicatas, em frascos erlenmeyers (250 mL), sendo 3 frascos como controle (sem Phoslock®) e 12 frascos respectivos aos 4 tratamentos. Os diferentes tratamentos foram estabelecidos para testar a eficiência de várias dosagens do produto, além da recomendada pelo fabricante (100: 1, e.g., 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Phoslock® para 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de FRD), sobre diferentes concentrações de FRD. Os experimentos foram conduzidos em laboratório, sob condições controladas de temperatura (25°C), luz (300 $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ PAR), pH (7,5) e agitação constante de 50 rpm.

Para avaliar o tempo de reação da argila ionicamente modificada com fosfatos, a concentração de FRD nos tratamentos foi medida em intervalos diferentes. A análise de FRD foi realizada de acordo com Mackereth *et al.* (1989), após filtração (GF/F Ø 47mm) de alíquotas de 50 ml coletadas dos tratamentos.

Nos tratamentos com 0,5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ FRD, as alíquotas foram coletadas em 1h e 6h, após a aplicação do produto. Nos tratamentos com 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de FRD, as análises de FRD foram realizadas em 24 e 48 hs, visando averiguar a duração do efeito de complexação da argila com uma concentração maior de FRD.

Redução de cianobactérias tóxicas

A capacidade da argila modificada para reduzir o crescimento da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* (NPLJ4), foi avaliada através do monitoramento do crescimento das algas, após aplicação do produto. Diferentes dosagens (tratamentos) de Phoslock® foram testadas: (a) 0,1 (b) 0,3 (c) 1,0 e (d) 3,3 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Para prover o crescimento das algas, foi utilizado o meio de cultura ASM-1, padrão para a manutenção de estoques de cianobactérias (Gorham *et al.*, 1964). As incubações foram conduzidas, em triplicatas, em frascos erlenmeyers (250mL). Cada frasco recebeu 200 mL do meio de cultura diluído, em água deionizada, para atingir a concentração de 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de FRD. Controles e tratamentos foram inoculados com 50 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de clorofila-a de *M. aeruginosa*. Os inóculos foram obtidos das culturas

de estoque, mantidas em sala climatizada a 25°C, intensidade luminosa de 300 $\mu\text{mol. m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ PAR e fotoperíodo de 12:12 hs. A manutenção do banco de culturas é realizada através de repiques, após as culturas alcançarem crescimento exponencial máximo (~15 dias). Este procedimento é realizado com material esterilizado e em capela de fluxo laminar.

A incubação foi conduzida conforme as condições acima descritas e agitação constante de 50 rpm para evitar a sedimentação das algas.

A avaliação do crescimento de *M. aeruginosa* foi realizada através da estimativa da concentração de clorofila-a nos tratamentos. Para tanto foi utilizado um fluorômetro multi-canal de clorofila (PHYTO-PAM, Walz®). O equipamento possui quatro canais luminosos com leitura de diferentes comprimentos de onda para a determinação de clorofila-a. Através da combinação dos quatro canais luminosos o aparelho é capaz de identificar os principais grupos de algas presentes em uma amostra em função de suas pigmentações características. O equipamento PHYTO-PAM foi calibrado para a leitura da cepa NPLJ4 com base na concentração de clorofila-a da cepa, determinada analiticamente por método de extração com etanol a frio (Jespersen & Christoffersen, 1987). Além disso, o aparelho permite estimar a eficiência fotossintética (fotossistema II, PS_{II}) das algas, pela emissão de luz actínica e excitação do fotossistema II, contido nos cloroplastos das células. Com a leitura do PS_{II} é possível estimar a saúde metabólica das algas.

Previamente ao início do experimento, foram tomadas medidas de clorofila-a e eficiência do PS_{II} das culturas de estoque para calcular a diluição do inóculo e para se certificar de que as cianobactérias estavam em condições ideais de saúde para a inoculação. O experimento foi monitorado, diariamente, durante 72h.

Análises Estatísticas

Para avaliação dos tratamentos de Phoslock®, os dados com distribuição normal ($p < 0,05$) foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA) e comparação de médias pelo método do teste de Tukey.

RESULTADOS

Redução de Fósforo Reativo Dissolvido (FRD)

Após a aplicação de Phoslock, foi possível observar um rápido decréscimo na concentração de

FRD nos tratamentos em relação ao controle (Fig.1). Este decréscimo foi corroborado pela variação altamente significativa ($F_{4,10}=220,9$; $p < 0,001$) de FRD encontrada em todos os tratamentos, em apenas 1h.

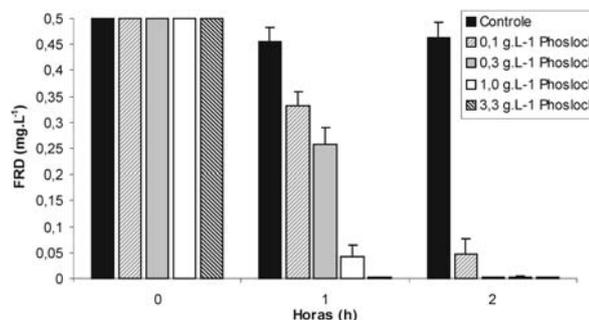


Figura 1 - Efeito dos tratamentos com Phoslock (0,1; 0,3; 1,0 e 3,3 g.L⁻¹) na redução de 0,5 mg.L⁻¹ de FRD, após 1 e 6 hs da aplicação.

Os tratamentos que receberam 1,0 e 3,3 g.L⁻¹ de Phoslock provocaram uma redução superior a 90% de FRD (Tab. 1). Após 6 h da aplicação, a concentração de FRD foi reduzida a menos de 0,05 mg.L⁻¹ em todos os tratamentos. Isto representa uma remoção de > 99% do FRD inicial (0,5 mg.L⁻¹).

Tabela 1 - Valores de FRD nos tratamentos com Phoslock e a eficiência dos mesmos para redução de FRD.

Treatments with Phoslock	FRD initial (mg.L ⁻¹)	FRD final (mg.L ⁻¹)	Efficiency (%)
0,1 g.L ⁻¹	0,5	0,0469	99,86
0,3 g.L ⁻¹	0,5	0,0023	99,99
1,0 g.L ⁻¹	0,5	0,0033	99,99
3,3 g.L ⁻¹	0,5	0,0023	99,99

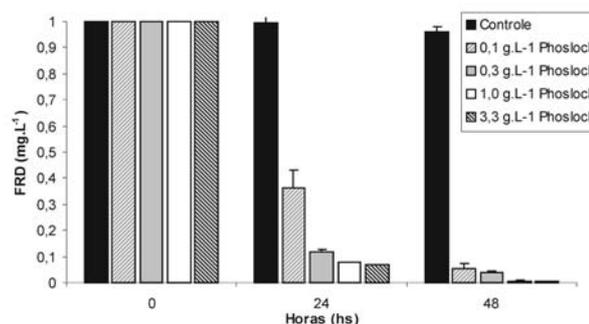


Figura 2 - Efeito dos tratamentos com Phoslock (0,1; 0,3; 1,0 e 3,3 g.L⁻¹) na redução de 1 mg.L⁻¹ de FRD, após 24 e 48 hs da aplicação.

Em situação de maior concentração de FRD ($1,0 \text{ mg.L}^{-1}$), os tratamentos com Phoslock também se mostraram efetivos para as primeiras 24h após aplicação ($F_{4,10}= 448,9$; $p<0,001$) (Fig. 2).

Ao final de 48h, os níveis de FRD foram reduzidos e mantidos abaixo de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de FRD, o que equivale a uma redução de 94% da concentração inicial ($1,0 \text{ mg.L}^{-1}$) (Tab.2). Somente nos tratamentos com $1,0$ e $3,3 \text{ g.L}^{-1}$ de Phoslock, os valores de FRD foram reduzidos abaixo de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ (99%).

Tabela 2 - Valores de FRD nos tratamentos com Phoslock e a eficiência dos mesmos para redução de FRD.

Tratamentos com Phoslock	FRD inicial (mg.L^{-1})	FRD Final (mg.L^{-1})	Eficiência (%)
$0,1 \text{ g.L}^{-1}$	1,0	0,0599	94,01
$0,3 \text{ g.L}^{-1}$	1,0	0,0383	96,17
$1,0 \text{ g.L}^{-1}$	1,0	0,0069	99,31
$3,3 \text{ g.L}^{-1}$	1,0	0,0034	99,66

Redução de cianobactérias tóxicas

Nos experimentos com a cianobactéria tóxica *M. aeruginosa* (NPLJ4), os tratamentos com Phoslock provocaram uma variação altamente significativa ($F_{4,10}=307,5$; $p<0,001$) na concentração de clorofila-a, após 24h de incubação (Fig.3). No entanto, somente os tratamentos com $0,3$; $1,0$ e $3,3 \text{ g.L}^{-1}$ de Phoslock causaram uma redução significativa no crescimento da cianobactéria após 72h, comparativamente ao controle (Tab. 3). Nos tratamentos com $1,0$ e $3,3 \text{ g.L}^{-1}$, a concentração inicial de clorofila-a de $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ decaiu drasticamente para $9,34$ e $2,56 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

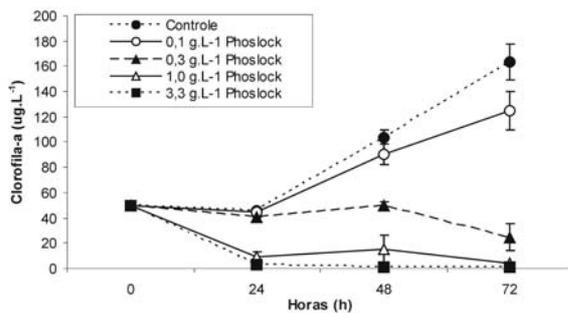


Figura 3 - Efeito dos tratamentos com Phoslock ($0,1$; $0,3$; $1,0$ e $3,3 \text{ g.L}^{-1}$) sobre o crescimento da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* (NPLJ4), dado pela concentração de clorofila-a ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

Tabela 3 – Concentração de clorofila-a no controle e tratamentos. Grau de significância dos tratamentos quanto à redução de clorofila-a.

Tratamentos com Phoslock	Clorofila-a inicial ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Clorofila-a final ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Significância dos tratamentos vs controle
Controle	50	163,2	-
$0,1 \text{ g.L}^{-1}$	50	124,9	$0,33596$
$0,3 \text{ g.L}^{-1}$	50	72,68	$p<0,01$
$1,0 \text{ g.L}^{-1}$	50	3,665	$p<0,001$
$3,3 \text{ g.L}^{-1}$	50	1,007	$p<0,001$

A aplicação de Phoslock afetou também a eficiência fotossintética (fotossistema II, PS_{II}) das cianobactérias incubadas (Fig.4). A partir de 24h de incubação foi detectado uma redução significativa ($F_{4,10}=10,06$; $p<0,01$) no PS_{II} entre os tratamentos, que se manteve até o final do experimento. As aplicações de $1,0$ e $3,3 \text{ g.L}^{-1}$ de Phoslock causaram uma redução de $0,53$ a 0 no PS_{II} , em 48h. Isto demonstra que a capacidade fotossintética das células da cianobactéria foi diretamente afetada pela falta de fósforo reativo solúvel. A eficiência do PS_{II} é dada em uma escala de 0 a 1 , sendo que para esta cianobactéria, o valor máximo da capacidade fotossintética é de $0,65$. Conseqüentemente, o efeito observado no PS_{II} demonstrou a queda na produção primária e conseqüente morte das cianobactérias.

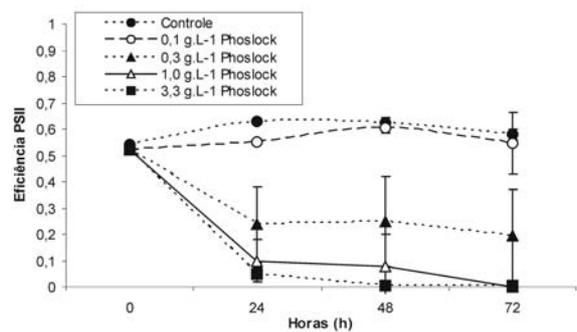


Figura 4 - Efeito dos tratamentos com Phoslock ($0,1$; $0,3$; $1,0$ e $3,3 \text{ g.L}^{-1}$) sobre a eficiência do fotossistema II (PS_{II}) da cianobactéria tóxica *Microcystis aeruginosa* (NPLJ4).

DISCUSSÃO

A argila ionicamente modificada removeu mais de 94% do fósforo reativo dissolvido (FRD) em todos os tratamentos. Com uma concentração de FRD inicial de 0,5 mg.L⁻¹ foi observada uma adsorção ainda maior (>99%), pois em 6 horas, após a aplicação do produto, a concentração de FRD foi reduzida a valores inferiores a 0,01 mg.L⁻¹.

A habilidade do produto em reduzir o FRD a concentrações ínfimas, se utilizada em ambientes aquáticos eutrofizados, promoveria alterações significativas no grau de trofia do ecossistema. Assume-se que seria possível reverter o processo de eutrofização até estabelecer condições oligotróficas, *i.e.*, valores de FRD <0,04 mg.L⁻¹ (Moss, 1990). Esta mudança provocaria uma queda drástica na produção primária do fitoplâncton em processo de floração, permitindo uma reestruturação da cadeia trófica (Moss, 1990; Sheffer, 1998).

Em ambientes aquáticos oligotróficos, a comunidade fitoplanctônica, geralmente, apresenta riqueza e equitabilidade maiores do que em ambientes eutróficos (Reynolds, 2006), sendo composta por espécies de diatomáceas, crisofíceas, pequenas clorofíceas e até mesmo cianobactérias (Huszar & Caraco, 1998; Padisák *et al.*, 2006; Crossetti & Bicudo, 2008a). Entretanto, com o aumento do estado trófico e decréscimo da razão NT:PT, ocorre o declínio da maioria dos grupos funcionais, perda de diversidade e aumento da densidade de algas verdes filamentosas e/ou cianobactérias (Sheffer, 1998). Portanto, a ocorrência de florações é típica de um corpo de água que se encontra em um estado eutrófico (Huszar *et al.*, 2000; Havens *et al.*, 2003).

Com a redução da disponibilidade de fósforo no ambiente, é plausível que ocorram mudanças positivas na comunidade fitoplanctônica. Algas adaptadas a menores concentrações de FRD prevaleceriam sob a menor oferta do nutriente e maior razão NT:PT (>29) (Smith & Bennett, 1999). Desta forma, grupos funcionais adaptados a ambientes oligotróficos poderiam se restabelecer (Crossetti & Bicudo, 2005; Reynolds, 2006). Estes processos já foram observados em reservatórios e lagos na Europa e Austrália. Nestas ocasiões, ao reduzir a densidade de cianobactérias significativamente, outras populações fitoplanctônicas conseguiram se restabelecer, aumentando a diversidade e devolvendo equilíbrio ao ecossistema (Robb *et al.*, 2003, Institut Dr. Nowak, 2008).

O experimento com a cianobactéria tóxica, *Microcystis aeruginosa* (NPLJ4), comprovou o efeito

indireto de Phoslock® no crescimento e capacidade fotossintética destas algas em função da limitação de FRD. Este resultado foi obtido apenas com doses superiores a dose mínima de Phoslock®, indicada pelo fabricante, 0,1g.L⁻¹ (100:1). A dose mínima, apesar de causar uma atenuação evidente no crescimento de *M. aeruginosa*, não foi significativa, durante 72h. No entanto, a mesma dosagem reduziu a concentração de FRD de 1,0 a 0,059 mg.L⁻¹ (>94%) nos testes realizados. Isto representa uma capacidade de adsorção de FRD de 9.4 mg.g⁻¹, a maior observada entre os tratamentos. A capacidade de adsorção das dosagens maiores como, 0,3 g.L⁻¹ (330:1) e 1,0 g.L⁻¹ (1000:1) foi bastante inferior: 2,91 e 0,99 mg.g⁻¹, respectivamente. Isto significa que foram excessivas para a concentração de 1,0 mg.L⁻¹ e que restaram sítios ainda disponíveis para a adsorção de íons PO₄³⁻ no material excedente (Douglas *et al.*, 2001). Sendo assim, a dosagem recomendada pelo fabricante (100:1) esteve muito próxima do esperado, reduzindo a concentração de FRD a valores em torno do desejado (<0,05 mg.L⁻¹), representativo de condições oligotróficas. No entanto, esta dosagem é apenas uma referência, pois para garantir o controle efetivo de florações vários fatores devem ser considerados a fim de estabelecer uma estratégia de restauração ambiental. Inicialmente, deve ser realizada uma análise rigorosa da concentração de FRD na água, sedimento e água intersticial. Da mesma forma, a concentração de fósforo total, no sedimento, deve ser avaliada a fim de determinar o estoque que poderá ser convertido a FRD, no futuro. Além disso, é necessário considerar também a reserva intracelular de fósforo das cianobactérias, uma vez que estas algas possuem a capacidade de armazenar grandes quantidades deste nutriente, destinado a replicação celular (Reynolds, 2006). Por fim, a aplicação de uma dosagem de Phoslock® superior à concentração de FRD no corpo hídrico pode ser também utilizada como uma estratégia para imobilizar futuros fluxos de fósforo no sistema. A previsão de cargas da bacia é fundamental para estimar e aumentar a longevidade do tratamento, podendo ser facilmente alcançada com o uso de modelos hidrológicos e de qualidade da água.

Como o fósforo provém de diversas fontes externas e internas (*e.g.* lixiviação da bacia de drenagem, fertilizantes, esgotos industriais e domésticos, influxo de água intersticial, fontes biológicas como, degradação de vegetais e excreção de organismos aquáticos e aves), é muito difícil controlar o teor deste nutriente abaixo de um limiar que não seja favorável à proliferação de cianobactérias. Logo, a alternativa de imobilizar o fósforo dentro do próprio

ecossistema com a argila modificada é uma opção inovadora.

Comparado ao uso de processos físico-químicos convencionais como, adição de sulfato de alumínio, cloreto férrico ou cal, a argila modificada apresenta vantagens relevantes. O consumo de reagentes químicos convencionais para a remoção de fósforo é elevado e, além da produção de grandes quantidades de lodo, geram efluentes com concentrações de fósforo da ordem de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (Von Sperling, 1996). Mesmo após processos biológicos de remoção, a concentração de fosfatos pode ser reduzida somente até $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, embora seja apropriado considerar valores mais conservadores em torno de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (Von Sperling, 1996). Não obstante, a aplicação de químicos com base em alumínio ou cloreto férrico não é sustentável, havendo poucos registros sobre o sucesso e longevidade destes tratamentos (Cooke *et al.*, 1993b; Welch & Cooke, 1999). Isto se deve, principalmente, a instabilidade destes reagentes frente a pequenas variações de pH, alcalinidade e concentração de matéria orgânica na água (Cooke *et al.*, 1992; Omoike & Vanloon, 1999). Além disso, pelo fato de serem instáveis, acabam gerando compostos solúveis tóxicos que oferecem risco à vida aquática (Neville & Campbell, 1988; Yokel & Golub, 1996; Gibbs, 2008).

A argila modificada não gera lodo e testes ecotoxicológicos demonstraram que o produto não afeta diversos organismos aquáticos nem a saúde humana (Moore & Chiswell, 2006; Moore, 2007). Uma vez considerado atóxico, este produto representa uma alternativa eficiente a ser aplicada para reverter processos de eutrofização em ambientes degradados. O potencial de Phoslock® para restaurar ambientes aquáticos vêm sendo comprovado na Europa (Alemanha, Holanda, Inglaterra, Polônia), Austrália e EUA. Rios australianos foram tratados com argila e apresentaram melhora significativa na qualidade de suas águas (Douglas & Adeney, 2001; Robb *et al.*, 2003). Na Alemanha, recentes aplicações foram conduzidas nos lagos *Silbersee* e *Bärensee* (Institut Dr. Nowak, 2008). No lago *Silbersee*, além de ser observada uma redução significativa no nível de fósforo total de $0,16$ para $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$, foi observada também uma elevação no teor de oxigênio das águas. O lago antes apresentava déficits de oxigênio em função do alto teor de matéria orgânica e, provavelmente, em função da redução de fósforo, houve também uma redução da atividade microbiana e, conseqüentemente, da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (Institut Dr. Nowak, 2008).

No Brasil, há uma grande diversidade de lagos e reservatórios eutrofizados, com ocorrência de florações (Bouvy *et al.*, 2000; Huszar *et al.*, 2000; Rocha *et al.*, 2002; Molica *et al.*, 2005; Carvalho *et al.*, 2007; Crossetti & Bicudo, 2005; Becker *et al.*, 2008; Soares *et al.*, 2008; Sotero-Santos *et al.*, 2008) onde poderiam ser realizadas aplicações experimentais de Phoslock®. Estudos *in situ* são importantes para avaliar os efeitos do produto sobre a estrutura trófica de ecossistemas tropicais e subtropicais. Considerando a necessidade de realizar essa aproximação, estão previstos experimentos em mesocosmos, em corpos da água brasileiros, a partir de 2009. Estes dados proverão subsídios para avaliar a eficiência do produto no que tange à qualidade da água, tampoamento de fósforo no sedimento e possíveis modificações na estrutura trófica, em função da remoção de fosfatos. Nestes experimentos, serão realizados monitoramentos contínuos das comunidades bentônicas, fito e zooplanctônicas e de peixes, nos mesocosmos sob tratamento e controles.

Outra questão relevante a ser monitorada é a concentração de cianotoxinas, após eliminar florações tóxicas em um manancial. Embora a argila modificada não provoque a lise celular das algas, afetando-as apenas indiretamente, a eventual liberação ou somente a persistência das toxinas, se presentes na água, deve ser levada em consideração. Informações deste tipo podem ser facilmente obtidas e são fundamentais para o gerenciamento de reservatórios de abastecimento público. Considerando que o processo de declínio das florações, após a aplicação da argila, pode levar de 7 a 14 dias, dependendo do estoque intracelular de fósforo das algas (Institut Dr. Nowak, 2008), o monitoramento de toxinas deve ser conduzido por período superior a um mês, no mínimo.

A partir do monitoramento da concentração de cianotoxinas, pode-se inferir sobre o tempo necessário para interromper a utilização do recurso hídrico até que a concentração alcance níveis aceitáveis para os usos múltiplos da água. Este tempo dependeria da taxa de decaimento natural das toxinas no ambiente. Como existe uma variedade de toxinas existentes (Carmichael, 1994), esta taxa é variável de acordo com a estrutura molecular da toxina e também das condições físico-químicas do meio (Jones & Orr, 1994; Lahti *et al.*, 1997). Porém, em mananciais com florações, onde a água já recebe tratamento específico para remoção de cianotoxinas, este tempo de decaimento, à priori, não implicaria interrupção no abastecimento público. Além disso, nestas situações, o controle de florações com a aplicação de Phoslock® poderia se tornar uma possí-

vel economia comparada ao consumo de carvão ativado ou outros reagentes usados pelas companhias de abastecimento.

CONCLUSÕES

A argila ionicamente modificada demonstrou elevada capacidade de adsorção de FRD em todos tratamentos (94-99,9%). Com a dosagem mínima de Phoslock®, indicada pelo fabricante (1:100 ou 0,1 g.L⁻¹), a capacidade de redução de FRD chegou a 0,94 mg.g⁻¹. Em função desta alta habilidade do produto em adsorver íons PO₄⁻³, concentrações de FRD podem ser reduzidas a valores inferiores a 0,01 mg.L⁻¹ (>99,9%).

Com a redução de FRD, promovida pela argila, a densidade da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* foi reduzida significativamente nos tratamentos com dosagem superior a 0,1 g.L⁻¹, em apenas 72h.

Em suma, os experimentos demonstraram a eficiência de argila modificada para os objetivos propostos. Portanto, considera-se que o produto possa ser utilizado para restabelecer condições oligotróficas em ambiente aquáticos eutróficos e controlar florações de cianobactérias. Diversas aplicações de Phoslock®, em países de clima temperado, comprovaram sua eficiência *in situ*. Como o processo de adsorção iônica de FRD pela argila independe de condições climáticas, a aplicação desta alternativa de restauração ambiental é também promissora para ecossistemas aquáticos tropicais e subtropicais. Uma vez comprovada a capacidade de Phoslock® para prevenir e controlar florações tóxicas em mananciais brasileiros, esta ferramenta de manejo pode representar um benefício sócio-econômico-ambiental significativo, de curto prazo.

REFERÊNCIAS

- AKHURST, D. JONES, G.B., McCONCHIE, D.M. *The application of sediment capping agents on phosphorous speciation and mobility in a sub-tropical dunal lake*. Marine and Freshwater Research, v.55, p. 715-725. 2004.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 20th ed. American Public Health Association Inc Washington D. C. 1999.
- BECKER, V., HUSZAR, V.L.M., NASELLI-FLORES, L., PA-
DISÁK, J. *Phytoplankton equilibrium phases during thermal stratification in a deep subtropical reservoir*. Freshwater Biology, v.53, p. 952-963. 2008.
- BOUVY, M.; FALCÃO, D.; MARINHO, M.; PAGANO, M. AND MOURA, A. 2000. *Occurrence of Cylindrospermopsis (Cyanobacteria) in 39 Brazilian tropical reservoirs during 1998 drought*. Aquatic Microbial Ecology, v. 20, p. 285-297. 2000.
- CARMICHAEL, W. W. *The toxins of cyanobacteria*. Scientific American, v. 270, p. 78-86. 1994.
- DE CARVALHO, L.R., SANT'ANNA, C.L., GEMELGO, M.C.P., AZEVEDO, M.T.P. *Cyanobacterial occurrence and detection of microcystin by planar chromatography in surface water of Billings and Gurapiranga Reservoirs, SP, Brazil*. Revista Brasil. Bot., v.30, p.141-148. 2007.
- COOKE, G.D., HEATH, R.T., KENNEDY, R.H., MCCOMAS, M.R. 1992. *Change in lake trophic state and internal phosphorus release after aluminium sulfate application*. Water Resour Bull., v.18(4), p.699-705.
- CROSSSETTI, L.O., BICUDO, C.E.M. *Structural and functional phytoplankton responses to nutrient impoverishment in mesocosms placed in a shallow eutrophic reservoir (Garças Pond), São Paulo, Brazil*. Hydrobiologia, v. 541, p. 115-123. 2005.
- CROSSSETTI, L.O., BICUDO, C.E.M. *Phytoplankton as a monitoring tool in a tropical urban shallow reservoir (Garças Pond): The assemblage index application*. Hydrobiologia, v. 610, p. 161-173. 2008a.
- DOUGLAS, G.B.; ADENEY, J.A., ZAPPALÀ, L.R. *Sedimentation remediation project: 1998/9 laboratorial tria report CSIRO land and water*. Report no. 6/00 2000 CSIRO.
- DOUGLAS, G.B.; ADENEY, J.A. *Canning River Phoslock™ trial*. Confidential Report prepared for Water and Rivers Comission. CSIRO Land and Water Report January, 75p.2001.
- GIBBS M, BREMNER D, VAN KOOTEN M. *Comparision of efficacy of four Pinactivation agents on Lake Rotoura sediments*. Prepared for Environment Bay of Plenty, New Zealand. NIWA Client Report: HAM 2008-105. 2008.
- GORHAM, P.R., MCLAHAN, U.T., HAMMER, U.T., KIM, W.K. *Isolation and culture of toxic strains of Anabaena flos-aquae (Lygnb.) de Bréb. Verh. Int. Verein. Theor Angnew. Limnology*, v. 15, p. 796-804. 1964.
- HAVENS, K.E., JAMES, R.T., EAST, T.L., SMITH, V.H. *N:P Ratios, light limitation, and cyanobacterial dominance in a subtropical lake impacted by non-point source nutrient pollution*. Environmental Pollution, v. 122, p.379-390. 2003.
- HUSZAR, V. L. M.; CARACO, N. *The relationship between phytoplankton composition and physical-chemical variables: a comparison of taxonomic and morphologi-*

- cal-functional approaches in six temperate lakes. *Freshwater Biology*, v. 40, p.1-18. 1998.
- HUSZAR, V. L. M.; SILVA, L. H. S.; MARINHO, M.; DOMINGOS, P.; ANNA, C. L. S. *Cyanoprokaryote assemblages in eight productive tropical Brazilian waters*. *Hydrobiologia* v.424, p. 67-77. 2000.
- INSTITUT DR. NOWAK (2008). *Report on the application of Phoslock on the Silbersee*. Report prepared for Phoslock Water Solutions Ltd. February, 2008. p7.
- JESPERSEN A, M.; CHRISTOFFERSEN, K. *Measurements of chlorophyll-a from phytoplankton using ethanol as extraction solvent*. *Arch Hydrobiol.* V. 109, n.3, p. 445-454. 1987.
- JONES, G. J. *Bloom forming Blue Green Algae (Cyanobacteria)*. In Sainty, G. & S. Jacobs (ed), *Aquatic Plants of Australia*. Sainty and Associates, Sydney NSW, p. 264-285.1994.
- JONES, G., ORR, P. T. *Release and degradation of microcystin following algicide treatment of a Microcystis aeruginosa bloom in a recreational lake, as determined by HPLC and protein phosphatase inhibition assay*. *Water Research*, v. 28 (4), p. 871-876.1994.
- LAHTI, K., RAPALA, J., FARDIG, M., NIEMELA, M., SIVONEN, K. *Persistence of cyanobacterial hepatotoxin, microcystin-LR in particulate material and dissolved in lake water*. *Water Research*, v. 31(5), p. 1005-1012. 1997.
- KURODA, E.K.; MINILLO, A.; ROCHA, O.; FILHO, E.R.; DI BERNARDO, L. *Avaliação da toxicidade aguda de uma cepa de Microcystis spp. por meio de testes com camundongos*. *Eng. Sanit. Ambient.* v.12, p.24-31.2007.
- MACKERETH, F.J.H.; HERON, J.; & TALLING, J.F. *Water Analysis*. Freshwater Biological Association, Scientific Publication, n. 36, Ambleside.120 p.1989.
- MOLICA, R.J.R.; OLIVEIRA, E.J.A.; CARVALHO, P.V.V.C.; COSTA, A.N.S.F.; CUNHA, M.C.C.; MELO, G.L.; AZEVEDO, S. M. F. O. *Occurrence of saxitoxins and an anatoxin-a(s)-like anticholinesterase in a Brazilian drinking water supply*. *Harmfull Algae* v. 4, p.743-753. 2005.
- MOORE, M. *Risk Assessment – Human health risk of elevated lanthanum in drinking water resources*. Report prepared for Phoslock Water Solutions Ltd. National Research Centre for Environmental Toxicology (Entrox). 9 p. Sept. 2007.
- MOORE, M. & CHISWELL, B. *Environmental Risk Assessment Study (Revision 1)*. Report prepared for Phoslock Water Solutions Ltd. 13p. Oct. 2006.
- MOSS, B. *Engineering and biological approaches to the restoration from eutrophication of shallow lakes in which aquatic plant communities are important components*. *Hydrobiologia*, v. 275-276, p. 1-14. 1990.
- NEVILLE, C.M., CAMPBELL, P.G.C. *Possible mechanisms of aluminium toxicity in a dilute, acidic environment to fingerlings and older life stages of salmonids*. *Water Air Soil Pollution*, 42, p. 311- 327.1988.
- OMOIKE, A.I., VANLOON, G.W. *Removal of phosphorus and organic matter removal by alum during wastewater treatment*. *Water Resouces*, 33(17), p. 3617- 3627. 1999.
- PADISÁK, J.,GRIGORSKY, I., BORICS, G., SORÓCZKI-PINTÉR, É. *Use of phytoplankton assemblages for monitoring ecological status of lakes within the Water Framework Directive: The assemblage index*. *Hydrobiologia* v. 553,p. 1-14. 2006.
- REYNOLDS, C. *Ecology of Phytoplankton*. Cambridge University Press, Cambridge, 535p. 2006.
- ROBB, M.; GEENOP, B.; GOSS, Z.; DOUGLAS, G.; ADENEY, J. *Application of Phoslock™, an innovative phosphorous binding clay, to two western Australian waterways: preliminary findings*. *Hydrobiologia*, v. 494, p. 237-243. 2003.
- ROCHA, M.I.A, BRANCO, C.W.C., SAMPAIO, G.F. GÔMARA, G.A. FILIPPO, R. *Spatial and temporal variations of limnological features, Microcystis aeruginosa and zooplankton in an eutrophic reservoir (Funil Reservoir, Rio de Janeiro)*. *Acta Limnologica* v.14 (3), p. 73-86. 2002.
- ROSS, G., HAGHSERESHT, F. CLOETE, T.E. 2008. *The effect of pH and anoxia on the performance of Phoslock®, a phosphorous binding clay*. *Harmful Algae*, v.7, p. 545-550. 2008.
- SCHEFFER, M. *Ecology of shallow lakes*. Chapman and Hall, London, 357p.1998.
- SMITH, V.H., BENNETT, S.J. *Nitrogen:phosphorous supply ratios and phytoplankton community structure in lakes*. *Archiv. Für Hydrobiologie* v. 146. p.37-53
- SOARES, M.C.S., MARINHO, M.M, HUSZAR, V.L.M, BRANCO, C.W.C, AZEVEDO, S.M.F.O. *The effects of water retention time and watershed features on the limnology of two tropical reservoirs in Brazil*. *Lakes & Reservoirs: Research and Mangement*, v.13, p.257-269. 2008.
- SOTERO-SANTOS, R.B, CARVALHO, E.G., DELLAMANO-OLIVEIRA, M.J., ROCHA, O. *Occurrence and toxicity of na Anabaena bloom in a tropical reservoir (South-east Brazil)*. *Harmfull Algae*, v.7, p.590-598.2008.
- WELCH, E.B., COOKE, G.D. *Effectiveness and longevity of phosphorus inactivation with alum*. *Lake Reserv. Manage.*, v. 15, 5–27. 1999.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION AND UNITED NATIONS INTERNATIONAL CHILDREN'S EMERGENCY FUND (2005). *Water for Life: Making it Happen*. Report of the Joint Monitoring Programme for Water Supply and Sanitation. France, 44p.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos- Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental- Universidade Federal de Minas Gerais, v.1. 150p. 1996.

YOKEL, R.A., GOLUB, M.S. 1997. *Research Issues in Aluminum Toxicity*. Taylor and Francis, Washington London. 110p. 1997.

The use of Phoslock® to Remove Phosphorous and Control Toxic Cyanobacteria

ABSTRACT

*This article describes the potential of Phoslock® to adsorb phosphorous in water bodies and, consequently, to reduce the occurrence of cyanobacteria blooms in eutrophic systems. This product was developed recently in Australia, to restore both freshwater and marine ecosystems, and it is environmentally harmless and functional within a wide gradient of pH (4-11). Experimental tests were performed in the laboratory in order to test product efficiency in removing filterable reactive phosphorous (FRP) in solutions with concentrations of 0.5 and 1.0 mg L⁻¹. Moreover, we tested the potential effect of Phoslock in reducing the growth of a toxic strain of cyanobacteria, *Microcystis aeruginosa* (NPLJ4). The treatments with Phoslock, have shown significant immobilization ($p < 0,001$) of more than 99% of the FRP and effective reduction of the cyanobacteria density (>94%, $p < 0,001$). The results have corroborated Phoslock's ability to remove sources of phosphorous from aquatic systems and to limit cyanobacteria growth due to the lack of this nutrient. Among the existing alternatives to control eutrophication, Phoslock is certainly innovative and immobilizes phosphates within the ecosystem without promoting side effects on aquatic organisms and human beings.*

Keywords: *environmental recovery - phosphate adsorption capacity – cyanobacteria bloom.*