

I-015 - REMOÇÃO DE FÓSFORO SOLÚVEL REATIVO EM ÁGUAS EUTRÓFICAS UTILIZANDO ARGILA MODIFICADA COM LANTÂNIO

Fernando Antônio Jardim⁽¹⁾

Biólogo pelo Unicentro Metodista Izabela Hendrix. Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Escola de Engenharia da UFMG. Doutor em Biologia Vegetal pelo Instituto de Ciências Biológicas/UFMG. Analista de Saneamento coordenador do setor de Biologia da COPASA.

Sandra Parreiras Pereira

Engenheira Civil pela Escola de Engenharia Kennedy; mestra em Irrigação e Drenagem e doutora em Recursos Hídricos e Ambientais pelo curso de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Coordenadora de operação de estações de tratamento de esgoto da RMBH da COPASA.

Sirlei Geraldo de Azevedo

Engenheiro Químico pela UFMG; especialista em Engenharia Sanitária pela UFMG, analista de saneamento da divisão de tratamento de efluentes da COPASA.

Patrícia Castanheira Galinari

Bióloga pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC); Analista de saneamento do setor de Biologia da COPASA.

Tiago Finkler Ferreira

Biólogo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Mestre em Ecologia (UFRGS). Doutor em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH/UFRGS). Pós Doutorando pelo IPH/UFRGS.

Endereço⁽¹⁾: Rua Professor Mamede, 85 – Minas Brasil - Belo Horizonte - MG - CEP: 30.730-270 - Brasil - Tel: (31) 3416-6928 - e-mail: fernando.jardim@copasa.com.br

RESUMO

A eutrofização, um processo natural ou artificial de aumento de nutrientes na água, pode ocorrer em vários ecossistemas aquáticos, ocasionando uma elevação das concentrações principalmente de nitrogênio e fósforo. Isso pode resultar em um aumento na densidade de algas e de cianobactérias, as chamadas florações, que frequentemente podem ser visíveis quando formam verdadeiros “tapetes verdes” na superfície da água de rios, lagos e reservatórios. Como o nitrogênio pode ser fixado da atmosfera pela maioria das espécies de cianobactérias, a elevação das concentrações de fósforo na água, tornou-se na última década, uma preocupação constante dos órgãos produtores de água potável. Pois as florações de cianobactérias, além de prejudicarem sobremaneira o tratamento da água, podem ser tóxicas, aumentando os custos advindos do tratamento. Os tratamentos com algicidas como o cloro e o sulfato de cobre podem ser eficientes no combate às cianobactérias, mas não são eficazes na eliminação da cianotoxinas, pois ao contrário, quando são dosados na água podem fazer com que haja a quebra das paredes das células. Essa quebra propicia a saída das toxinas das células, que na forma solúvel, são mais difíceis de serem removidas. Na busca constante de tratamentos menos agressivos, a argila modificada, vem sendo usada em larga escala para a redução das concentrações de fósforo na água e, por conseguinte, a redução das florações de algas e de cianobactérias. O principal objetivo desse trabalho foi o de testar a eficiência do produto na remoção de fósforo e conseqüentemente da biomassa algal e das cianotoxinas. Para o presente propósito, foram utilizados oito tanques (mesocosmos) com a capacidade de 1000 litros, com o efluente tratado da estação de tratamento de esgoto (lagoas de estabilização) da cidade de Matozinhos. Nesses tanques foram dosadas diferentes concentrações de argila modificada contrapondo a um controle e foram mensuradas ao longo de 75 dias, as concentrações de fósforo, oxigênio dissolvido, densidade de cianobactérias, clorofila *a* e de microcistina. Foram também mensurados alguns parâmetros como a temperatura da água e o pH. Os resultados obtidos nas amostras controle e nos demais tratamentos experimentais foram analisados por meio de testes não paramétricos Kruskal-Wallis-ANOVA com

significância menor ou igual a 0,05. Foram observadas reduções significativas nas concentrações de fósforo solúvel, clorofila *a* e microcistina total. Além disso, o produto apresentou uma fácil dosagem e aplicação, podendo ser utilizado em uma escala maior, após avaliação sobre o custo/benefício.

PALAVRAS-CHAVE: Cianobactérias, clorofila *a*, microcistina, fósforo, argila modificada.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas há um aumento do processo de eutrofização na água de rios, lagos e reservatórios, devido principalmente ao aumento no aporte de nutrientes como o fósforo e nitrogênio. Essa eutrofização, além de contribuir para a degradação da qualidade da água, reflete diretamente na formação de florações de algas e de cianobactérias. Essas florações de cianobactérias, além de propiciarem uma queda na qualidade cênica, podem ser tóxicas. Além desse aporte de nutrientes, alguns autores relataram que o somatório de outros fatores podem também contribuir para o aumento dessas florações. No ano de 2007, por exemplo, Jardim *et al.* (2008) relataram uma extensa floração de cianobactérias tóxicas na água do Rio das Velhas, que se estendeu até o Rio São Francisco, em Minas Gerais. Esses autores associaram a presença da floração ao extenso período de seca durante o ano de 2007, na região do alto Rio das Velhas, o que culminou com a redução da vazão e uma consequente redução da velocidade de escoamento da água no rio. Isso propiciou o aumento das zonas de remansos ao longo do rio e uma maior concentração de nutrientes, além do extenso período de maior insolação.

De acordo com Hereve (2000) que se baseou na quantidade de matéria orgânica produzida e decomposta a partir da equação da ação da fotossíntese, somente um grama de fósforo é requerido para cada sete gramas de nitrogênio para a formação de matéria orgânica criada no processo fotossintético. Isso indica que pequenas reduções nas concentrações de fósforo fazem com que ocorram mais reduções significativas na densidade de cianobactérias do que reduções similares nas concentrações de nitrogênio. A morte das algas pode levar a uma depleção nas concentrações de oxigênio e a liberação de substâncias tóxicas com a consequente morte de peixes. Além disso, em condições anóxicas pode ocorrer a ressuspensão de fósforo que estava previamente aderido ao sedimento. Esse nutriente pode acelerar o processo de eutrofização fechando o ciclo biogeoquímico (BARTRAM *et al.*, 1999).

Ferreira e da Mota Marques (2009) salientaram que o tratamento biológico pode ser utilizado para remover fósforo solúvel reativo da água, mas geralmente, há um fator dificultador referente ao manejo, principalmente quando se utiliza macrófitas como a *Eichornia crassipes*, por exemplo. Sais de metais como o ferro e o alumínio podem efetivamente precipitar fosfatos, mas com certas desvantagens. Esses sais são, via de regra, são difíceis de manusear devido à elevada acidez, além de não removerem o fósforo solúvel reativo. De acordo com esses mesmos autores, algumas medidas físicas também podem ser utilizadas, como por exemplo, a aeração do hipolimnio ou até mesmo a remoção da camada hipolimnética (fundo). Essas operações, geralmente, envolvem equipamentos e processos que podem elevar os custos para a aplicação.

O lantânio é um elemento de terra rara (ETR) sendo relativamente abundante na crosta terrestre quando comparados aos outros ETR's. De acordo com Douglas *et al.* (2000) o lantânio apresentou uma elevada eficiência na remoção de fósforo, com uma razão molar de 1:1, quando comparado ao aluminato de sódio, por exemplo, que possui uma razão molar de 7:1. O lantânio pode ser incorporado dentro da estrutura de minerais com elevada capacidade de trocas iônicas, como a bentonita, por exemplo, ou outros minerais argilosos. Essa capacidade de troca é o resultado da desigualdade de cargas na superfície das plaquetas de argila, a qual é compensada pelos cátions adsorvidos na superfície. Os cátions são trocados em soluções aquosas. Durante a preparação da argila modificada, os íons de lantânio são trocados pelos cátions adsorvidos pela superfície. O elemento fica localizado dentro da estrutura da argila, podendo então reagir com ânions fosfato presentes na água ou permanecer interno à estrutura sob uma ampla faixa de condições físico-químicas (DOUGLAS *et al.*, 2000). O produto é capaz de remover fosfatos tanto em ambientes de água doce quanto marinhos (ROBB *et al.*, 2003). A argila ao ser aplicada sobre a superfície de um corpo d'água sedimenta até a parte mais profunda, formando uma camada de 1 a 3 mm na superfície do sedimento capaz de adsorver o fósforo solúvel reativo (FSR) que é liberado na água. Desta forma o produto produz um efeito de tamponamento sobre o fluxo de fósforo proveniente do hipolimnio (AKHURST *et al.*, 2004).

O produto utilizado no presente estudo é considerado capaz de remover fósforo dentro de um amplo intervalo de pH (4 a 11) (DOUGLAS *et al.*, 2000). No entanto, Ross *et al.* (2008) obtiveram melhores resultados na faixa de pH de 5 a 9. A toxicidade aguda e crônica do produto foi avaliada em vários organismos aquáticos bioindicadores (peixes, 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) e nem tão pouco à saúde humana (MOORE, 2007). Sendo assim, sua produção recebeu aprovação do NICNAS (*National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme*) em 2001, na Austrália.

Os objetivos gerais desse trabalho foram o de encontrar a melhor dosagem do produto em condições extremas de uma floração de cianobactérias tóxicas, avaliando a remoção da concentração de fósforo solúvel reativo, biomassa algal e como objetivo específico avaliar a remoção de microcistina, uma potente hepatotóxina produzida por diversas espécies de cianobactérias.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos testes de desempenho do produto foi selecionado um efluente de uma lagoa de estabilização de esgotos que, de acordo com os resultados de análises internos (dados do sistema de informatização do controle de qualidade da água- SICQA - do laboratório central da COPASA), havia florações constantes de cianobactérias que produziam a microcistina. Foi utilizado o efluente de uma das lagoas facultativas da estação de tratamento de esgotos da cidade de Matozinhos, localizada na região metropolitana de Belo Horizonte a 47 km da capital do estado de Minas Gerais (19° 34'43,22''S - 44° 04'19,10''O). Por meio da figura 1 é possível visualizar o ponto exato da instalação do experimento às margens da lagoa de estabilização da ETE Matozinhos. Para a montagem do experimento em mesocosmos foram utilizados oito contêineres com a capacidade de armazenamento de 1000 litros. O volume utilizado de amostra de água da lagoa de estabilização em todo ele foi de 500 litros, para facilitar a agitação sem derramamentos.



Figura 1: Lagoa de estabilização da cidade de Matozinhos e o local onde foram montados os experimentos de mesocosmos.

Fonte: www.googleearth.com

De acordo com o proposto por Ferreira & da Motta Marques (2009), a dosagem ideal inicial para a remoção de fósforo na água utilizando a argila modificada foi de 100/1, ou seja, 100mg de produto para um miligrama de fósforo total por litro de amostra. Com base nos resultados das análises realizadas no período de um ano (dados do SICQA), considerou-se uma concentração média de fósforo total de 10mg/L nas amostras de efluente tratado que foi utilizado no presente estudo. Dessa forma, no primeiro par de contêineres não se adicionou o produto para serem utilizados como contêineres controle. Já no segundo par de contêineres foram dosados 100 mg de produto para um mg de fósforo/L (100:1), ou seja, 500g de produto para 500 litros de amostra ($5 \cdot 10^5$ mg de produto / $5 \cdot 10^3$ mg de fósforo). No segundo par de contêineres, utilizou-se uma dosagem intermediária de uma proporção de 333:1 (1665g/500L) e por último uma proporção de 1000:1 (5000g/500L).

Para o enchimento dos contêineres foi utilizada uma bomba submersa que captava a água da margem da lagoa por meio de uma mangueira de borracha com um diâmetro de 10 cm. Na figura 2 é possível visualizar como foram dispostos os contêineres e como foi o enchimento dos mesmos com a amostra de efluente tratado da lagoa de estabilização.



Figura 2: Montagem dos contêineres à margem da lagoa de estabilização da ETE Matozinhos e o enchimento dos mesmos com a amostra de efluente.

Fotos de Sirlei Azevedo

Assim que as amostras do mesmo efluente foram transferidas para os contêineres, foram retiradas sub-amostras para as análises de temperatura, pH, oxigênio dissolvido, densidade de cianobactérias, clorofila *a* e feofitina *a*, turbidez e microcistinas. Após a retiradas dessas primeiras amostras foram realizadas as dosagens conforme descrito no parágrafo anterior. Após as primeiras dosagens as amostras de efluente da lagoa de estabilização ficaram em repouso por aproximadamente 24 horas (do dia 16 ao dia 17/09/2009), onde foram retiradas novas sub-amostras para as análises dos mesmos parâmetros, sendo que as mesmas eram agitadas com aproximadamente uma hora de antecedência para uma melhor homogeneização da mistura. Considerando as duas séries de amostragens já mencionadas, foram realizadas mais seis séries no seguinte intervalo de tempo: cinco dias após o início dos testes (21/09/10); 13 dias (29/09/10); 56 dias (12/11/10) e finalizando com 74 dias (30/11/10).

Para os parâmetros acima mencionados foram utilizadas as seguintes metodologias de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros e Técnicas Analíticas Utilizadas.

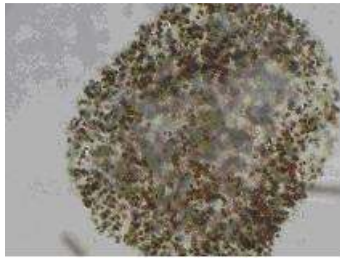
Tipo de coleta/análise	Método	Referência
Temperatura da água	Termômetro Celsius (Hg)	APHA 2550 B
pH	Eletrométrico	APHA 4500 H ⁺ B
Oxigênio dissolvido	Modificação pela azida e titulação com bureta eletrônica	APHA 4500 O C
F. S. R*	Separação/ascórbico/molibdato	APHA 4500 P E
Fósforo total	Digestão/colorimétrico	APHA 4500 P E
Turbidez	Nefelométrico	APHA 2130 B
Contagem de células	Câmaras de Sedgwick-Rafter	APHA 10200 C, e F
Clorofila <i>a</i> e Feofitina <i>a</i>	Espectrofotométrico	APHA 10200 H

OBS: APHA (2005); *FSR: Fósforo Solúvel Reativo.

Para quantificar a microcistina foi utilizado um kit imunoenzimático do tipo ELISA em placas (*Beacon Analytical Systems. inc®*). Para o cultivo unialgal foram isoladas as três espécies de cianobactérias catalogadas em meio de cultura ASM1, sob iluminação constante ($40 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) a $21,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$.

RESULTADOS

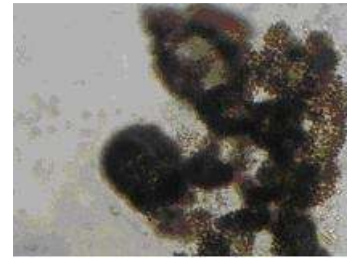
De acordo com os resultados das análises verificou-se o predomínio nas amostras de *Sphaerocavum brasiliense*, *Planktothrix aghardhii* e *Microcystis novacekii*, sendo essa última produtora de microcistina. As espécies citadas estão representadas por meio da figura 3.



Sphaerocavum brasiliense 250 x



Planktothrix aghardhii 200 x



Microcystis novacekii 100 x

Figura 3: Cianobactérias predominantes nas amostras do efluente da lagoa de estabilização facultativa da ETE Matozinhos.

Fotos de Fernando Jardim

A partir do primeiro dia após a dosagem do produto observou-se visualmente uma melhora na qualidade da água dentro dos contêineres, conforme a figura 4.



Figura 4: Béqueres contendo as amostras após o primeiro dia de dosagem do produto.

Amostra 1: controle; amostra 3: dosagem de 100:1 (1,0 g/L); amostra 6: dosagem de 333:1 (3,33g/L) e amostra 8: 1000:1 (10g/L).

A temperatura das amostras nos contêineres não sofreu alterações significativas durante o período dos testes. Essa alteração ficou localizada no intervalo de 25,0 a 28,0 C°, conforme pode ser observado por meio da Figura 5.

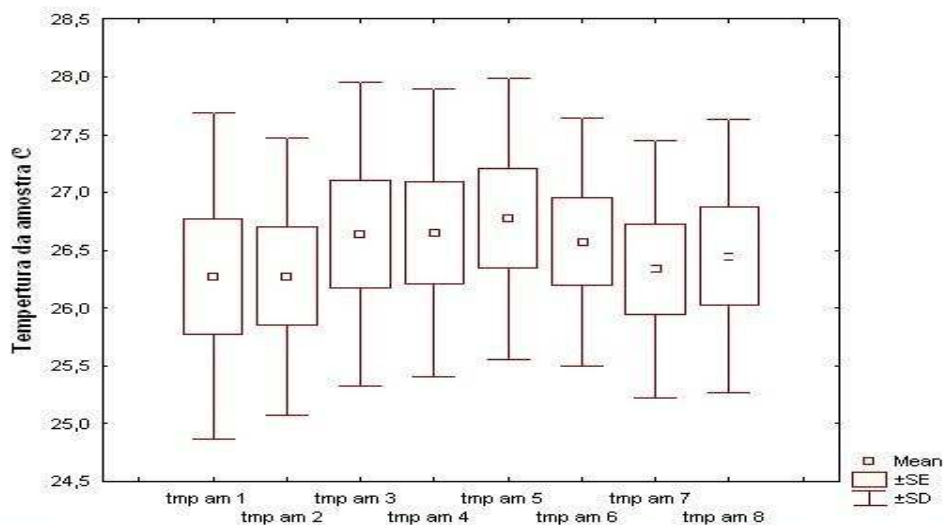


Figura 5: Temperatura das amostras nos contêineres durante o período do experimento. $P \geq 0,05$

De acordo com a figura 5, a temperatura não influenciou significativamente nos resultados diferentes entre os experimentos nos contêineres. Da mesma forma, o pH também não sofreu alterações significativas durante os

experimentos e sempre se manteve em uma faixa mais alcalina conforme pode ser observado por meio da figura 6.

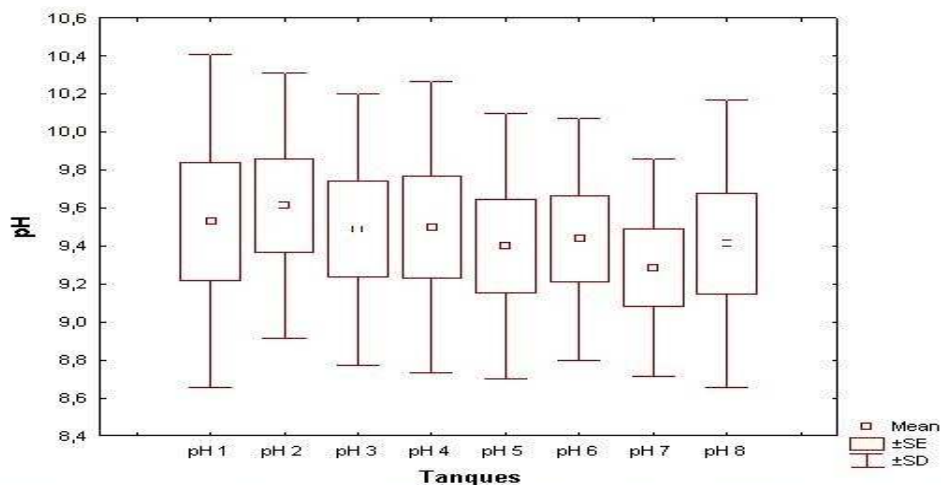


Figura 6: pH das amostras nos contêineres durante o período do experimento. $P \geq 0,05$

A variação do pH ficou entre 8,6 e 10,4 predominantemente alcalino, faixa considerada ideal para uma melhor reação do produto.

O oxigênio dissolvido ficou na faixa de 5,2 a 11,0 mg/L, mas as diferenças entre as concentrações de não foram significativas, de acordo com a figura 7.

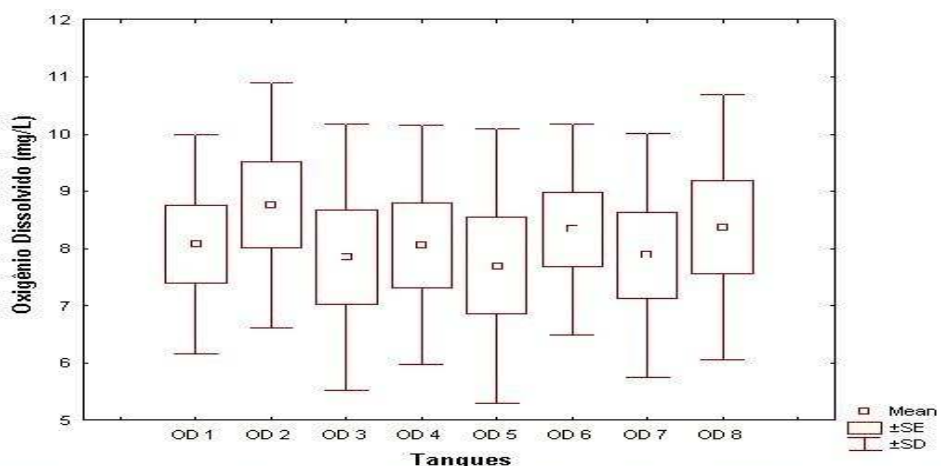


Figura 7: Concentração de oxigênio dissolvido das amostras nos contêineres durante o período do experimento. $P \geq 0,05$

As concentrações de fósforo solúvel reativo (FSR) ficaram na faixa de 0,23 a 2,0 mg/L e a sua redução ao longo do experimento foi evidente e significativamente diferente entre o controle e as amostras onde o produto foi dosado, de acordo com a figura 8.

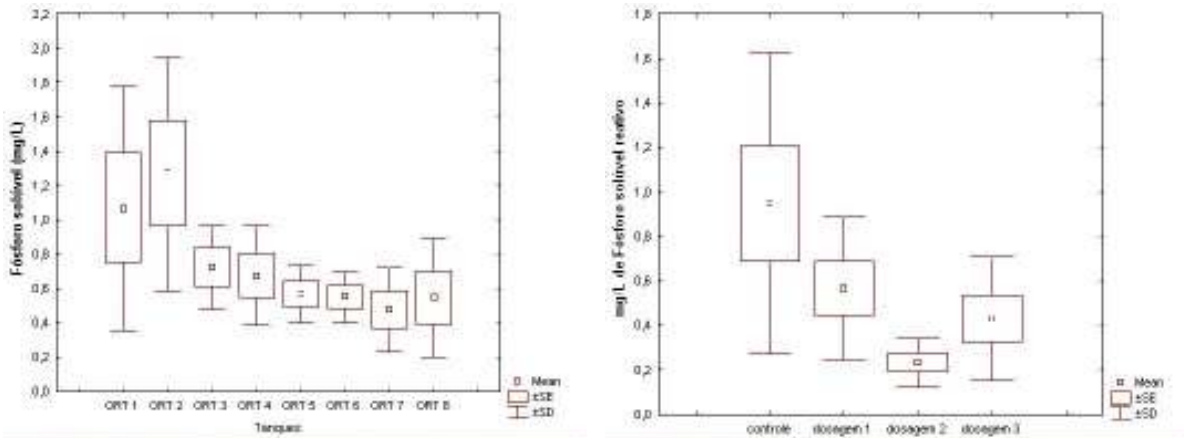


Figura 8: Concentração de fósforo solúvel reativo em todos os contêineres ($P \leq 0,05$) e a média ($P \leq 0,05$).

Por meio da figura 8 observou-se que entre as réplicas não foram encontradas diferenças significativas, no entanto, entre o controle e as dosagens essas diferenças foram bem significativas. Para o FSR a dosagem na qual já se observou uma redução significativa foi a dosagem 1 (100:1 ou 1 g/L). Um padrão semelhante ocorreu com as concentrações de fósforo total, cujas concentrações ficaram na faixa de 0,25 a 3,0 mg/L com remoções significativas após a dosagem do produto conforme pode ser observado na figura 9.

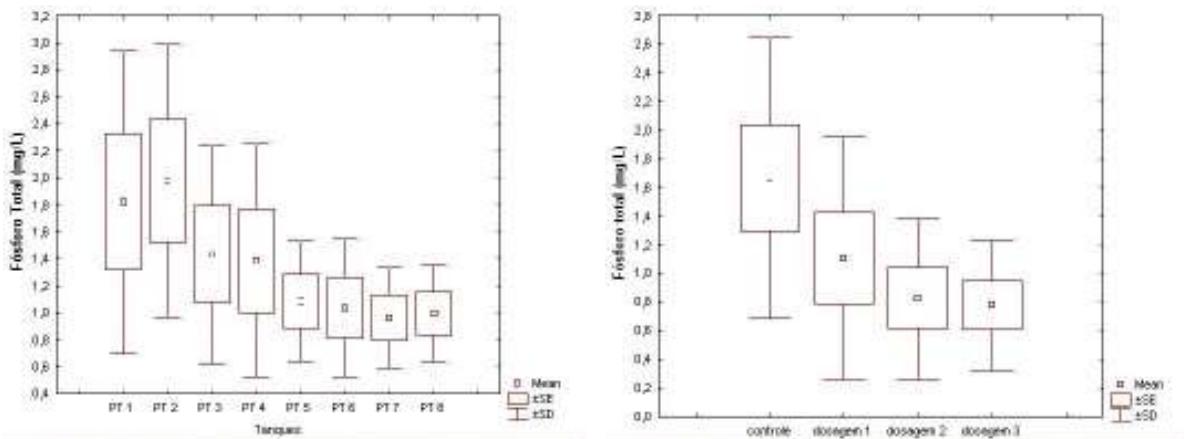


Figura 9: Concentração de fósforo total em todos os contêineres ($P \leq 0,05$) e a média ($P \leq 0,05$).

Para o fósforo total as remoções passaram a ser significativas a partir da dosagem 2 (333:1) conforme o segundo gráfico da figura 9.

As remoções significativas tanto de FSR quanto de fósforo total foram observadas a partir do segundo dia após a dosagem do produto, conforme pode ser visualizado por meio da figura 10.

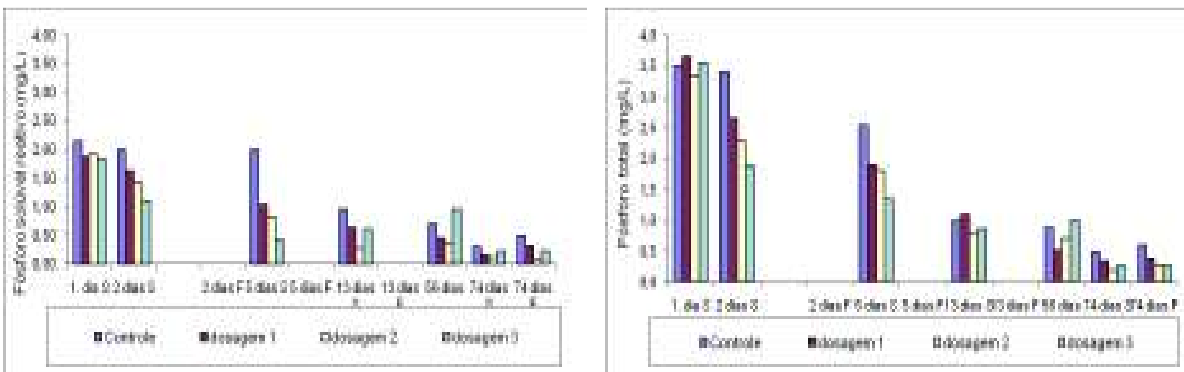


Figura 10: Concentrações de fósforo solúvel reativo e de fósforo total em todos os contêineres durante o período do experimento.

Essas remoções foram mais significativas no 5º dia após a adição do produto. Para o FSR e o fósforo total foram de 50 e 20%, respectivamente, para a dosagem 1 (100:1 ou 1g/L).

Para a turbidez verificou-se que não ocorreram remoções significativas conforme pode ser visto na figura 11.

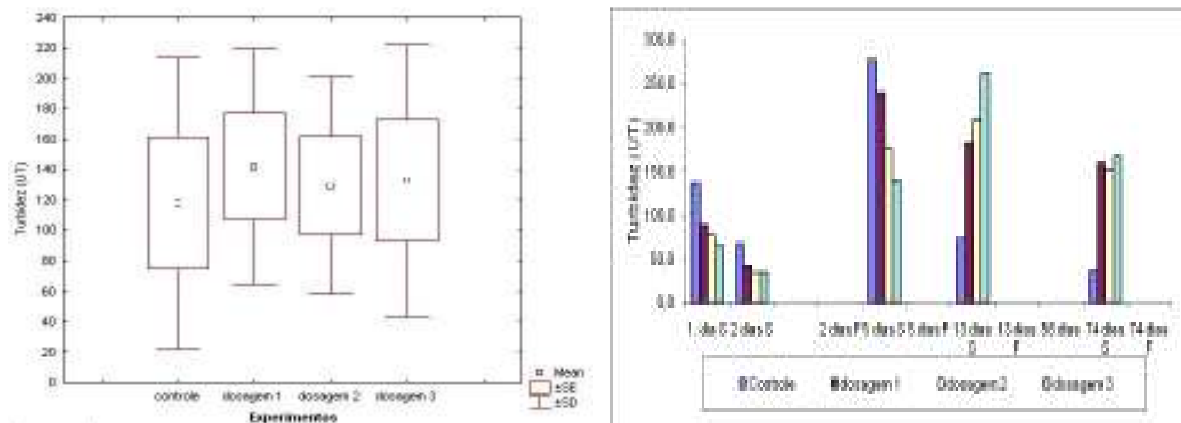


Figura 11: Resultados das análises de turbidez das amostras em todos os contêineres durante o período do experimento.

A análise temporal da remoção da turbidez observou-se um acréscimo no controle a partir do 5º dia e nos tratamentos a partir do 13º dia. Esse aumento da turbidez pode estar relacionado com o crescimento do fitoplâncton conforme pode ser constatado por meio da figura 12.

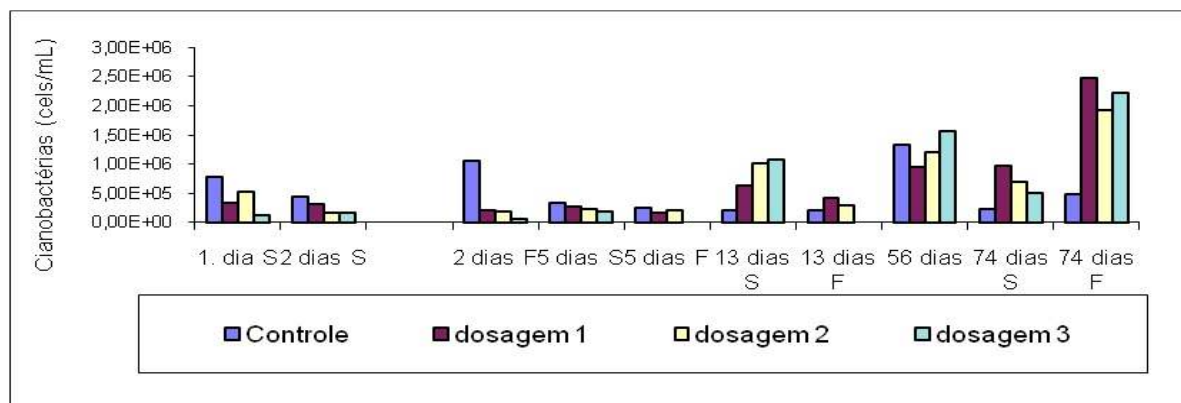


Figura 12: Resultados das análises de densidade de cianobactérias em todos os contêineres durante o período do experimento.

A partir do 13º dia após a adição do produto, observou-se um aumento na densidade das cianobactérias nos outros contêineres em relação aos controles, com uma substituição da espécie *M. novacekii* (tóxica) pela espécie *Sphaerocavum brasiliense* (não tóxica). Esses resultados foram corroborados pelos resultados obtidos por meio da análise de clorofila *a*. De acordo com a Figura 13 observou-se um aumento significativo da biomassa algal nos contêineres dos controles até o quinto dia. Já a partir do 13º dia ocorreu um aumento da biomassa de cianobactérias dentro dos contêineres aonde o produto foi dosado, quando comparados com os contêineres dos controles. Uma remoção significativa da biomassa de cianobactérias foi obtida já no segundo dia e com a dosagem 2 (333:1).

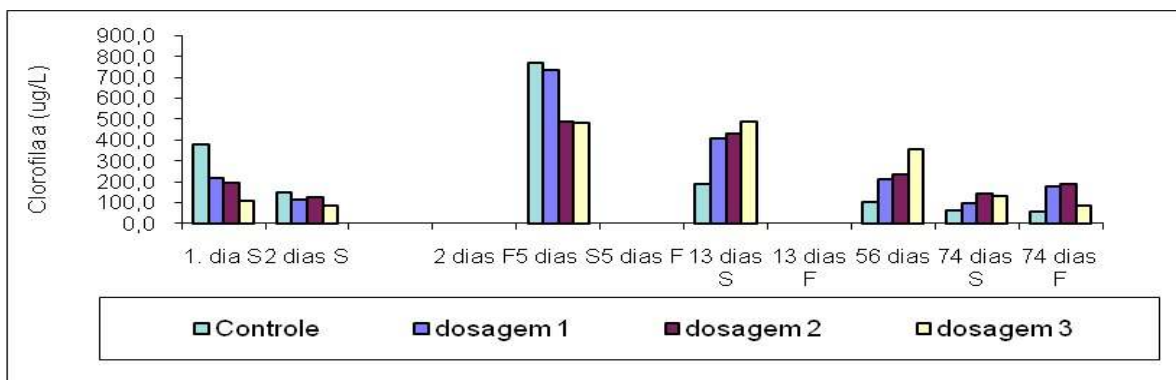


Figura 13: Resultados das análises de clorofila *a* em todos os contêineres durante o período do experimento.

Apesar do aumento na densidade das cianobactérias, observaram-se remoções ainda que não muito significativas, de microcistina. Verificou-se uma redução na sua concentração total média com a segunda dosagem conforme pode ser mais bem visualizado na figura 14.

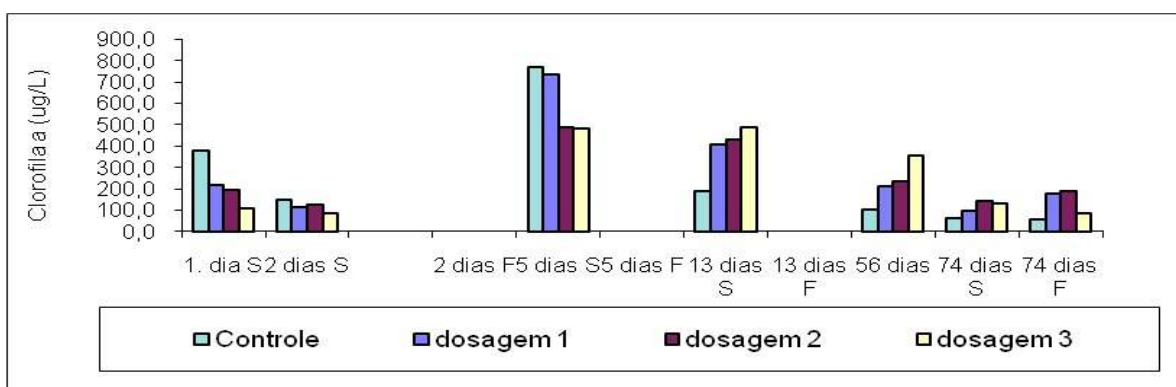


Figura 14: Resultados das análises de microcistina total em todos os contêineres durante o período do experimento.

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O produto utilizado se mostrou eficiente na remoção de fósforo solúvel reativo em experimentos de mesocosmos utilizando uma amostra de um efluente final de uma lagoa de tratamento de efluentes, com uma elevada densidade de cianobactérias tóxicas e com uma elevada concentração de microcistina. Essa remoção ocorreu em uma faixa de temperatura das amostras de 25 a 28°C; pH na faixa alcalina (8,6 a 10,4); oxigênio dissolvido na faixa de 5,2 a 11,0 mg/L. A melhor dosagem foi uma intermediária entre o intervalo de 1,0g/L e 3,33g/L do produto, pois nesse intervalo foi possível que ocorressem remoções da biomassa de cianobactérias e de microcistina. Ficou comprovada a necessidade de se repetir a dosagem do produto principalmente a partir do 5º. dia da primeira aplicação, visando uma melhor redução de fósforo solúvel reativo e consequentemente a redução da biomassa de cianobactérias.

AGRADECIMENTOS

A todos os operadores da estação de tratamento de esgotos da cidade de Matozinhos pela ajuda imprescindível para a realização desse trabalho e aos colegas do laboratório central da COPASA pela realização das análises químicas e biológicas que deram suporte técnico ao trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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. 715-725. 2004.
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21^a ed. Washington, APHA/WEF/AWWA. 2005.
3. BARTRAM, J.; CARNICHAEL, W. W.; CHORUS, I.; JONES, G.; SKULBERG, O.M. Introduction: In: Bartram, I. J. (Ed), *Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. Chorus, I and Bartram, J. FN Spon Publishers. 1999.
4. DOUGLAS, G. D.; ADENEY, J. A.; ZAPPIA, L. R. Sediment remediation project: 1998/9 laboratory trial report CSIRO land and water. *Report n^o. 6/00 2000 CSIRO*.
5. FERREIRA, T. F. & da MOTA MARQUES, D. M. Aplicação de Phoslock® para remoção de fósforo e controle de cianobactérias tóxicas. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v.14, p.73-81. 2009.
6. HERVEVE, S. Chemical variables in lake monitoring. In: Pertti Heinonem, G.Z., van der Beken, A. (Eds.), *Hydrological and Limnological Aspects of Lake Monitoring*. John Wiley and Sons Ltd., New York, 2000.
7. JARDIM, F. A.; RESENDE, R. M. S.; LADEIA, M. M.; GIANI, A.; CERQUEIRA, D. A.; JARDIM, B. F. M. Cyanobacteria blooms in waters of river intake areas in Minas Gerais – Brazil, during the dry season of 2007 – Contingency Plans. In: Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 9, 2008, Florença (Itália). [*Anais eletrônico...*]. ANDIS, 2008. 1 CD-ROM, 2008.
8. MOORE, M & CHISWELL, B. Environmental Risk Assessment Study (Revisin1). *Report for Phoslock Water Solutions Ltd*. 13p. Oct.2006.
9. 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). 9p. Sept.2007.
10. ROBB, M.; GEENOP, B.; GOSS, Z.; DOUGLAS, G.; ADENEY, J. Application of Phoslock™, an innovative phosphorous binding clay, to western Australian waterways: preliminary findings. *Hydrobiologia*, v. 494, p.237-243. 2003.