

APLICAÇÃO DE COMPOSTOS À BASE DE ALUMÍNIO E ARGILA NATURAL NA REMOÇÃO DE FÓSFORO E CLOROFILA EM ÁGUAS EUTROFIZADAS DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO

Patrícia Silva Cruz^{1*}; *Vanessa Becker*²; *Hérika Cavalcante*³; *Leandro Gomes Viana*⁴; *Daniely de Lucena Silva*⁵; *José Etham de Lucena Barbosa*⁶

Resumo - O presente estudo objetivou testar a eficiência da aplicação de compostos à base de alumínio associados a argila natural na remoção de fósforo total e clorofila-a em águas eutrofizadas. A água utilizada no estudo foi coletada no reservatório Argemiro de Figueiredo (Acauã) que integra a bacia hidrográfica do Rio Paraíba, sistema receptor das águas da transposição do Rio São Francisco. A coleta da água foi realizada no ponto de captação do reservatório. Os ensaios foram realizados no Jar Test, com a utilização de compostos à base de alumínio e argila natural, adicionados após o início da mistura rápida. Foram testadas duas condições: 1- controle, sulfato de alumínio, bentonita natural e sulfato + bentonita natural e 2- controle, PAC, bentonita natural e PAC + bentonita natural ambas situações em triplicate. A aplicação da bentonita associada ao PAC, promoveu a remoção 40% da concentração de fósforo e 57,14% da concentração de clorofila-a, relacionado a elevada capacidade de adsorção das argilas naturais. O desempenho da remoção de fósforo total quando aplicado a bentonita com o sulfato foi inferior a 30%, indicando problemas na sedimentação. O mesmo comportamento foi observado na remoção de clorofila-a.

Palavras-Chave – Eutrofização; Cianobactérias; Restauração.

APPLICATION OF COMPOUNDS BASED ON ALUMINUM AND NATURAL CLAY IN THE REMOVAL OF PHOSPHORUS AND CHLOROPHYLLA IN EUTROPHICATED WATERS OF THE BRAZILIAN SEMI-ARID

Abstract – The present study aimed to test the efficiency of the application of aluminum-based compounds associated with natural clay in the removal of total phosphorus and chlorophyll-a in eutrophic waters. The water used in the study was collected at the Argemiro de Figueiredo reservoir (Acauã), which is part of the Paraíba River basin, a system that receives the water from the São Francisco River transposition. The water was collected at the point of abstraction of the reservoir. The tests were carried out in the Jar Test, using compounds based on aluminum and natural clay, added after the start of the rapid mixing. Two conditions were tested: 1-control, aluminum sulfate, natural bentonite and natural + bentonite sulfate and 2-control, PAC, natural bentonite and PAC + natural bentonite both situations in triplicate. The application of PAC-associated bentonite promoted the removal of 40% of the phosphorus concentration and 57.14% of the concentration of chlorophyll-a related to the high adsorption capacity of natural clays. The performance of removal of total

^{1*} Doutoranda em Engenharia Ambiental – Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, e-mail: patriciacruz_biologa@hotmail.com

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, e-mail: becker.vs@gmail.com

³ Doutoranda em Engenharia Ambiental – Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, e-mail: herikacavalcante@yahoo.com.br

⁴ Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, e-mail: leandrogomesbiologo@gmail.com

⁵ Mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, e-mail: danyquimicg@gmail.com

⁶ Professor Adjunto do Departamento de Biologia – Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, e-mail: ethambarbosa@hotmail.com

phosphorus when applied to bentonite with sulfate was less than 30%, indicating problems in sedimentation. The same behavior was observed in the removal of chlorophyll-a.

Keywords – Eutrophication; Cyanobacteria; Restoration.

INTRODUÇÃO

Frente ao atual quadro de eutrofização no mundo, principalmente nas regiões onde há escassez de água, o manejo e a recuperação dos corpos aquáticos eutrofizados se apresenta como uma medida de urgência, uma vez que a perda deste recurso está associada à perda dos serviços que ele oferece [Postel e Carpenter, (1997)].

A eutrofização em reservatórios destinados ao abastecimento público provoca vários problemas em decorrência do crescimento de macrófitas aquáticas e a proliferação de cianobactérias, dentre as quais, há vários gêneros que são potencialmente produtores de cianotoxinas, que podem tanto afetar a biota aquática quanto a saúde humana [Bittencourt-Oliveira e Molica, (2003); Dodds *et al.* (2009)]. Ademais, a eutrofização acarreta prejuízos às atividades econômicas e os usos múltiplos aos quais os reservatórios estão destinados.

No caso de lagos rasos, típicos do cenário da região semiárida do nordeste, cujas colunas d'água são bem oxigenadas (processo de mistura) a liberação do fósforo do sedimento ocorre em razão de vários fatores, dentre eles: pH, disponibilidade de nitrato, atividade de bactérias, processos de mineralização, ressuspensão e mistura do sedimento por eventos físicos ou organismos bioturbadores [Sondergaard *et al.* (2001); Hupfer e Lewandowski, (2008)].

Nos ambientes eutrofizados, com elevada biomassa de algas, boa parte do fósforo encontra-se presente nos organismos, principalmente na biomassa fitoplanctônica. Cianobactérias como a *Cylindrospermopsis raciborskii*, por exemplo, possuem uma alta capacidade de estocar fósforo [Padisák, (1997)], podendo ser uma importante fonte deste nutriente para o sistema.

Vários estudos visam avaliar a resposta do ambiente ao excesso de nutrientes em particular as modificações do fitoplâncton [Cottingham *et al.* (1997); Hansen *et al.* (1997); Schluter, (1998); González, (2000)]. Dentre as estratégias utilizadas para remoção de fósforo, os métodos químicos envolvem a melhoria ou o aumento da capacidade do sistema em reter nutriente e a diminuição da carga interna de fósforo no lago. Este objetivo pode ser alcançado pela precipitação e inativação do fósforo presente na água no sedimento [Cooke *et al.* (2005)], ou indiretamente através dos processos envolvidos na retenção do fósforo no sedimento.

Estudos tem reportado a ampla utilização de coagulantes à base de alumínio na restauração de lagos [Cooke *et al.* (2005); Hullebusch *et al.* (2002); Lewandowski *et al.* (2003)], em virtude desses compostos se ligarem a pequenas partículas, incluindo células algais e cianobactérias formando flocos, e reduzindo assim, a biomassa da coluna d'água [Jancula; Marsalek, (2012)]. Outra estratégia avaliada em várias pesquisas sobre adsorção ressalta a utilização de argilas, em virtude da grande capacidade em adsorver poluentes lançados em ambientes aquáticos e disponibilidade em várias regiões brasileiras [Fernandes e Penha, (2013)]. Ante o exposto, o presente estudo objetivou testar a eficiência da aplicação de compostos à base de alumínio associados a argila natural na remoção de fósforo total e clorofila-a em águas eutrofizadas.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo: A água utilizada no estudo foi coletada no reservatório Argemiro de Figueiredo (Acauã) que integra a bacia hidrográfica do Rio Paraíba. Este sistema irá receber águas da transposição do Rio São Francisco e considerado o divisor de águas entre o médio e o baixo curso do Paraíba (7°27,5'3" S, 35°35'52,6" W), formado pelo barramento dos rios Paraíba e Paraibinha, com bacia hidráulica de 2.300ha de área e 253.000,000 m³ de capacidade de acumulação.

Embora sua construção tenha sido realizada com a finalidade de abastecimento público dos municípios ao entorno da bacia do Médio Paraíba e para Campina Grande, este recebe cargas poluidoras dos rios afluentes e incrementos da atividade de piscicultura, com reflexos nas concentrações de nutrientes (principalmente fósforo) o que contribui com a proliferação de cianobactérias no reservatório.

Amostragem: A coleta da água foi realizada no ponto de captação do reservatório e transportada imediatamente ao laboratório sem exposição à luz e mantida por período máximo de 3 dias a temperatura entre 25 a 29°C. As características de qualidade da água foram avaliadas utilizando os métodos preconizados por APHA (2012), para pH e fósforo total. Para determinação da concentração de clorofila-a foi utilizada a técnica de extração com etanol a 96% [Jespersen e Christoffersen, (1987)].

Compostos utilizados: Foram utilizados, o Policloreto de Alumínio (PAC; PANFLOC TE1018), líquido com 16-18% de Al₂O₃ e o sulfato de alumínio líquido (7,51 % de Al₂O₃). Foram preparadas as soluções estoque de cada coagulante a uma concentração de 1g Al.L⁻¹. As dosagens utilizadas foram: 8 mg Al.L⁻¹ do sulfato e 10 mg Al.L⁻¹ do PAC. Foi utilizado ainda, a bentonita natural (BEN),

formada por um argilomineral esmectítico, que apresenta partículas muito finas, com elevada carga superficial e alta capacidade de troca catiônica. Foi utilizada uma dosagem de 100mg/L.

Experimento: Foram realizados ensaios com jar Test (FlocControl- IV). A adição dos coagulantes foi realizada após o início da mistura rápida. Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente a 24 °C (± 1 °). As condições testadas foram: 1- controle, sulfato de alumínio, bentonita natural e sulfato + bentonita natural e 2- controle, PAC, bentonita natural e PAC + bentonita natural ambas situações em triplicata. As condições determinadas no Jar Test estão descritas na tabela 1. Após o tempo de sedimentação, as amostras foram coletadas abaixo da superfície da água para análise dos seguintes parâmetros: pH e fósforo total. Outra alíquota foi retirada e filtrada em membrana para análise de clorofila-a.

Tabela 1: Condições dos ensaios.

ETAPA	ROTAÇÃO (RPM)	TEMPO	GRADIENTE
Mistura Rápida	300	30 seg	600s ⁻¹
Floculação	30	20 min	20s ⁻¹
Sedimentação	0	1 hora	-----

Análise de Dados: Para testar a normalidade dos dados utilizou-se o Teste (W) de normalidade de Shapiro-Wilk, no programa estatístico R Core Team (2015). Para verificar diferença significativas ($p \leq 0,05$) entre as condições testadas foi realizada o teste ANOVA (one-way). Sempre que a hipótese nula de variância foi rejeitada, foi realizado o teste de comparação de médias entre as condições dos ensaios (Teste Tukey, $\alpha=5$). O pacote estatístico utilizado foi STATISTIC 10, da Statsoft Inc.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As condições iniciais do estudo evidenciam que o ambiente apresenta elevado grau de trofia de suas águas. Os valores verificados para as concentrações de fósforo e clorofila são bem superiores aos valores estabelecidos por Thornton e Rast (1989). Segundo os autores, o ambiente é considerado eutrófico quando se tem valores de fósforo entre 40-50 $\mu\text{g/L}$ e 15 $\mu\text{g/L}$ para a clorofila-a.

Nos ensaios da condição 1, observou-se diferença significativa entre as condições ($F_{3,8}=129,06$ e $p=0,000001$). Através do teste de Tukey constatou-se que o controle diferiu significativamente das demais condições, exceto para o ensaio com adição de bentonita. O ensaio com a aplicação do PAC diferiu significativamente do controle e da aplicação da bentonita (b), com

remoção de aproximadamente 50 µg/L do fósforo. Na associação do PAC com a bentonita, houve diferença significativa entre grupos (c), com remoção de 76,66 µg/L (40%) da concentração do fósforo (Figura 1A). Esse fato pode estar associado a elevada capacidade de adsorção das argilas naturais e precipitação do fósforo [Spears *et al.* (2013)], como também a maior concentração de coagulante utilizado, uma vez que os ambientes com crescimento excessivo de algas aumentam a demanda de coagulantes [Takaara *et al.* (2007)].

Para as concentrações de clorofila, observou-se que o controle (a) diferiu significativamente das demais condições. Com a adição do PAC e da bentonita não houve diferença significativa entre as médias das concentrações, sendo consideradas como condições iguais (b), porém na associação da bentonita com o PAC (c) verificou-se diferença significativa entre as condições ($F_{3,8}=66,17$ e $p=0,00005$). A ação conjunta do coagulante com a argila, removeu 95,92 µg/L (57,14%) da concentração de clorofila no ensaio, conforme figura 1B.

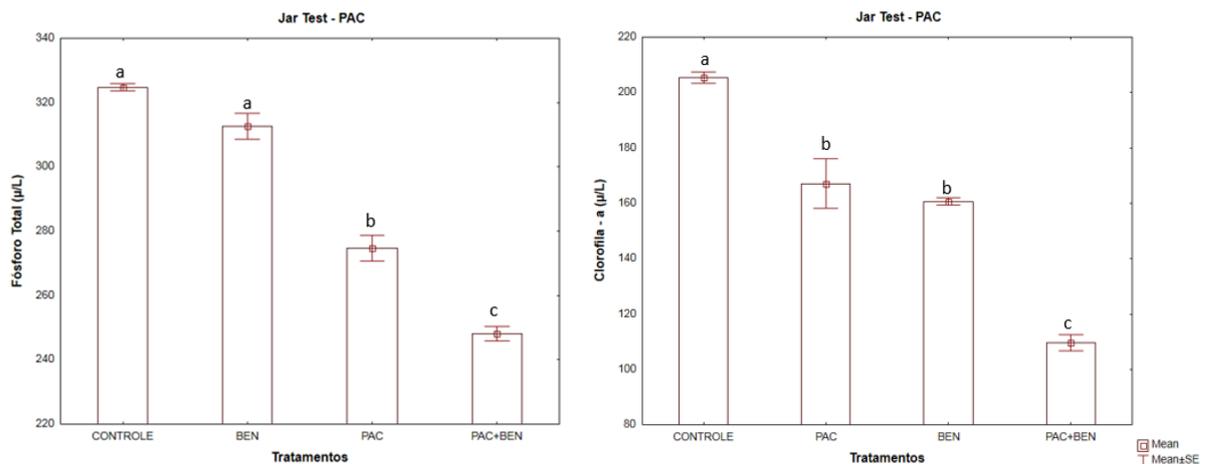


Figura 1: Variação das concentrações de PT (A) e clorofila-a (B) entre nos ensaios do Jar Test com o PAC.

Estudos realizados por Verspagen *et al.* (2006) evidenciam que as argilas naturais apresentam vantagem na aplicação, pois além de não promoverem a acidificação da água, tem sido reportada sua eficiência na remoção por sedimentação de florações cianobactérias potencialmente produtoras de toxinas. Esses compostos podem se ligar a pequenas partículas, incluindo células algais e cianobactérias formando flocos, e reduzindo assim, a biomassa da coluna d'água [Jancula e Marsalek, (2012)].

Na condição 2, observou-se que houve diferença significativa entre as condições ($F_{3,8}=14,27$ e $p=0,001$). A partir do teste de Tukey constatou-se que não houve diferença significativa do controle com o ensaio do sulfato e da bentonita isolados (a). Porém o controle diferiu significativamente do ensaio com associação entre o sulfato e a bentonita (b). A ação conjunta da bentonita com o sulfato promoveu a remoção de $32,50 \mu\text{g/L}$ (24%) de fósforo (Figura 2A).

Para as concentrações de clorofila, observou-se que o controle (a) diferiu significativamente entre as condições, exceto com a aplicação do sulfato sem associação com a bentonita (a). A bentonita associada ao sulfato removeu $44,16 \mu\text{g/L}$ (27%) de clorofila (Figura 2B).

O desempenho da aplicação do sulfato com a bentonita foi inferior a 30%, indicando problemas na sedimentação. Esse fato geralmente ocorre, quando se tem elevadas concentrações de clorofila-a, uma vez que os flocos formados por células algais apresentam baixa densidade, dificultando a sedimentação [Edzwald, (1993); Henderson *et al.* (2008b)]. O mesmo comportamento foi observado na concentração de clorofila com aplicação associada da bentonita com o sulfato, relacionado com a capacidade das algas em apresentarem estruturas que as permitem uma densidade inferior à da água, evitando sua sedimentação [Reynolds, (2006)].

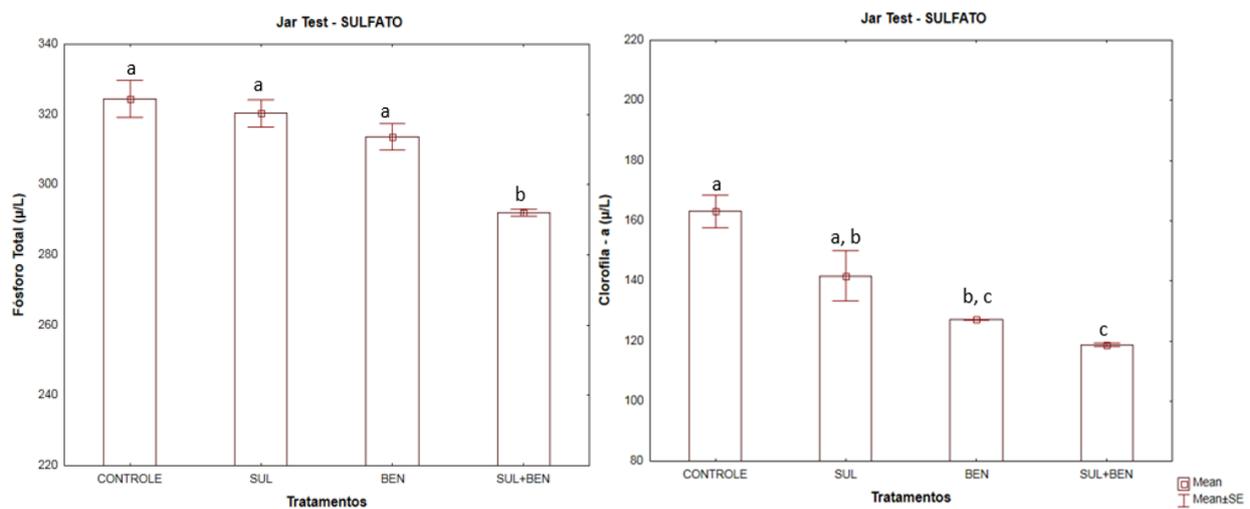


Figura 2: Variação das concentrações de PT (A) e clorofila-a (B) entre nos ensaios do Jar Test com o sulfato.

CONCLUSÕES

Os testes em escala de bancada, evidenciam que combinação do PAC com a bentonita natural mostrou-se como uma alternativa na redução das concentrações de fósforo total e clorofila-a, além de serem de fácil aplicação, podem ser extraídos a própria região (argila).

AGRADECIMENTOS: Ao Centro de Pesquisas Tecnológicas (CPTECH) da BENTONISA (Bentonita do Nordeste S.A.) pela concessão da argila.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, 1325 p.
- BITTENCOURT-OLIVEIRA, M.C.; MOLICA, R. (2003). Cianobactéria Invasora. *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, 30, jan-jun, 89-90.
- COOKE, G. D.; WELCH, E.B.; PETERSON, S.A.; NICHOLS, S.A. (2005). Restoration and Management of Lakes and Reservoirs. *CRC Press*, 613 pp.
- COTTINGHAM, K. L., KNIGHT, S. E., CARPENTER, S. R., COLE, J. J., PACE, M. L. & WAGNER, A. W. (1997). Response of phytoplankton and bacteria to nutrients and zooplankton: a mesocosm experiment. *Journal of Plankton Research*, 19(8): 995-1010.
- DODDS, W. K.; BOUSKA, W. W.; EITZMANN, J. L.; PILGER, T. J.; PITTS, K. L.; RILEY, A. J.; SCHLOESSER, J. T.; THORNBRUGH, J. D. (2009). Eutrophication of U.S. freshwaters: analysis of potential economic damages. *Environmental science and technology*, v. 43, n.1, p.12-19.
- EDZWALD, J. K. (1993). Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. *Water Science and Technology*, 27: 21–35.
- FERNANDES, A.C.; PENHA, F.G. (2013). Aplicação de Argilas Modificadas na Adsorção de Poluentes. Congic. Natal, Jul.2013. Disponível em:<http://www.ifrn.edu.br/ocs/index.php/congic/ix/paper/viewFile/1007/71>.
- GONZÁLEZ, E, J. (2000). Nutrient enrichment and zooplankton effects on phytoplankton community in microcosms from El Andino reservoir (Venezuela). *Hydrobiologia*, 434: 81-96.
- HANSEN, A. M., ANDERSEN, F. O.; JENSEN, H. S. (1997). Seasonal pattern in nutrient limitation and grazing control of the phytoplankton community in a nonstratified lake. *Freshwater Biology*. 37: 523-534.
- HENDERSON, R.; PARSONS, S.A.; JEFFERSON, B. (2008b). The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae. *Water research*, 42: 1827–1845.
- HULLEBUSCH, E.; DELUCHAT, V.; CHAZAL, P.M.; BAUDU, M. (2002). Environmental impact of two successive chemical treatments in a small shallow eutrophied lake : Part I . Case of aluminium sulphate. *Environmental Pollution*, 120: 617–626.
- HUPFER, M.; J. LEWANDOWSKI. (2008). Oxygen Controls the Phosphorus Release from Lake Sediments - a Long-Lasting Paradigm in Limnology. *International Review of Hydrobiology*, 93: 415–432.

JANCULA, D.; MARŠÁLEK, B. (2012). Seven years from the first application of polyaluminium chloride in the Czech Republic – effects on phytoplankton communities in three water bodies. *28*: 535–544.

JESPERSEN, A. M.; CHRISTOFFERSEN, K. (1987). Measurements of chlorophyll a from phytoplankton using ethanol as an extraction solvent. *Archiv fur Hydrobiologie Journal*, 109: 445–454.

LEWANDOWSKI, J.; SCHAUSER, I.; HUPFER, M. (2003). Long term effects of phosphorus precipitations with alum in hypereutrophic Lake S usser. *Water Research*, 37: 3194–3204.

PADISÁK, J. (1997). *Cylindrospermopsis raciborskii* (Woloszynska) Seenayya e Subba Raju, an expanding, highly adaptive cyanobacterium: worldwide distribution and review of its ecology. *Archiv Für Hydrobiologie Supplementband Monographische Beitrage*, 107(4), 563-593.

POSTEL, S.; CARPENTER, S. (1997). Freshwater ecosystem services. Pages 195-214 in G. Daily, editor. *Nature's Services: Societal Dependence on Natural Ecosystems*. Island Press, Washington, D.C. Prescott-Allen, R. and C. Prescott-Allen. 1990. How many plants feed the world? *Conservation Biology*, 4: 365-374.

REYNOLDS, C.S. (2006). *The Ecology of Phytoplankton* (Ecology, Biodiversity and Conservation). Cambridge University Press, Cambridge.

SONDERGAARD, M.; JENSEN, P. J.; JEPPESEN, E. (2001). Retention and internal loading of phosphorus in shallow, eutrophic lakes. *The Scientific World Journal*, 1, 427-442.

SPEARS, B. M.; MEIS, S.; ANDERSON, A.; KELLOU, M. (2013). Comparison of phosphorus (P) removal properties of materials proposed for the control of sediment p release in UK lakes. *Science of the Total Environment*, 442, 103-110.

TAKAARA, T.; SANO, D.; KONNO, H.; OMURA, T. (2007). Cellular proteins of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride. *Water research*, 41: 1653–1658.

THORNTON, J.A.; RAST, W. (1989). Preliminary Observations on Nutrient Enrichment of Semi-arid, Manmade Lakes in the Northern and Southern Hemispheres. *Lake and Reservoir Management*, 5(2): 59-66.

VERSPAGEN, J. M. H.; VISSER, P.M.; HUISMAN, J. (2006). Aggregation with clay causes sedimentation of the buoyant cyanobacteria *Microcystis* spp. *Aquatic Microbial Ecology*, 44: 165–174.