

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Recuperação de reservatórios eutrofizados por atividades
antrópicas: estudos em microcosmos**

Glaucia Pantano*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para obtenção do título de **DOUTOR EM CIÊNCIAS**, área de concentração: **Química Analítica**.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini

*** bolsista CNPq**

São Carlos - SP

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P197rr Pantano, Glaucia
 Recuperação de reservatórios eutrofizados por
atividades antrópicas : estudos em microcosmos /
Glaucia Pantano. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
 127 p.

 Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2016.

 1. Remediação. 2. Eutrofização. 3. Serragem. 4.
Fósforo. 5. Microcosmos. I. Título.



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Glaucia Pantano, realizada em 25/05/2016:

Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini
UFSCar

Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho
UFABC

Prof. Dr. Enelton Fagnani
UNICAMP

Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto
UFSCar

Prof. Dr. Renato Lajarim Carneiro
UFSCar

DEDICO

Aos meus pais, Angelo e Maria pelo apoio, incentivo e amor incondicional

As minhas irmãs, Elisangela e Valéria pelo incentivo

Ao meu namorado Marcelo pelo carinho, paciência e amor

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que desde o início dessa longa jornada esteve ao meu lado em todos os momentos, e me deu forças para superar todas as dificuldades.

A toda minha família, meus pais Angelo e Maria, minhas irmãs Elisângela e Valéria e meu namorado Marcelo pelo carinho, apoio e incentivo.

Ao professor Dr. Pedro Sérgio Fadini pela oportunidade concedida, orientação, confiança, dedicação, paciência e valiosos conhecimentos transmitidos durante toda a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Antonio Aparecido Mozeto sempre disposto a ajudar, pela colaboração, conhecimento, incentivo e confiança durante toda a execução deste projeto.

A todos os alunos do LBGqA que me acolheram no laboratório e de alguma forma me ajudaram durante todo o período que permaneci no grupo de pesquisa.

Ao Josilei da Silva Ferreira, aluno de iniciação científica que eu co-orientei e me ajudou na execução de parte dos experimentos.

Ao técnico do LBGqA Guilherme Grosseli que sempre me auxiliou nos experimentos que precisei.

Ao técnico Luiz A. Joaquim pela realização das coletas.

Ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho do Departamento de Química da UFSCar por auxiliar em alguns tratamentos estatísticos dos dados e disponibilização do Laboratório do Grupo de Análise Instrumental Aplicada para realização das análises de metais.

Ao Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nobrega do Departamento de Química da UFSCar por disponibilizar o Laboratório do Grupo de Análise Instrumental Aplicada para realização das análises de metais.

Ao Dr. Francisco Wendel Batista de Aquino que auxiliou na realização das análises de metais no GAIA.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Ferreira do Departamento de Química da UFSCar por ceder parte do laboratório para realização dos experimentos estéreis.

À Prof. Dra. Dulce Helena Ferreira de Souza do Departamento de Química da UFSCar por ceder à capela de fluxo laminar para montagem dos experimentos estéreis.

Ao Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho da UFABC pela realização da análise de fisissorção de nitrogênio da amostra de serragem.

Ao Prof. Dr. Fernando Henrique M. Portelinha pela disponibilização do Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento do Departamento de Engenharia Civil da UFSCar e ao técnico Sidnei Musseti pelo auxílio na execução das análises granulométricas dos sedimentos.

A todos os professores do Departamento de Química pelos conhecimentos transmitidos que auxiliaram na minha formação.

Ao PPGQ e às secretárias Ariane, Luciani e Cristina, que sempre foram prestativas e me auxiliaram quando precisei.

À Thermo Scientific - Analítica pelo espectrofotômetro de emissão por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), modelo iCAP 6000.

À Petrobras pelo apoio financeiro na aquisição de equipamentos.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

LISTA DE ABREVIATURAS

- ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AI** - Água intersticial
- BET** - Brunauer, Emmett, Teller
- BHPCJ** - Bacia Hidrográfica dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá
- BSED** - *Back scattered electron detector* (em português: detector de elétrons retroespalhados)
- CETESB** - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- CCME** - *Canadian Council of Ministers of the Environment*
- COD** - Carbono orgânico dissolvido
- CONAMA** - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- EPA** - *Environmental Protection Agency*
- ETD** - *eletronic detection of trace* (em português: detector de elétrons secundários)
- GAIA** - Grupo de Análise Instrumental Aplicada
- LABMAN** - Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais
- LBGqA** - Laboratório de Biogeoquímica Ambiental
- LCE** - Laboratório de Caracterização Estrutural
- LQ** - Limite de quantificação
- OD** - Oxigênio dissolvido
- PEL** - *Probable Effect Level* (em português: nível de efeito provável)
- PVC** - Policloreto de vinila
- REGAP** - Refinaria Gabriel Passos
- t** - Tempo
- TEL** - *Threshold Effect Level* (em português: nível de efeito limiar)
- UGRHI** - Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos
- VGQS** - Valores Guia de Qualidade de Sedimentos

LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1- Coordenadas geográficas dos pontos amostrados no reservatório de Ibirité e no reservatório de Barra Bonita.....	24
TABELA 5.2 - Determinações físico-químicas e análises químicas determinadas nos experimentos em microcosmos.....	28
TABELA 6.1 - Variáveis medidas na água de interface sedimento-coluna de água amostrada nos reservatórios de Ibirité e de Barra Bonita.....	46
TABELA 6.2 - Variáveis medidas nos sedimentos amostrados nos reservatórios de Ibirité e de Barra Bonita.....	47
TABELA 6.3 - Composição química do bioissorvente usado no experimento de Ibirité, obtida por meio da fluorescência de raios-X.....	49
TABELA 6.4 - Composição química do bioissorvente usado no experimento de Barra Bonita não estéril, obtida por meio da fluorescência de raios-X.....	51
TABELA 6.5 - Composição química do bioissorvente usado no experimento de Barra Bonita estéril, obtida por meio da fluorescência de raios-X.....	53
TABELA 6.6 - Foto dos microcosmos controle e tratamento nos tempos de incubação de $t = 0$, $t = 49$ e $t = 159$ dias.....	63
TABELA 6.7 - Porcentagem de redução de ortofosfato nas amostras de coluna de água dos microcosmos tratamento.....	73
TABELA 6.8 - Valores Guia de Qualidade de Sedimentos (VGQS) empíricos, <i>TEL</i> (“ <i>Threshold Effect Level</i> ”) e <i>PEL</i> (“ <i>Probable Effect Level</i> ”).....	79
TABELA 6.9 - Valores de concentração (mg L^{-1}) de metais dissolvidos nas amostras de água intersticial de sedimentos dos microcosmos controle e tratamento.....	80
TABELA 6.10 - Valores de concentração (mg L^{-1}) de metais dissolvidos nas amostras de coluna de água dos microcosmos controle e tratamento.....	81
TABELA 6.11 - Valores de concentração (mg kg^{-1}) de metais nas amostras de bioissorvente dos microcosmos tratamento.....	84

TABELA 6.12 - Valores de concentrações (mg kg^{-1}) máximas de metais presente no lodo de esgoto para aplicação na agricultura segunda a CONAMA nº 375/2006.....	85
TABELA 6.13 - Valores de concentração (mg L^{-1}) de metais dissolvidos nas amostras de água intersticial de sedimentos dos microcosmos controle (C) e tratamento (T).....	98
TABELA 6.14 - Valores de concentração (mg L^{-1}) de metais dissolvidos nas amostras de coluna de água dos microcosmos controle (C) e tratamento (T).....	99
TABELA 6.15 - Valores de concentração (mg kg^{-1}) de metais nas amostras de sedimento dos microcosmos controle (C) e tratamento (T).....	101
TABELA 6.16 - Valores de concentração (mg kg^{-1}) de metais nas amostras de bioSORVENTE dos microcosmos tratamento.....	104

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - Imagem de satélite do Reservatório de Barra Bonita, SP (Imagem do Google Earth [®] . Acesso em 02/06/2016).....	4
FIGURA 3.2 - Imagem de satélite do Reservatório de Ibirité, MG (Imagem do Google Earth [®] . Acesso em 02/06/2016).....	8
FIGURA 4.1 - Ciclo biogeoquímico do fósforo.....	10
FIGURA 5.1 - Serragem triturada e peneirada em 0,2 mm.....	22
FIGURA 5.2 - Saco preenchido com serragem pronto para ser imerso nos microcosmos.....	22
FIGURA 5.3 - Recipientes coletores das amostras (a) Garrafa de Van Dorn utilizada na coleta de amostras de água e (b e c) draga Birge-Ekman utilizada na coleta de amostras.....	23
FIGURA 5.4 - Ponto amostral localizado próximo à barragem do Reservatório de Ibirité (Adaptado de YAMADA, 2010).....	25
FIGURA 5.5 - A foto (a) ilustra a superfície do reservatório de Ibirité coberta por macrófitas aquáticas, as fotos (b), (c) e (d) ilustram o local de coleta das amostras próximo a barragem do reservatório.....	25
FIGURA 5.6 - Localização do Rio Piracicaba e Tietê no estado de São Paulo, ilustrando o ponto amostral no reservatório de Barra Bonita.....	26
FIGURA 5.7 - As fotos (a) e (b) ilustram o local de coleta das amostras próximo à barragem da represa.....	27
FIGURA 5.8 - Recipiente para a homogeneização (a) da água de interface sedimento-coluna de água e (b) do sedimento superficial.....	29
FIGURA 5.9 - Montagem dos microcosmos (a) adição da amostra de sedimento (b) adição lenta de 500 mL de água e (c) adição de 3,5 L de água com bomba de imersão.....	30

FIGURA 5.10 - Microcosmos montados (a) sem os sacos preenchidos com bioissorvente e (b) microcosmos controle e tratamento após a imersão dos sacos.....	31
FIGURA 5.11 - Desmontagem dos microcosmos com auxílio de uma bomba de imersão e uma seringa plástica de 60 mL.....	31
FIGURA 5.12 - Montagem dos experimentos estéreis (a) autoclave para esterilização das amostras de água e sedimento e (b) capela de fluxo laminar...	34
FIGURA 5.13 - Desmontagem dos experimentos estéril, uso da chama objetivando manter o ambiente mais estéril possível.....	35
FIGURA 6.1 - Micrografias da amostra de serragem utilizada como bioissorvente nos microcosmos (a) bioissorvente <i>in natura</i> ; (b) t = 159 dias e (c) t = 159 dias, imagem obtida por elétrons retroespalhados.....	54
FIGURA 6.2 - Espectro de energia dispersiva da amostra de serragem após 159 dias de incubação na (a) região A e (b) região B.....	55
FIGURA 6.3 - Micrografias da amostra de serragem utilizada como bioissorvente nos microcosmos (a) bioissorvente <i>in natura</i> ; (b) t = 240 dias sem ferro; (c) t = 240 dias com ferro e (d) t = 240 dias com ferro, imagem obtida por elétrons retroespalhados.....	57
FIGURA 6.4 - Espectro de energia dispersiva da amostra de serragem após 240 dias de incubação na (a) região A e (b) região B.....	58
FIGURA 6.5 - Micrografias da amostra de serragem utilizada como bioissorvente nos microcosmos (a) bioissorvente <i>in natura</i> ; (b) t = 247 dias sem ferro; (c) t = 247 dias com ferro e (d) t = 247 dias com ferro, imagem obtida por elétrons retroespalhados.....	59
FIGURA 6.6 - Espectro de energia dispersiva da amostra de serragem após 247 dias de incubação na (a) região A e (b) região B.....	60
FIGURA 6.7 - Valores determinados na coluna de água (a) turbidez e (b) oxigênio dissolvido.....	62

FIGURA 6.8 - Valores de potencial redox (mV) medidos (a) coluna de água, (b) água intersticial e (c) sedimento.....	64
FIGURA 6.9 - Coluna de água dos microcosmos (a) controle e (b) tratamento, formação de uma película, de biofilme, por toda a coluna de água.....	65
FIGURA 6.10 - Valores de pH determinados (a) coluna de água, (b) água intersticial e (c) sedimento.....	66
FIGURA 6.11 - Determinação de sulfato (mg L^{-1}) na (a) coluna de água e (b) água intersticial.....	67
FIGURA 6.12 - Determinação de carbono orgânico dissolvido (mg L^{-1}) na a) coluna de água e b) água intersticial.....	68
FIGURA 6.13 - Determinação de Fe(II) (mg L^{-1}) na (a) coluna de água e (b) água intersticial.....	69
FIGURA 6.14 - Determinação de N-Nitrito (mg L^{-1}) na (a) coluna de água e (b) água intersticial; N-Nitrato (mg L^{-1}) na (c) coluna de água e (d) água intersticial e N-Amônio (mg L^{-1}) na (e) coluna de água e (f) água intersticial.....	71
FIGURA 6.15 - Determinação de fósforo na forma de ortofosfato ($\mu\text{g L}^{-1}$) na (a) coluna de água e (b) água intersticial.....	72
FIGURA 6.16 - Determinação de P-total ($\mu\text{g L}^{-1}$) na (a) coluna de água e (b) água intersticial.....	74
FIGURA 6.17 - Variação da concentração de P-total ($\mu\text{g L}^{-1}$) no sedimento.....	75
FIGURA 6.18 - Variação das concentrações (mg kg^{-1}) de metais potencialmente biodisponíveis nas amostras de sedimento dos microcosmos controle e tratamento.....	77
FIGURA 6.19 - Variação das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de fósforo adsorvido no biossorvente.....	82
FIGURA 6.20 - Valores de turbidez (UNT) e oxigênio dissolvido (mg L^{-1}) na coluna de água dos microcosmos de Barra Bonita.....	86
FIGURA 6.21 - Valores de potencial redox (mV) medidos na coluna de água, água intersticial e sedimento dos microcosmos de Barra Bonita.....	87

FIGURA 6.22 - Valores médio de pH determinados na coluna de água, água intersticial e sedimento dos microcosmos de Barra Bonita.....	88
FIGURA 6.23 - Determinação de sulfato (mg L^{-1}) na (a) coluna de água e (b) água intersticial dos microcosmos de Barra Bonita.....	89
FIGURA 6.24 - Determinação de carbono orgânico dissolvido (mg L^{-1}) nas amostras de (a) coluna de água e (b) água intersticial dos microcosmos de Barra Bonita.....	90
FIGURA 6.25 - Determinação de Fe(II) (mg L^{-1}) nas amostras de (a) coluna de água e (b) água intersticial dos microcosmos de Barra Bonita.....	91
FIGURA 6.26 - Determinação de nitrito (mg L^{-1}) no experimento (a) não estéril e (b) estéril; nitrato (mg L^{-1}) no experimento (c) não estéril e (d) estéril e determinação de amônio (mg L^{-1}) no experimento (e) não estéril e (F) estéril. AI: água intersticial.....	93
FIGURA 6.27 - Determinação de fósforo ($\mu\text{g L}^{-1}$) na forma de ortofosfato na (a) coluna de água não estéril, (b) coluna de água estéril, (c) água intersticial não estéril e (d) água intersticial estéril.....	94
FIGURA 6.28 - Determinação de P-total ($\mu\text{g L}^{-1}$) na (a) coluna de água e (b) água intersticial (AI).....	96
FIGURA 6.29 - Determinação de P-total ($\mu\text{g g}^{-1}$) no sedimento.....	96
FIGURA 6.30 – Fósforo ($\mu\text{g g}^{-1}$) adsorvido no biossorvente dos microcosmos de Barra Bonita.....	102

RESUMO

PANTANO, G. (2016). Recuperação de reservatórios eutrofizados por atividades antrópicas: estudos em microcosmos

O desenvolvimento econômico de um país depende de disponibilidade de água de boa qualidade, logo a conservação e recuperação dos corpos aquáticos são condições estratégicas para que isto ocorra. Entretanto, os recursos hídricos têm se tornado escassos no decorrer das últimas décadas, tanto em termos quantitativos quanto qualitativos. Uma diversidade de atividades antrópicas tem provocado graves problemas aos ambientes aquáticos, sendo que a eutrofização é um dos responsáveis pela degradação da qualidade dos corpos aquáticos causada majoritariamente pelo enriquecimento artificial de nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio. Existem atualmente dois cenários contrastantes: um de presença excessiva de fósforo em ecossistemas aquáticos e outro de depleção das jazidas de rocha fosfática, o que coloca em risco tanto a segurança hídrica quanto a segurança alimentar global. Neste contexto, o desenvolvimento de tecnologias que visam à recuperação da qualidade de ecossistemas aquáticos e do fósforo contido nestes compartimentos, é de fundamental importância, uma vez que o estoque global de rochas fosfáticas é um recurso finito e pode estar próximo de ser esgotado. Diversas tecnologias para a remediação de ambientes eutrofizados já foram estudadas, porém nenhuma delas visa o reaproveitamento do fósforo na agricultura. Desta forma, o objetivo principal deste estudo foi avaliar a serragem como material biossorvente para fósforo visando à recuperação da qualidade do recurso hídrico e o seu posterior uso como fertilizante na agricultura. Os experimentos foram realizados em duas etapas, na primeira foram montados microcosmos com amostras de água e sedimento do reservatório eutrofizado de Ibitité/MG, o

período total de incubação foi de 159 dias, tempo durante o qual diversas variáveis (físico-químicas e químicas) foram monitoradas na coluna de água, água intersticial e sedimento. Após o término desse primeiro experimento surgiram alguns questionamentos a respeito da adsorção de fósforo na serragem, o que motivou a realização de um novo experimento, que foi conduzido com amostras coletadas no reservatório de Barra Bonita-SP. Este experimento foi realizado com amostras estéreis e não estéreis, que tivessem ou não adição prévia de ferro na serragem. O tempo de incubação foi de 240 e 247 dias, para experimento não estéril e estéril, respectivamente. Os resultados para o experimento do Ibitaré-MG, mostraram que houve uma redução de 90,5% na concentração de ortofosfato na coluna de água dos microcosmos e a serragem adsorveu $16,2 \mu\text{g P g}^{-1}$, sendo que esta adsorção ocorreu majoritariamente após 113 dias de incubação. No segundo experimento os resultados mostraram que a adição prévia de ferro não favoreceu uma maior adsorção no experimento não estéril, bem como que o mecanismo principal de adsorção pode não ocorrer via ação das bactérias oxidantes de Fe(II). A maior adsorção neste segundo experimento ocorreu no microcosmo estéril, onde a taxa de adsorção na foi de $66,9 \mu\text{g g}^{-1}$ no período de 247 dias. Sabendo que o sucesso na recuperação dos corpos aquáticos depende da minimização ou eliminação de fontes externas de fósforo, a tecnologia estudada apresenta um bom potencial de aplicação como técnica de remediação bem como posterior reuso do fósforo como fertilizante, principalmente por ser uma técnica de baixo custo e fácil aplicação.

Palavras chaves: remediação, eutrofização, serragem, fósforo, microcosmos.

ABSTRACT

PANTANO, G. (2016). Restoration of reservoirs impacted by anthropic activities: studies in microcosms

The economic development of a country depends on good quality of water available, so the conservation and restoration of water bodies are strategic conditions for this to happen. However, water resources have become scarce over the past decades, in quantitative and qualitative terms. A variety of human activities have caused serious problems to the aquatic environment, and eutrophication is one of the most responsible for the degradation of the quality of water bodies, mainly caused by the artificial enrichment of nutrients, especially phosphorus and nitrogen. There are currently two contrasting scenarios: the excessive presence of phosphorus in aquatic ecosystems and, the depletion of phosphate rock deposits, which endangers the water security and the global food security. In this context the development of technologies aimed at the recovery of the quality of aquatic ecosystems and phosphorus contained in these compartments is of fundamental importance, since the global stock of phosphate rocks is a finite resource and may be close to being exhausted. Various technologies for the remediation of eutrophic environments have been studied, however none of which aims to reuse of phosphorus in agriculture. Thus, the aim of this study was to evaluate the sawdust as biosorbent material to phosphorus aiming the recovery of the quality of water resources and its later use as fertilizer in agriculture. The experiments were conducted in two stages, first were assembled microcosm with water and sediment samples from eutrophic reservoir Ibirité/MG, the total incubation time was 159 days, in this time various parameters (physicochemical and chemical) were monitored in the water column, interstitial water and sediment. After the end of this first experiment arose any question about the phosphorus adsorption in sawdust,

what motivated the development of a new experiment with samples of the Barra Bonita/SP. This experiment was performed with sterile and non-sterile samples as well as that had or not a previous addition of iron in the sawdust, the incubation time was 240 and 247 days, respectively for non-sterile and sterile experiment. The results of the first experiment (Ibirité) showed that there was a reduction of 90.5% of orthophosphate in the water column of the microcosms and sawdust adsorbed $16.2 \mu\text{g g}^{-1}$, this adsorption occurred mostly after 113 days of incubation. In the second experiment results showed that prior to addition of iron not conducive to increased adsorption in the non-sterile experiments, and the main adsorption mechanism may be not via the action of bacteria oxidizing Fe (II). The higher adsorption in the second experiment took place in sterile microcosm, where sawdust adsorbed $66.9 \mu\text{g g}^{-1}$ in the period of 247 days. Knowing that the success in the recovery of water bodies depends on the reduction of external phosphorus sources, the studied technology has a good potential application as a remediation technique and phosphorus reuse as fertilizer, mainly because it is an inexpensive technique and easy to use.

Keywords: remediation, eutrophication, sawdust, phosphorus, microcosms.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - OBJETIVOS.....	3
3 - ÁREAS DE ESTUDO.....	3
3.1 - Reservatório de Barra Bonita.....	3
3.2 - Reservatório de Ibitité.....	7
4 - LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....	9
4.1 - Importância do fósforo.....	9
4.2 - Reservas de rocha fosfática no mundo.....	12
4.3 - Rocha fosfática no Brasil.....	14
4.4 - Eutrofização - um problema mundial.....	15
4.5 - Remediação de ambientes eutrofizados.....	17
4.5.1 - Adsorvente orgânico.....	19
5 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
5.1 - Escolha e preparo do biossorvente.....	22
5.1.1 - Elaboração dos sacos preenchidos com serragem.....	22
5.2 - Amostragem de sedimento e água.....	23
5.2.1 - Ponto Amostral.....	24
5.3 - Variáveis físico-químicas determinadas <i>in situ</i>.....	27
5.4 - Experimentos em microcosmos.....	28
5.4.1 - Primeiro experimento em microcosmos - conduzido com amostras do reservatório de Ibitité.....	29

5.4.2 - Segundo experimento em microcosmos - conduzido com amostras do reservatório de Barra Bonita.....	32
5.4.2.1 - Experimento não estéril.....	33
5.4.2.2 - Experimento estéril.....	34
5.5 - Análises químicas.....	36
5.5.1 - Água.....	36
5.5.1.1 - Determinação de ortofosfato.....	36
5.5.1.2 - Determinação de Fe(II).....	36
5.5.1.3 - Determinação de sulfato.....	37
5.5.1.4 - Determinação de carbono orgânico dissolvido (COD).....	38
5.5.1.5 - Determinação de fósforo total.....	38
5.5.1.6 - Determinação de nitrato, nitrito e amônio.....	38
5.5.1.7 - Determinação de metais.....	39
5.5.2 - Sedimento.....	40
5.5.2.1- Determinação do teor de umidade.....	40
5.5.2.2 - Determinação da granulometria.....	40
5.5.2.3 - Determinação de fósforo total.....	40
5.5.2.4 - Determinação de C, N e S.....	41
5.5.2.5 - Determinação de metais potencialmente biodisponível.....	41
5.5.3 - Caracterização do bioissorvente.....	41
5.5.3.1 - Fluorencência de raios-X.....	42
5.5.3.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42
5.5.3.3 - Adsorção de N ₂ - Determinação da área superficial.....	42
5.5.3.4 - Determinação de fósforo total.....	43
5.5.3.5 - Determinação de metais potencialmente biodisponíveis.....	43

5.5.4 - Descarte de resíduos.....	44
5.6 - Parâmetros de controle de qualidade analítica.....	44
5.7 - Análises estatísticas.....	44
6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
6.1 - Determinação das variáveis físico-químicas na água.....	46
6.2 - Determinação das variáveis físico-químicas e caracterização do sedimento.....	47
6.3 - Caracterização do bioissorvente – serragem.....	48
6.3.1 - Análise de fisissorção - Determinação da área superficial.....	49
6.3.2 - Fluorescência de raios-X.....	49
6.3.2.1 - Experimento realizado com amostras do reservatório de Ibirité.....	49
6.3.2.2 - Experimento realizado com amostras do reservatório de Barra Bonita.....	50
6.3.2.2.1 - Experimento não estéril.....	50
6.3.2.2.2 - Experimento estéril.....	52
6.3.3 - Microscopia eletrônica de varredura.....	54
6.3.3.1 - Bioissorvente utilizado no experimento de Ibirité.....	54
6.3.3.2 - Bioissorvente utilizado no experimento de Barra Bonita – não estéril.....	56
6.3.3.3 - Bioissorvente utilizado no experimento de Barra Bonita – estéril.....	59
6.4 - Experimentos em microcosmos.....	61
6.4.1 - Experimento realizado com amostras do reservatório de Ibirité.....	61
6.4.1.1 – Variáveis físico-químicas.....	61

6.4.1.2 - Determinação de sulfato, ferro (II) e carbono orgânico dissolvido na coluna de água e água intersticial.....	67
6.4.1.3 - Determinação de nitrato, nitrito e amônio.....	70
6.4.1.4 - Redução de ortofosfato na coluna de água.....	72
6.4.1.5 - Determinação de fósforo total em água e sedimento.....	74
6.4.1.6 - Metais nas amostras de água e sedimento.....	76
6.4.1.7 - Adsorção de fósforo na serragem.....	81
6.4.1.8 Adsorção de metais na serragem.....	83
6.4.2 - Experimento realizado com amostras do reservatório de Barra Bonita...	85
6.4.2.1 – Variáveis físico-químicas.....	85
6.4.2.2 - Determinação de sulfato, COD e Fe(II).....	88
6.4.2.3 - Determinação de nitrato, nitrito e amônio.....	92
6.4.2.4 - Redução de ortofosfato na coluna de água.....	93
6.4.2.5 - Determinação de fósforo total em água e sedimento.....	95
6.4.2.6 - Metais nas amostras de água e sedimento.....	97
6.4.2.7 - Adsorção de fósforo na serragem.....	102
6.4.2.8 - Adsorção de metais na serragem.....	104
6.5 - Viabilidade do uso da serragem como biossorvente para fósforo.....	105
7 - CONCLUSÕES.....	107
8 - NOVAS PERSPECTIVAS DE ESTUDOS.....	109
9 – REFERÊNCIAS.....	110
APÊNDICES.....	124

1 - INTRODUÇÃO

A conservação e a recuperação dos corpos aquáticos são fundamentais para o desenvolvimento econômico do país, uma vez que o recurso hídrico é indispensável para tal. Os setores agrícolas, industriais e domésticos são responsáveis pelo consumo de 70, 10 e 20%, respectivamente, de toda a captação de água doce renovável do planeta (FAO, 2011; WWAP, 2014).

Uma diversidade de atividades antrópicas, que implicam no crescimento desordenado da população e das atividades industriais têm causado diversos problemas ao ambiente aquático e prejuízos aos recursos hídricos. A eutrofização artificial, comumente denominada de eutrofização, é um processo de degradação de lagos e outros reservatórios naturais de água, sendo causada principalmente pelo enriquecimento artificial de nutrientes, destacando-se o nitrogênio e fósforo (LI et al., 2012; PAERL, 2009; PREPAS & CHARETTE, 2003).

A eutrofização em lagos e reservatórios pode ocasionar efeitos negativos para a economia e meio ambiente (HOAGLAND et al., 2002; LI et al., 2012; PAERL, 2009; ESTEVES, 1998; BICUDO et al., 2011).

Diversas descargas difusas e localizadas contribuem para a eutrofização, podendo citar o escoamento superficial urbano e liberação de resíduos por meio de fezes e urinas oriundas das atividades pecuárias. Porém, um dos principais agentes causadores do excesso de fósforo em águas naturais são os esgotos municipais, que contém uma concentração relativamente elevada de fósforo. Neste contexto vale destacar que no processo de fabricação de detergentes domésticos são usadas aproximadamente três toneladas de fósforo por ano, sendo o destino final deste montante os corpos aquáticos (MOLISANI et al., 2013; SHINY et al., 2005).

Se por um lado há um cenário de excesso de fósforo em alguns corpos aquáticos, por outro se tem a preocupação com a fonte deste elemento

químico, as jazidas de rocha fosfática; estas se constituem em um recurso não renovável fundamental para a humanidade. Há uma necessidade de desenvolvimento de estudos que visam à recuperação do fósforo presente em águas residuárias, águas naturais e sedimentos de ecossistemas aquáticos eutrofizados.

No ambiente aquático, os sedimentos acumulam uma significativa quantidade de fósforo, portanto, a recuperação deste poderá vir a ser de extrema importância, frente à concreta possibilidade de esgotamento das reservas de fósforo, bem como diante do atual cenário de eutrofização de vários ecossistemas aquáticos.

Diante destes fatos, o desenvolvimento de estratégias de recuperação do fósforo presente nos corpos aquáticos é de extrema importância, tanto pela proteção dos recursos hídricos, que são estratégicos, por exemplo, para as práticas agrícolas, quanto para postergar o esgotamento das jazidas de rochas fosfáticas, e consequentemente garantir segurança alimentar global (ASHLEY et al., 2011; BAKER 2011; CORDELL et al., 2009; DESMIDT et al., 2015).

Diversos materiais podem ser usados na recuperação de sistemas aquáticos eutrofizados, dentre eles estão os sais de alumínio ou ferro, nitrato de cálcio, *Phoslock*TM (produto comercial produzido a partir de uma argila ionicamente modificada, constituída de mistura de bentonita e lantânio) e biossorventes (biomassa lenhosa) (COOKE et al., 1993; DOUGLAS et al., 1999; EGEMOSE et al., 2010; KUROKI, et al., 2014; SUEITT et al., 2015; TAKEDA et al., 2010; WANG et al., 2016; YAMADA-FERRAZ et al., 2015).

Frente ao exposto, o presente projeto tem como objetivo principal estudar a viabilidade da adsorção de fósforo de um ambiente lacustre eutrofizado por atividades antrópicas utilizando um adsorvente orgânico. Como adsorvente, foi escolhido a serragem de madeira, matéria prima amplamente disponível e considerada um resíduo da indústria madeireira. A utilização da

serragem como material biossorvente se apresenta como uma medida de remediação potencialmente de baixo custo e de fácil aquisição.

2 - OBJETIVOS

O objetivo geral do presente projeto de pesquisa foi o desenvolvimento de estudos em microcosmos visando a remediação de ambientes eutrofizados por meio da adsorção do fósforo.

Os objetivos específicos foram:

- ✓ Avaliar a eficiência do biossorvente escolhido, a serragem, na retenção de ortofosfato presente na coluna de água;
- ✓ Verificar a possível alteração no estoque de fósforo presente no sedimento após o tratamento com biossorvente;
- ✓ Determinar as possíveis alterações geoquímicas causadas pelo tratamento testado no presente estudo;
- ✓ Avaliar a viabilidade do uso da serragem como adsorvente para fósforo e possível uso como fertilizante na agricultura.

3 - ÁREAS DE ESTUDO

O presente trabalho foi realizado em dois sítios de estudos com características eutróficas, sendo que um está localizado no município de Barra Bonita, interior do estado de São Paulo e outro local no município de Betim, região metropolitana de Belo Horizonte, Minas Gerais.

3.1 - Reservatório de Barra Bonita

O reservatório de Barra Bonita (21° 54' 20'' - 23° 57' 26'' S; 46° 39' 27'' - 48° 34' 52'' W) foi construído em 1963 na cidade de Barra Bonita, está localizado na sub-bacia do Médio Tietê Inferior pertencente à Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 10, Tietê/Sorocaba (UGRHI-10) (FIGURA 3.1). O reservatório foi construído objetivando a geração de energia

elétrica, no entanto, ao longo dos anos passou a ser utilizado para diversos fins, dentre eles o transporte fluvial, lazer, pesca e abastecimento urbano.



FIGURA 3.1 - Imagem de satélite do Reservatório de Barra Bonita, SP (Imagem do Google Earth[®]. Acesso em 02/06/2016).

O reservatório apresenta uma área de 310 km², uma profundidade máxima de 25 m, sendo a profundidade média de 10,2 m. A extensão da barragem é de 480 m, com volume de 3.622x10⁶ m³. O sistema de geração de energia conta com cinco comportas e quatro turbinas, sendo a potência por unidade igual a 35,19 MW (AES, 2016).

A UGRHI-10 possui uma área total de 11.827,81 km² e para o seu melhor gerenciamento foi dividida em seis sub-bacias, esta unidade de gerenciamento de recursos hídricos é composta por municípios que constituem a terceira área mais rica do estado de São Paulo. Esta região recebe águas provenientes de duas regiões que possuem graves problemas de saneamento, que são a região metropolitana de São Paulo e a região metropolitana de Campinas, via Bacia Hidrográfica do Rio Tietê.

A UGRHI-10 possui áreas urbanas, área de reflorestamento, pastagens, vegetação natural, culturas de milho e cana-de-açúcar. As indústrias têxteis, química, mecânica, alimentícias e agroindústrias são as predominantes na região, destacando-se uma das maiores indústrias de álcool do país,

responsável por uma produção anual de cerca de dois bilhões de litros de etanol. (RAIZEN, 2016; TUNDISI et al., 2008).

O estado trófico do reservatório já foi relatado em diversos estudos (ABE et al., 2009; TUNDISI e MATSUMURA-TUNDISI, 1990). Em 2004 a Companhia estadual de tecnologia de saneamento básico e controle de poluição das águas (CETESB) já classificava o reservatório de Barra Bonita como eutrófico. Os rios Piracicaba e Tietê são os principais tributários responsáveis pelo estado trófico da represa, aportando grandes cargas de nutrientes por meio de despejos industriais e domésticos.

Segundo MOZETO e colaboradores (2006) os sedimentos da represa de Barra Bonita apresentaram concentrações de espécies químicas acima dos valores de TEL (do inglês, "*threshold effect level*") para Ni e foi detectada toxicidade aguda para *Hyaella azteca*; desta forma segundo os Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos (VGQS) os sedimentos foram considerados ruins (classe D) para a comunidade bentônica.

Vale ressaltar que não há um parâmetro nacional para sedimentos no ambiente natural, apenas tem-se a CONAMA 454/ 2012 que estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Portanto, para efeito de comparação dos valores de metais obtidos neste trabalho foi usado os Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos (VGQS) (MACDONALD et al., 2000; SILVÉRIO et al., 2006).

De acordo com SOARES e MOZETO (2006) os sedimentos do reservatório de Barra Bonita são fontes de nutrientes para a coluna de água, sendo que os fluxos para as espécies nitrato, nitrito, amônio e ortofosfato são 55,6, 0,92, 284,0 e 4,76 mg cm⁻² ano⁻¹, respectivamente.

Segundo BUZELLI & CUNHA-SANTINHO (2013), a concentração média de fósforo total no reservatório de Barra Bonita foi de 80 e 210 µg L⁻¹, para o período de seca e chuva, respectivamente. Esta concentração

é considerada elevada, pois de acordo com a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA nº 357/ 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água, a concentração máxima permitida para águas de ambientes lênticos consideradas classe 3 é de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Neste mesmo estudo a partir do índice de estado trófico o reservatório foi classificado como hipertrófico entre os anos de 2007 e 2012.

De acordo com o relatório Síntese da qualidade das águas do estado de São Paulo publicado pela CETESB com resultados do monitoramento ambiental no ano de 2014 na UGRHI 10, dos 19 pontos monitorados 53% encontram-se eutrofizados, sendo que 42% exibiram piora no referido ano. Esta piora também é denotada pela dominância de cianobactérias em dois períodos de coleta, salientando-se que em 2013, não foi observada dominância de grupos em nenhuma amostragem (CETESB, 2014).

A deterioração da qualidade das águas principalmente do reservatório de Barra Bonita está relacionada à queda na qualidade das águas dos rios formadores do reservatório, neste caso os Rios Tietê e Piracicaba, o que por sua vez se relaciona entre outras coisas, com a escassez de chuvas (CETESB, 2014).

As cianobactérias liberam na água substâncias que ocasionam gosto e odor e ainda afetam a potabilidade. É muito importante realizar um controle da floração de cianobactérias, pois problemas relacionados ao consumo de água contaminada por toxinas liberadas por estes microrganismos já foram relatados em diversos locais, dentre eles, Brasil, Inglaterra, China e Austrália (CODD et al., 2005; KOREIVIENĖ et al., 2014; PAN et al., 2011; POURIA et al., 1998).

Alguns casos de contaminação de águas por toxinas provenientes de cianobactérias já foram descritos no Brasil, dentre eles o ocorrido em Caruaru (PE) no ano de 1996. Neste episódio alguns pacientes de uma clínica de hemodiálise apresentaram um quadro clínico de hepatotoxicose, onde 60 pacientes morreram em função da contaminação da água por cianobactérias

(POURIA et al., 1998). Outro caso ocorreu em 2007 na praia da Barra da Tijuca no Rio de Janeiro, que foi interditada por causa da proliferação de cianobactérias tóxicas que podiam provocar dermatites, doenças respiratórias, e ainda gastroenterite com diarreia severa (JÜRGENS, 2007).

Mediante o atual cenário de escassez de água é de extrema importância estudar regiões que possuem os recursos hídricos comprometidos. A UGRHI-10 é composta por parte da Bacia Hidrográfica dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (BHPCJ).

Em estudos conduzidos por SÁNCHEZ-ROMÁN e colaboradores em 2009, já alertavam que medidas urgentes deveriam ser tomadas para evitar a deterioração dos recursos hídricos disponíveis, visando garantir a sustentabilidade do sistema BHPCJ, frente ao risco de caos ecológico e hidrológico da BHPCJ (SÁNCHEZ-ROMÁN et al., 2009).

3.2 - Reservatório de Ibitité

O reservatório de Ibitité (19° 07' 00'' - 20° 02' 30'' S; 44° 07' 30'' - 44° 05' 00'' W), localizado no município de Betim, Minas Gerais, foi construído pela Petrobras em 1960 visando à captação de água para uso na Refinaria Gabriel Passos (REGAP/Petrobrás) (FIGURA 3.2).

O reservatório apresenta uma área de 2,05 km², profundidade média de 5,6 m e máxima de aproximadamente 17,67 m e capacidade total de 11,6 x 10⁶ m³ (PINTO-COELHO et al., 2010). Aproximadamente 10.000 m³ dia⁻¹ de água deste reservatório são usados pela REGAP/Petrobrás, sendo que esta é tratada antes de ser devolvida ao reservatório (PINTO-COELHO et al., 2010).

O reservatório está localizado na sub-bacia do Ribeirão Sarzedo, inserido na Bacia Hidrográfica do Rio Paraopeba, a qual abrange 48 municípios, possuindo uma área equivalente a 2,5% de toda a área do estado de Minas Gerais, com uma população de aproximadamente 1,4 milhões de pessoas. Nesta região encontra-se um dos principais centros econômicos do estado, localizado

entre os municípios de Contagem e Betim, abrangendo indústrias de transformação, metalúrgica, química e automobilística.

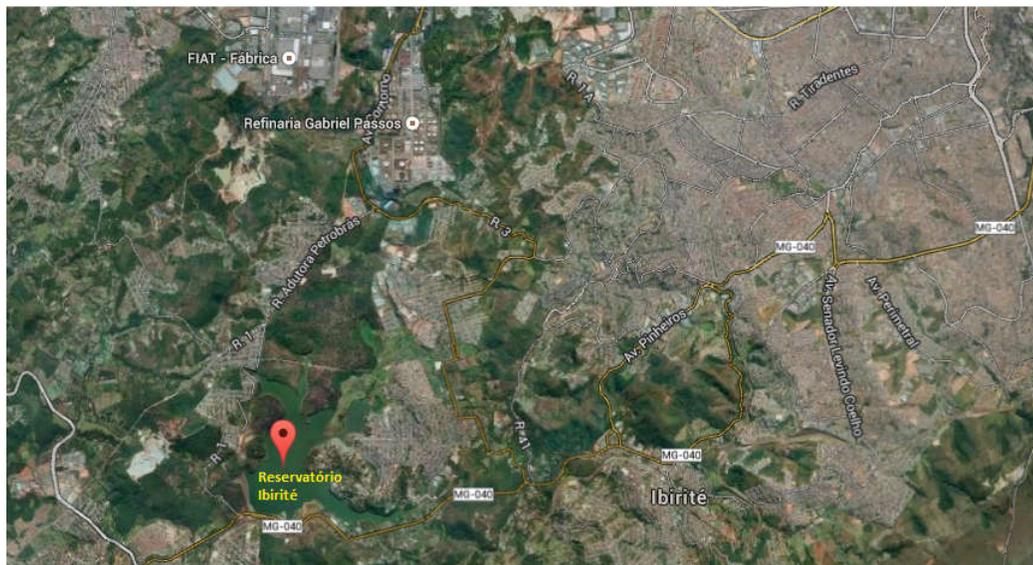


FIGURA 3.2 - Imagem de satélite do Reservatório de Ibirité, MG (Imagem do Google Earth[®]. Acesso em 02/06/2016).

O Ribeirão Ibirité é o principal tributário do reservatório de Ibirité, localizado em uma região que recebe esgoto sanitário urbano sem tratamento da cidade de Ibirité e vizinhanças, é o maior responsável pelo aporte de carga de nutrientes no reservatório de Ibirité (YAMADA, 2010). Assim o reservatório que já foi usado para fins de lazer apresenta graves problemas ambientais devido ao aporte de efluentes industriais e esgotos sanitários urbanos sem tratamento, o que acarreta em um grave processo de eutrofização (GARCIA et al., 2009).

Estudos já realizados no reservatório de Ibirité evidenciaram que a principal fonte de contaminação e deterioração da água é causada pelo aporte de efluentes industriais e esgotos sanitários sem prévio tratamento (BARBOSA, 2003; BARBOSA, 2008; YAMADA, 2010; MOZETO et al., 2014). Estes mesmos estudos mostraram que o reservatório apresenta altos valores de fósforo total na coluna de água, na ordem de 164 ug L^{-1} (BARBOSA, 2003).

Como consequência do avançado processo de eutrofização que o reservatório se encontra, frequentemente sofre florações de cianobactérias, e as

macrófitas aquáticas têm se proliferado. As macrófitas *Typha domingensis* e *Eichhornia crassipes* são as mais frequentemente encontradas, e estão presentes desde a zona litorânea até a limnética (QUINTÃO, 2012; PINTO-COELHO et al., 2010).

O uso de um algicida, no caso o sulfato de cobre, já foi adotado como medida para controlar a floração de cianobactérias, a REGAP/Petrobrás por vários anos aplicou este algicida. Em uma aplicação a REGAP utilizava cinco toneladas de sulfato de cobre 15% (m/v), contudo a sulfatação ocasiona diversos impactos na biota aquática, e a constate aplicação faz com que a eficiência no controle da floração diminua no decorrer dos anos (GARCIA et al., 2009).

Um agravante neste ecossistema é que os sedimentos desta represa atuam como fonte de nutrientes para a coluna de água. Desta forma, mesmo frente a um controle das fontes externas de fósforo e nitrogênio haveria uma manutenção da eutrofização, que seria mantida por fluxos internos ainda por um longo tempo (MOZETO, 2003).

4 - LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

4.1 - Importância do fósforo

O fósforo é um importante elemento químico para a humanidade, está presente nas estruturas do DNA e RNA, é constituinte do nucleotídeo ATP (Adenosina Trifosfato), responsável pelo armazenamento de energia em suas ligações químicas, a energia é armazenada nas ligações entre os fosfatos (ASHLEY et al., 2011).

O cientista e escritor Isaac Asimov disse em 1974: "*Life can multiply until all the phosphorus has gone and then there is an inexorable halt which nothing can prevent*" (ASHLEY et al., 2011). A prenúncia de que o fósforo poderia limitar a vida foi feita em meados da década de 70 e atualmente

tem sido motivo de discussão de pesquisadores do mundo todo, com respeito à depleção das jazidas de fósforo e ameaça à segurança alimentar global.

No meio ambiente o fósforo está presente principalmente na forma de fosfato, obtido a partir da degradação das rochas minerais. O ciclo natural do fósforo é baseado na excreção de animais e na decomposição de plantas e animais que ocasionam a liberação do P para o solo. No entanto, com o crescimento do setor produtivo agrícola, a reposição natural de fósforo do solo tornou-se muita lenta, sendo necessário fazer uso de fertilizantes fosfatados para repor este nutriente essencial na produção de alimentos. A FIGURA 4.1 ilustra o ciclo biogeoquímico do fósforo.

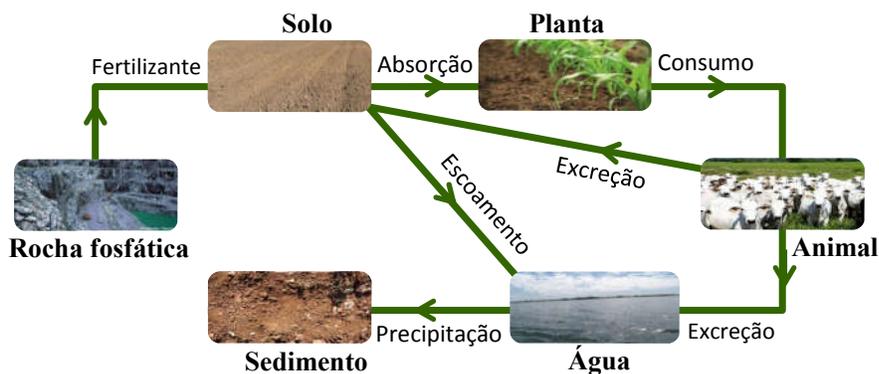


FIGURA 4.1 - Ciclo biogeoquímico do fósforo.

Nos ambientes aquáticos, a concentração de fosfatos (PO_4^{3-}) na coluna de água pode variar de acordo com vários fatores, dentre eles, a concentração de oxigênio e a relação entre as espécies químicas de fósforo e o par redox Fe(II)/Fe(III).

Nas camadas superficiais da água (epilímnio), o fosfato desempenha um papel fundamental na produtividade primária dos organismos. O fosfato pode migrar para a camada mais profunda do lago (hipolímnio) por meio da sua associação com os oxi-hidróxidos de Fe(III) presentes em solução, formando compostos que apresentam baixa solubilidade e migram para camadas mais profundas (hipolímnio), deixando a zona eufótica e, portanto, controlando a produtividade primária.

Outra maneira do fosfato alcançar o hipolímnio é por meio de tecidos celulares mortos de microrganismos presentes no epilímnio. Uma vez no hipolímnio, em condições de baixa concentração de oxigênio, o ferro atua como receptor de elétrons, fazendo então com que os oxi-hidróxidos de Fe(II) sejam formados. Estes compostos por apresentarem maior solubilidade em relação aos compostos de Fe(III), promovem a liberação de fosfato para a coluna de água. Esse processo funciona como uma bomba de fósforo, circulando o fosfato na coluna de água (SCHMIDT et al., 2010; PARKER et al., 2003; PANTANO et al., 2016).

Este é um mecanismo que controla perfeitamente a produtividade primária em ecossistemas não impactados. Entretanto, em corpos aquáticos que recebem grande quantidade de matéria orgânica proveniente de lançamentos antrópicos, há uma forte acumulação de matéria orgânica lábil e passível de oxidação tanto na coluna de água quanto nos sedimentos.

Na oxidação desta matéria orgânica, receptores de elétrons como oxigênio dissolvido, Mn(IV) e nitratos são amplamente consumidos, o que torna os mecanismos de oxidação da matéria orgânica que utilizam o Fe(III) como receptor de elétrons, termodinamicamente viáveis. Nesta situação, frente à redução do Fe(III) a Fe(II) e conseqüente minimização da remoção de fosfato na forma de oxi-hidróxidos de Fe(III), a zona eufótica se torna rica neste nutriente e muito produtiva do ponto de vista de transformação de carbono inorgânico em espécies orgânicas, ocasionando uma proliferação de algas e até mesmo macrófitas aquáticas, como aguapés, que frequentemente estão nas paisagens de lagos impactados pelo lançamento de esgotos.

Diversos pesquisadores tem estudado a depleção das jazidas de rocha fosfáticas e tem alertado sobre a escassez do fósforo, e o conseqüente comprometimento da produção de alimentos (CORDELL et al., 2009; CORDELL et al., 2011; CORDELL et al., 2013; CORDELL & WHITE, 2011; CORDELL & WHITE, 2014; CORDELL & WHITE, 2015; DIJK et al., 2016;

ULRICH, 2016; KUMMU et al., 2012; PANTANO et al., 2016; SEYHAN et al., 2012).

Alguns estudos apontam que as jazidas de fosfato poderão se esgotar nos próximos 50 - 100 anos (SMIL, 2000; STEEN, 1998). No entanto, vale ressaltar que poderá ocorrer um ponto crítico décadas antes do esgotamento, no qual a qualidade e a acessibilidade das reservas estarão comprometidas (CORDELL, 2010; CORDELL et al., 2009; HUBBERT, 1949; RITTMANN et al., 2011; VAN VUUREN et al., 2010).

Tendo em vista que as reservas de rocha fosfática desempenham um papel econômico fundamental e que estas serão esgotadas em um futuro ainda não definido, há a necessidade de diminuir a velocidade de extração das rochas fosfáticas visando o abastecimento futuro das próximas gerações.

Aliado à mineração consciente, o desenvolvimento de novas tecnologias de extração e remoção do fósforo, assim como a introdução do conceito de reciclagem são considerados meios alternativos para reduzir o problema de escassez deste elemento (SEYHAN et al., 2012).

4.2 - Reservas de rocha fosfática no mundo

Os países Marrocos, Estados Unidos da América, Jordânia, África do Sul e China detém em conjunto, aproximadamente 85% das reservas de rochas fosfáticas do mundo (JASINSKI, 2015).

Para determinar um modelo de previsão para a escassez do fósforo, vários indicadores são usados, dentre eles, recurso, preço do recurso, grau de minério e curva de extrapolação de Hubbert (VACCARI e STRIGUL, 2011). Um dos grandes problemas para dimensionar o tempo que ainda poderão durar as jazidas de rocha fosfática é a incerteza do número real destas, pois muitas vezes os dados disponíveis destas rochas são desconhecidos ou confidenciais (WHITE et al., 2010; VAN KAUWENBERGH, 2010).

Segundo um estudo realizado por VAN KAUWENBERGH (2010) as estimativas para a quantidade de reserva de rochas fosfáticas variam de 15.000 a 624.000 Mt, sendo que estas diferenças estão relacionadas aos diferentes modelos usados para prever a escassez do fósforo (SCHOLZ e WELLMER, 2013).

De acordo com o Centro Internacional de Fertilidade de Solo e Desenvolvimento há cerca de 60.000 Mt de reservas de rocha fosfática, considerando as reservas que ainda estão em processo de análise quanto a viabilidade de exploração e porcentagem de minério disponível. Já uma reconhecida avaliação realizada pelo U. S. Geological Survey estima apenas 16.000 Mt (VAN KAUWENBERGH, 2010).

Existem algumas divergências de opiniões quanto ao tempo previsto para que a escassez de fósforo ocorra. Alguns pesquisadores discordam com o cenário de um futuro próximo de escassez de fósforo, como sugeridos por alguns autores, que utilizam a curva de Hubbert para prever o esgotamento das reservas de fósforos nos próximos 50-100 anos (CORDELL et al., 2009). Esses autores afirmam que esta estimativa não é suficiente para prever, principalmente, a dinâmica na exploração das rochas fosfáticas, dados geológicos, o avanço da tecnologia para metodologias de extração e produção e a demanda no mercado da mineração (SCHOLZ e WELLMER, 2013; WELLMER et al., 2008).

A elaboração de um modelo que estime, com um nível de confiança aceitável, o esgotamento das reservas de rochas fosfáticas deve considerar a geologia, a dinâmica das reservas, o desenvolvimento de tecnologia, a descoberta de novos recursos, a relação de oferta e demanda bem como a reciclagem (SCHOLZ e WELLMER, 2013).

Mediante o cenário da incerteza quanto ao tempo de depleção das jazidas de rocha fosfática é necessário dar uma maior importância a este recurso.

As políticas para a redução do uso e consumo de fósforo são uma alternativa para a questão da sua escassez.

A gestão deste recurso, por meio do manejo da agricultura (uso de fertilizantes), implementação da reciclagem do fósforo a partir de excrementos de animais e humanos além de novas tecnologias que visam à remoção/obtenção do fósforo em ambientes eutrofizados, pode implicar em um postergamento do esgotamento das jazidas (VAN VUUREN et al., 2010).

4.3 - Rocha fosfática no Brasil

As rochas fosfáticas extraídas em procedimentos de mineração são atacadas com ácido sulfúrico e geram um líquido que é denominado de concentrado de rocha fosfática. Tal produto é enriquecido em teor de superfosfato simples (P_2O_5) e contém menos impurezas em comparação à rocha bruta.

O Brasil é o sexto maior produtor mundial de concentrado de rocha fosfática a partir do qual são produzidos o ácido fosfórico que por sua vez atende à preparação de fertilizantes, dentre outros produtos. No concentrado de rocha fosfática são encontrados elementos de terras raras e radionuclídeos da série do ^{238}U e ^{232}Th que apresentam ocorrência natural em rochas fosfáticas (matéria prima) (PANTANO et al., 2016; SAUEIA et al., 2009).

Os materiais que possuem radionuclídeos naturais são chamados de materiais radioativos de ocorrência natural. O fosfogesso, resíduo gerado a partir da reação da rocha fosfática com ácido sulfúrico, que visa à obtenção de ácido fosfórico, um insumo para a indústria de fertilizante, é um exemplo desse material.

O fosfogesso é um resíduo da produção de fosfato, e ainda considerado um grande problema ambiental, uma vez que a disposição deste resíduo é realizada ao ar livre. Os radionuclídeos ^{232}Th , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{210}Po se concentram no fosfogesso e o urânio é concentrado no ácido fosfórico

(ISSA et al., 2015; NIST et al., 2014; SANTOS et al., 2006; SAUEIA et al., 2009)

Na produção de ácido fosfórico a partir da rocha fosfática, para cada tonelada do produto formado na reação da rocha com ácido sulfúrico cerca de cinco toneladas de fosfogesso são produzidas. No Brasil, as maiores indústrias estão localizadas em Cajati, Cubatão e Uberaba e apresentam uma produção conjunta anual de 5,5 milhões de toneladas de fosfogesso. As indústrias de fertilizantes também contribuem para produção deste resíduo, uma vez que geram anualmente 1.076 Mt de fosfogesso contendo elementos terra raras e radionuclídeos, como resíduos associados à produção de 269 Mt ano⁻¹ de P₂O₅ (CONCEIÇÃO et al., 2012; LEONARDO et al., 2014; SANTOS et al., 2006; SAUEIA et al., 2009).

Mediante o problema ambiental relacionado à disposição do resíduo do processo de produção do concentrado de rocha fosfática, é importante que uma atenção especial seja dada à contaminação dos locais no qual há disposição destes resíduos.

4.4 - Eutrofização - um problema mundial

Ambientes aquáticos de diversos locais no mundo estão sofrendo com a eutrofização, tais como Inglaterra, Canadá, Nova Zelândia, México e China. Vallentyne, em 1974, já previa que no século XXI haveria um descontrolado crescimento de algas em corpos aquáticos (VALLENTYNE, 1974 apud ASLEY et al., 2011).

A Revolução Verde, juntamente com as tendências globais de alimentação, propagação do bicomustível e aumento do consumo de carne contribuiu para o problema da eutrofização. Esta não é somente uma preocupação local ou regional, mas sim global, abrangendo diversos ecossistemas aquáticos (CARPENTER e BENNETT, 2011; CONLEY et al., 2009; TOWNSEND e PORDER, 2012).

São vários os fatores que contribuem para a eutrofização como já mencionado, no entanto os dois principais causadores são o uso de fertilizantes na agricultura e o lançamento de esgotos sanitários (VON SPERLING et al., 2008). Esse problema ambiental proporciona um grande desafio no manejo e gerenciamento de recursos hídricos (BELLANGER et al., 2004; VON SPERLING, 2008).

São várias as consequências do processo de eutrofização em lagos e reservatórios, dentre elas o comprometimento da qualidade da água destes ambientes para o abastecimento da população, diminuição no valor recreativo do corpo aquático e depleção significativa do oxigênio, podendo causar a mortandade de peixes e organismos do referido ambiente (BICUDO et al., 2011; EEA, 2001; ESTEVES, 1998; HALLEGRAEFF, 1993; LI et al., 2012; TURNER e RABALAIS, 1994).

Diversas consequências da eutrofização já foram citadas, no entanto vale destacar os efeitos indiretos que a mesma pode causar. Com o aumento na carga de nutrientes, majoritariamente P e N, há um incremento na quantidade de biomassa bacteriana e conseqüentemente no processo de biodegradação de outras diversas classes de compostos químicos presentes no corpo aquático. Dentre elas os hidrocarbonetos aromáticos e pesticidas, o que leva por sua vez, à geração de diferentes metabólitos destes contaminantes.

Uma maior quantidade de nutrientes bem como de matéria orgânica nos corpos aquáticos também pode promover uma elevação da emissão de gases de efeito estufa devido ao aumento na ciclagem de nutrientes, destacando-se o carbono, nitrogênio e fósforo. Esta ciclagem de nutrientes é realizada por microrganismos que em última instância resulta na produção e emissão de gases como CO_2 , acrescido de CH_4 e N_2O em meio anaeróbio, quando outros receptores de elétrons que não o oxigênio, passam a atuar no ambiente aquático (BICUDO et al., 2011).

De acordo com estudo já realizado em reservatórios eutrofizados do Médio Rio Tietê, o fluxo difusivo de alguns gases responsáveis pelo efeito estufa é maior quanto mais eutrófico é o ambiente aquático. O reservatório de Barra Bonita está inserido dentro deste estudo, e este foi considerado o mais eutrofizado dentre os estudados e conseqüentemente apresentou a maior emissão dos gases CO₂, CH₄ e N₂O (ABE et al., 2009).

Desta forma o estudo realizado por ABE e colaboradores (2009) mostrou que deve haver um gerenciamento dos recursos hídricos não apenas para diminuir o processo de eutrofização, mas também para reduzir a emissão de gases de efeito estufa para atmosfera (ABE et al., 2009).

4.5 - Remediação de ambientes eutrofizados

A manutenção do desenvolvimento econômico, da saúde pública e da vida aquática, depende da disponibilidade de água doce de qualidade. A poluição das águas é um problema de abrangência mundial, sendo alvo de intensas investigações por parte da comunidade científica (FRICKE et al., 2016; GAFFSI et al., 2016; LEE et al., 2015; LOBO et al., 2015; LONGPHUIRT et al., 2016; ROSS, et al., 2015; SILVA e JARDIM, 2006).

O cenário de escassez hídrica é considerado como um dos problemas ambientais mais urgentes no século XXI e diversas reuniões mundiais têm sido realizadas para discutir este problema.

Adicionalmente à escassez quantitativa, existe também a escassez qualitativa dos recursos hídricos, uma vez que a má qualidade da água agrava o cenário da crise hídrica. Muitas vezes, a despeito do recurso hídrico estar disponível, apresenta um baixo padrão de qualidade, o que inviabiliza sua aplicabilidade para os mais diversos fins.

Diversas tecnologias de recuperação de ambientes aquáticos eutrofizados foram desenvolvidas, destacando-se as que controlam o fluxo interno de nutrientes (fluxo do sedimento para a coluna de água), uma vez que

os sedimentos podem liberar nutrientes para a coluna de água durante anos mesmo após as fontes externas de fósforo serem eliminadas (JEPPESEN et al., 2005; MOZETO, 2003).

Os sedimentos contaminados podem ser tratados por meio de tecnologias *in situ* ou tecnologias de remoção (USEPA, 1994). A dragagem ambiental é uma tecnologia de remoção ainda usada em alguns ambientes eutrofizados. Esta técnica é baseada na retirada de todo o sedimento contaminado, porém apresenta desvantagens, como aumento da turbidez, diminuição do oxigênio dissolvido e altos custos de transporte, tratamento e disposição do resíduo final (RULLEY e RUSCH, 2002; RULKENS, 2005).

Visando superar as desvantagens da dragagem as tecnologias denominadas *in situ* são bastante usadas (USEPA, 1994; XU et al., 2008). Existem diversas tecnologias *in situ* para remediação de ambientes eutrofizados, dentre elas está à aplicação de sais de alumínio, uso de argilas modificadas e injeção no sedimento de nitrato de cálcio (COOKE et al., 1993; FOY, 1986; JEPPESEN et al., 2005; KUROKI et al., 2014; MURPHY et al., 1999; SMELTZER, 1990; SUEITT et al., 2015; XU et al., 2008, YAMADA et al., 2015).

O uso de sulfato de alumínio tem como objetivo promover a precipitação do P presente na coluna de água através da formação de fosfato de alumínio insolúvel e também hidróxido de alumínio, aos quais algumas frações de P podem se ligar. Após a sedimentação dos flocos de hidróxido de alumínio ocorre o impedimento do fluxo interno de P. Contudo, esta técnica apresenta uma dependência do pH do meio, pois em águas com baixa alcalinidade, a adição de sulfato de alumínio diminui drasticamente o pH, fazendo com que espécies solúveis de alumínio altamente tóxicas predominem no corpo aquático (COOKE et al., 1993).

O uso do *Phoslock*TM, uma bentonita modificada com lantânio promove a precipitação do fósforo presente na coluna de água, e após

sedimentar sobre a superfície do sedimento forma uma fina camada que impede o fluxo interno de fósforo para coluna de água (MCINTOSH, 2007). Contudo, vale destacar que esta tecnologia apenas imobiliza o fósforo e possui custos elevados. Em estudo realizado por YAMADA (2010) a estimativa para remediação do reservatório eutrofizado Ibirité foi de R\$14,6 milhões.

Outra tecnologia disponível é a aplicação de nitrato de cálcio nos sedimentos, neste processo o nitrato atua como receptor de elétrons, aumentando a taxa de desnitrificação natural do ecossistema aquáticos. Esse processo ocorre via oxidação da matéria orgânica e de outros substratos reduzidos, o que vai levar ao reestabelecimento das condições oxidadas do sedimento, conseqüentemente diminuição do fluxo interno de fósforo (FOY, 1986). Esta tecnologia também não remove o fósforo e foi estimada em R\$24,7 milhões para remediação do reservatório de Ibirité (YAMADA, 2010).

Mediante o exposto, este trabalho abordou a utilização de um biossorvente, a serragem, na adsorção de fósforo, a qual é uma tecnologia de remediação nova e pouco utilizada, considerada uma técnica promissora por ser de baixo custo e fácil aquisição da serragem.

4.5.1 - Adsorvente orgânico

O processamento de madeiras em serrarias, marcenarias, carvoarias e outras indústrias florestais podem ser incluídos no rol de processos geradores de resíduos, os quais podem se tornar poluentes ambientais se não tratados de forma adequados. Considerando as diferentes fontes geradoras de resíduos de madeira, contabiliza-se que no Brasil são gerados aproximadamente 30.603 milhões t ano⁻¹, sendo que a indústria madeireira é a principal fonte geradora, a qual contribui com 90,7% desse total (Ministério do Meio Ambiente, 2009).

Logo, o uso de um material abundante para remediação de ambientes eutrofizados se mostra bastante interessante. A adsorção de fósforo o biossorvente está baseada na formação de óxi-hidróxidos de Fe(III) de origem

biogênica, que necessitam de um potencial redox positivo para sua efetiva geração.

Tais compostos de óxi-hidróxidos de Fe(III) são formados na coluna de água e nos sedimentos superficiais a partir da oxidação do Fe(II) pela ação de bactérias do gênero *Leptothrix spp.*, e apresentam como principal característica o alto poder de adsorção de íons fosfato em solução. A serragem também pode adsorver alguns metais, como cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco (BENYOUCEF e AMRANI, 2012; GAULT et al., 2011; RENTZ et al., 2009; TAKEDA et al., 2010).

TAKEDA e colaboradores (2010), pioneiros no uso desta técnica, usaram serragem obtida a partir do cerne de coníferas do tipo *Chamaecyparis obtus*. Relataram uma taxa de adsorção que variou de 160 a 270 $\mu\text{g g}^{-1}$ quando o biossorvente foi exposto em áreas agriculturáveis alagadas.

Em experimentos de laboratório, esses mesmos pesquisadores, utilizando apenas uma solução de fosfato, relataram uma taxa de adsorção 146 a 251 $\mu\text{g g}^{-1}$ dependendo da massa de adsorvente utilizada (TAKEDA et al., 2010). Contudo vale ressaltar que neste teste as condições ambientais não foram reproduzidas, sendo assim a condição de adsorção não envolveu a complexidade de uma amostra ambiental real envolvida neste estudo em microcosmos.

BENYOUCEF e AMRANI (2011) também realizaram experimentos de adsorção de fósforo em serragem, contudo, da mesma forma que Takeda, os experimentos foram conduzidos com solução de fosfato de concentração conhecida, não sendo representativo para comparação de resultados de adsorção com uma amostra ambiental real. Os resultados mostraram que a serragem quimicamente modificada, por meio de processos de hidrólise e adição de uréia, pode ser usada como adsorvente para íons fosfatos. Vale ressaltar que o tratamento proposto no referido estudo pode inviabilizar a aplicação desta técnica de remediação em grande escala.

Os sacos preenchidos com serragem devem ser alocados na zona óxida e o mais próximo possível da interface sedimento-coluna de água, isto porque há a necessidade da existência de espécie química Fe(III) na formação do biofilme na superfície do bioissorvente. Os óxi-hidróxidos de Fe(III) são os responsáveis pela retenção e controle da biodisponibilidade de fósforo no ecossistemas aquáticos (STUMM e MORGAN, 1996).

Sabendo que os sedimentos podem atuar como fonte de fósforo para a coluna de água, mesmo após o controle das fontes externas de fósforo, um lago ou reservatório irá demorar vários anos para que a concentração de fósforo diminua (LAMPERT e SOMMER, 2007). Desta forma, o uso dos sacos na retenção de ortofosfato na coluna de água também teria além da importante função de remoção visando o reuso de fósforo na agricultura, o papel de promover o abatimento dos fluxos internos de fósforo dos sedimentos para a coluna de água.

Por fim vale destacar que o bioissorvente se considerado como um possível material a ser adicionado em solos para fins de fertilização, deverá ser avaliado também quanto à presença de patógenos e teores de metais, previsto na Resolução CONAMA 375/2006 que define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados.

5 - MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 - Escolha e preparo do bioissorvente

Em pesquisa de campo realizada em diversas madeiras da cidade de São Carlos constatou-se que a madeira mais comercializada e de fácil aquisição era a proveniente do Pinus, desta forma optou-se por utilizar esta variedade. Foi realizada uma coleta em uma madeira que cedeu a serragem Pinus *Caribaea* var *hondurensis*. A madeira sólida possui uma densidade básica

média de $0,42 \text{ g cm}^{-3}$. A serragem foi levada para laboratório e seca em estufa a 40°C .

Após a serragem ter sido seca em estufa, ela foi triturada com auxílio de um liquidificador e peneirada, visando obter a fração com granulometria $\leq 0,2 \text{ mm}$ (FIGURA 5.1). O tamanho das partículas de serragem foi estabelecido tomando por base um estudo realizado por TAKEDA e colaboradores (2010) e objetivando uma maior superfície de contato com a coluna de água o que poderia facilitar a adsorção de fósforo.



FIGURA 5.1 - Serragem triturada e peneirada em 0,2 mm.

5.1.1 - Elaboração dos sacos preenchidos com serragem

Para a confecção do saco foi escolhido o tecido sintético comercialmente denominado de Oxford, cuja composição é 100% poliéster. Os sacos foram confeccionados com auxílio de uma máquina de costura. Dentro de cada saco foram colocados $10,0 \pm 0,02 \text{ g}$ de serragem e quatro esferas de vidro para facilitar a imersão do saco na coluna de água. Dentro de todos os microcosmos tratamento foram adicionados dois sacos com dimensões de $8 \times 6 \text{ cm}$ (FIGURA 5.2).



FIGURA 5.2 - Saco preenchido com serragem pronto para ser imerso nos microcosmos.

5.2 - Amostragem de sedimento e água

Em janeiro de 2013 foi realizada uma amostragem de água e sedimento no Reservatório de Ibirité objetivando a montagem do primeiro experimento em microcosmo para avaliar a adsorção de fósforo na serragem. Posteriormente em janeiro de 2014 foi realizada uma nova amostragem de sedimento e água no Reservatório de Barra Bonita objetivando principalmente obter respostas para alguns questionamentos oriundos da montagem do primeiro experimento em microcosmo.

Em ambas as campanhas, para elaboração destes microcosmos foram coletados aproximadamente 50 kg de sedimento superficial e 180 L de água da interface sedimento-coluna de água no ponto próximo à barragem de ambos os reservatórios estudados. Os sedimentos superficiais foram amostrados com auxílio de uma draga do tipo Birge-Ekman, a qual é de aço inox e as amostras de água foram coletadas com uma garrafa de Van Dorn de PVC, disparador e mensageiro em aço carbono com capacidade para 5 L (FIGURA 5.3).

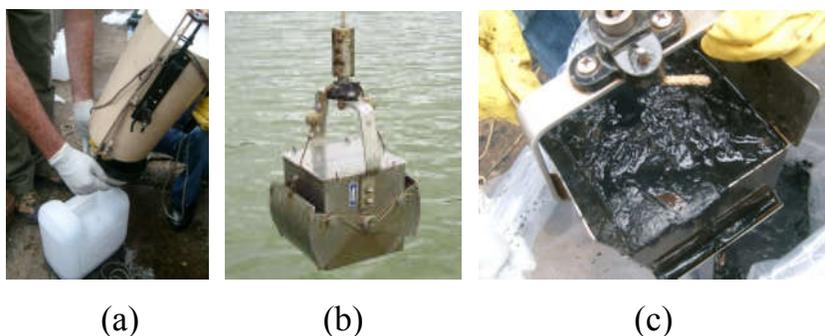


FIGURA 5.3 - Recipientes coletores das amostras (a) Garrafa de Van Dorn utilizada na coleta de amostras de água e (b e c) draga Birge-Ekman utilizada na coleta de amostras.

As amostras de sedimento e água foram preservadas e armazenadas de acordo com a matriz e o analito de interesse e mantidas a 4°C até realização das análises e montagem dos microcosmos.

A água intersticial dos sedimentos foi extraída em laboratório por meio de uma centrífuga refrigerada a 4°C, a 2058 g por 45 min em tubos plásticos com capacidade de 250 mL (MOZETO et al., 2006). Após centrifugação, a mesma foi filtrada em membranas de acetato de celulose de 0,45 µm que haviam sido pré-tratadas com 10 mL de HCl 10% (v/v) e 100 mL de água deionizada.

5.2.1 - Ponto amostral

As coordenadas geográficas dos pontos amostrais localizados no reservatório de Ibirité e de Barra Bonita estão representadas na TABELA 5.1.

TABELA 5.1 - Coordenadas geográficas dos pontos amostrados no reservatório de Ibirité e no reservatório de Barra Bonita.

Local de Coleta	Coordenadas Geográficas	Altitude (m)
Reservatório de Ibirité	20°01'24,8"S 44°07'06,1"W	806
Reservatório de Barra Bonita	21°54'20"S 23°57'26"W	430

Na FIGURA 5.4 está ilustrada a localização do ponto amostral no reservatório de Ibirité.

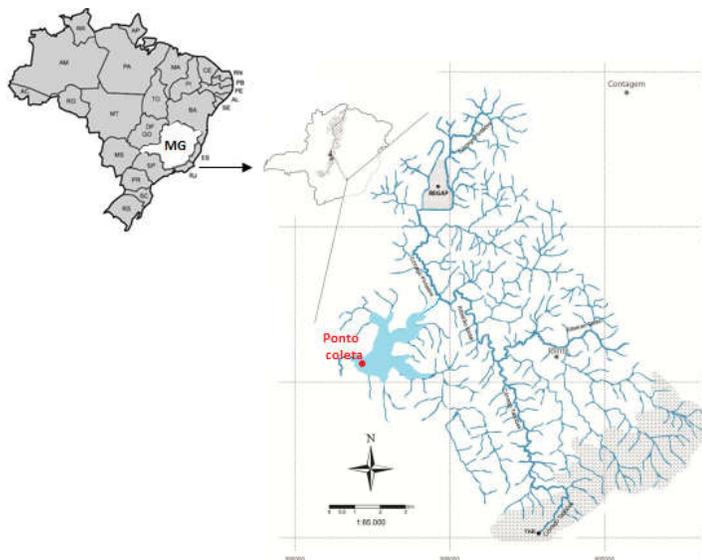


FIGURA 5.4 - Ponto amostral localizado próximo à barragem do reservatório de Ibirité (Adaptado de YAMADA, 2010).

Na FIGURA 5.5 são apresentadas algumas fotos do reservatório de Ibirité que ilustram o estado trófico da mesma.



(a)

(b)

(c)

FIGURA 5.5 - A foto (a) ilustra a superfície do reservatório Ibirité coberta por macrófitas aquáticas, as fotos (b) e (c) ilustram o local de coleta das amostras próximo à barragem do reservatório.

Observando as fotos apresentadas na FIGURA 5.5 é possível verificar que as macrófitas aquáticas estão presentes por toda a superfície aquática, sendo praticamente impossível visualizar o espelho de água, o que denota o avançado estado de eutrofização deste reservatório.

Na FIGURA 5.6 está ilustrada a localização do ponto amostral no reservatório de Barra Bonita, bem como dos dois rios, Tietê e Piracicaba, que formam o reservatório. Este reservatório é formado pelo represamento desses rios e foi o primeiro construído à jusante da cidade de São Paulo formando um complexo de barragens situadas no Rio Tietê.

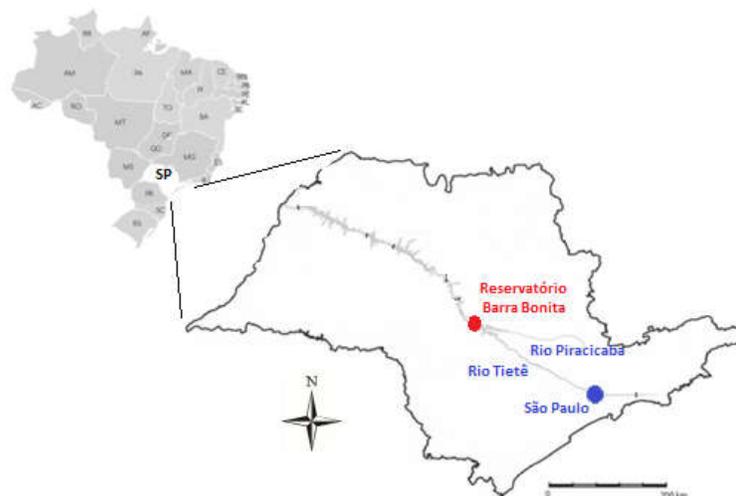


FIGURA 5.6 - Localização do Rio Piracicaba e Tietê no estado de São Paulo, ilustrando o ponto amostral no reservatório de Barra Bonita.

No reservatório de Barra Bonita o estado de eutrofização é um pouco diferente do reservatório de Ibitité, uma vez que não é observada a proliferação de macrófitas, contudo a presença de cianobactérias é constatada.

Na FIGURA 5.7 são apresentadas fotos do reservatório de Barra Bonita.



FIGURA 5.7 – As fotos (a) e (b) ilustram o local de coleta das amostras próximo à barragem da represa.

No dia da coleta era possível visualizar a floração de cianobactérias (coloração verde) na superfície aquática, corroborando com publicações da CETESB a respeito deste problema (CETESB, 2014; CETESB, 2013).

5.3 - Variáveis físico-químicas determinadas *in situ*

Em todas as coletas as variáveis temperatura, pH, concentração de oxigênio dissolvido (OD), potencial redox e condutividade elétrica foram determinadas *in situ* na coluna de água utilizando uma sonda multiparamétrica da marca Hidrolab, previamente calibrada.

O potencial redox e o pH também foram medidos no sedimento por meio de um pHmetro portátil da marca Digimed, modelo DM-2P, previamente calibrado, utilizando um eletrodo de platina (modelo DMR-CP2) e um combinado de pH (DM-CV2).

5.4 - Experimentos em microcosmos

Na TABELA 5.2 está apresentado um resumo de todas as análises realizadas nos diferentes tempos de incubação dos microcosmos.

TABELA 5.2 – Determinações físico-químicas e análises químicas determinadas nos experimentos em microcosmos.

Determinações / Análises	Coluna de água	Água intersticial	Sedimento	Serragem
E_H	X	X	X	-
pH	X	X	X	-
Oxigênio dissolvido	X	-	-	-
Turbidez	X	-	-	-
Ortofosfato	X	X	-	-
Fe(II)	X	X	-	-
Sulfato	X	X	-	-
Carbono orgânico dissolvido	X	X	-	-
Série nitrogenada*	X	X	-	-
Fósforo total	X	X	X	X
Metais	X	X	X	X
CNS**	-	-	X	-
Fluorescência de raios-X*	-	-	-	X
Microscopia eletrônica de varredura*	-	-	-	X
Fisissorção de N₂**	-	-	-	X

* Determinada apenas no tempo inicial e no tempo final.

** Determinada apenas na amostra inicial.

- Análise não realizada.

O pH e o potencial redox foram medidos na coluna de água, na água intersticial e no sedimento. Já o oxigênio dissolvido (OD) e a turbidez foram medidos apenas na coluna de água; o OD foi medido com auxílio de um

oxímetro marca YSI modelo 58, enquanto a turbidez foi determinada utilizando um turbidímetro marca HACH, modelo 2100P.

5.4.1 - Primeiro experimento em microcosmos - conduzido com amostras do reservatório de Ibitité

Na montagem dos microcosmos foram utilizadas amostras de sedimento superficial e água de interface sedimento-coluna de água. Para obter uma amostra homogênea no dia da montagem do experimento as amostras de água e sedimento foram colocadas em recipientes com capacidade de 100 L encapados com sacos plásticos, e mantidos fechados para evitar a oxidação (FIGURA 5.8).

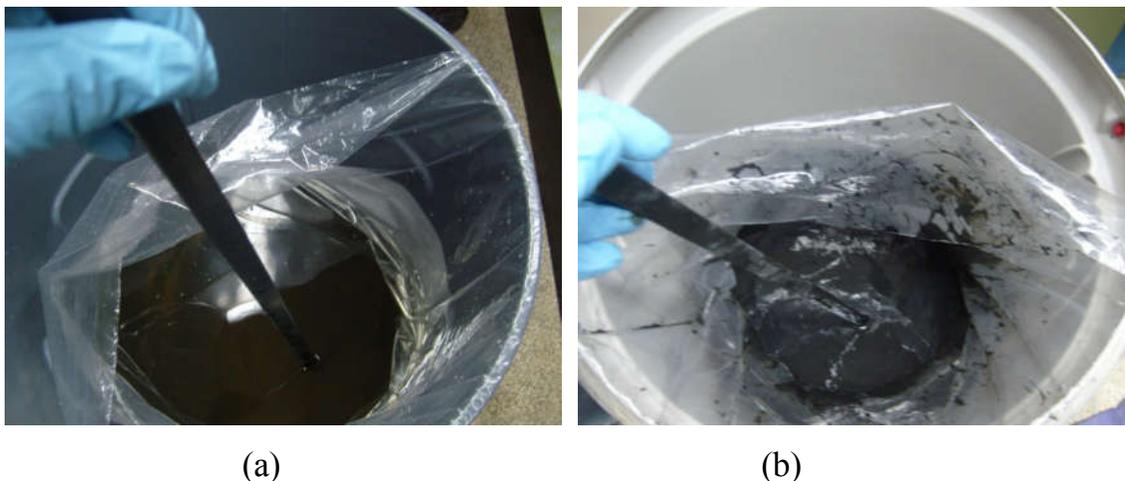


FIGURA 5.8 - Recipiente para a homogeneização (a) da água de interface sedimento-coluna de água e (b) do sedimento superficial.

Na montagem dos microcosmos foram utilizados 36 frascos de vidro com capacidade de 5L, altura de 30 cm e diâmetro de 16 cm. As amostras de sedimento foram colocadas nos frascos com auxílio de um funil (FIGURA 5.9). Em seguida, aproximadamente 500 mL de água foram adicionados lentamente com auxílio de mangueiras plásticas de silicone (FIGURA 5.9), este procedimento foi realizado visando não ressuspender o sedimento. Por fim,

aproximadamente 3,5 L de água foram adicionados com mangueiras de silicone ligadas a uma bomba de imersão, da marca Sarlobetter, modelo S160 (FIGURA 5.9). Em cada microcosmo foi adicionado cerca de 1 kg de sedimento (altura de 5 cm) e 4 L de água (coluna de água de aproximadamente 25 cm).

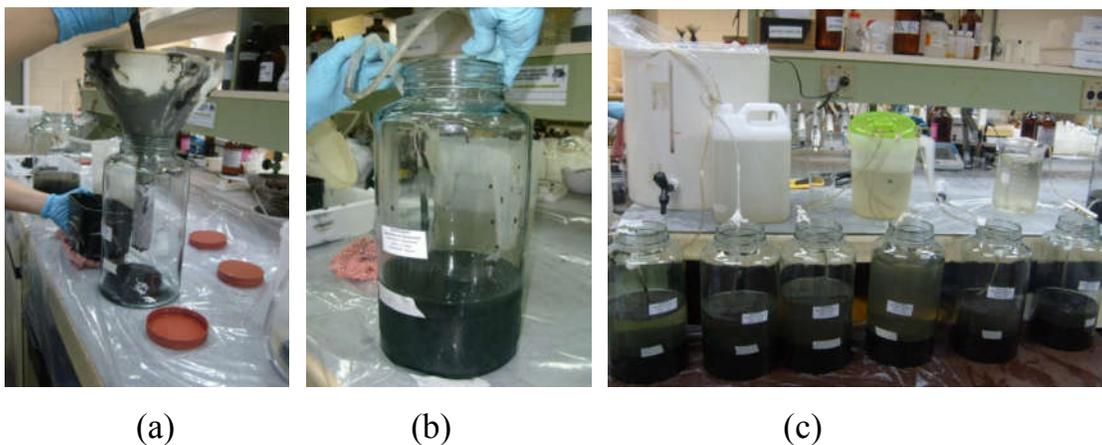


FIGURA 5.9 - Montagem dos microcosmos (a) adição da amostra de sedimento (b) adição lenta de 500 mL de água e (c) adição de 3,5 L de água com bomba de imersão.

Os microcosmos controle e tratamento foram mantidos em uma sala sob as mesmas condições experimentais, sendo que a temperatura ambiente foi monitorada e mantida em $21,5 \pm 1,5$ °C durante todo o experimento.

Dentre os 36 microcosmos montados, 18 foram utilizados como microcosmos controle, e os outros 18 como microcosmo tratamento, nestes foram colocados 2 sacos contendo bioissorvente (serragem) em cada frasco, e com auxílio de uma linha de nylon os sacos foram amarrados na extremidade superior do frasco (Figura 5.10). Os sacos contendo o bioissorvente só foram colocados nos microcosmos após a sedimentação do material particulado mais grosso, isto ocorreu após 12h, e estes ficaram cerca de 4 cm acima do sedimento superficial (FIGURA 5.10).

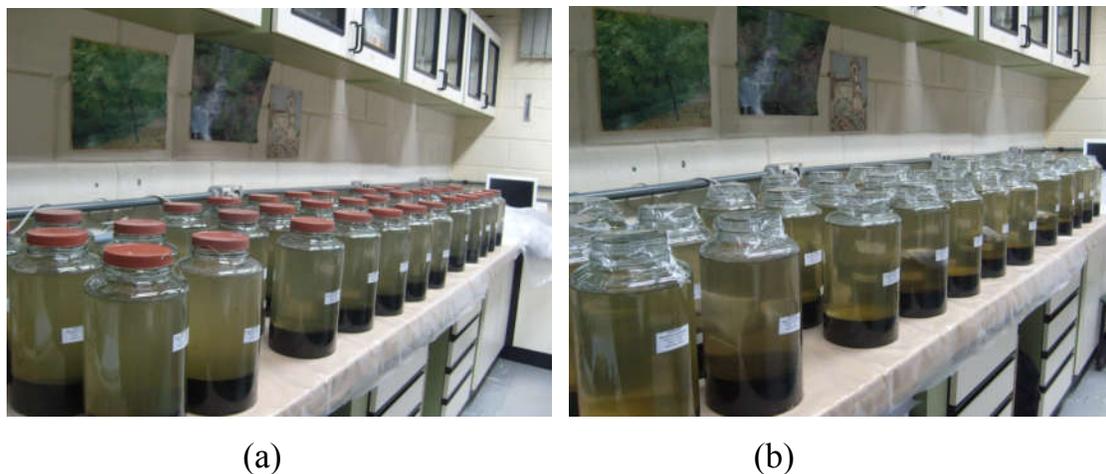


FIGURA 5.10 - Microcosmos montados (a) sem os sacos preenchidos com biossorvente e (b) microcosmos controle e tratamento após a imersão dos sacos.

Os experimentos foram conduzidos por até 159 dias, sendo que no decorrer desse período, seis tempos de incubação foram determinados, nos quais seis frascos eram desmontados (3 controle e 3 tratamento). Os períodos de incubação analisados foram $t = 0$; $t = 7$; $t = 21$; $t = 49$; $t = 113$ e $t = 159$ dias após o início do experimento.

Em cada período pré-determinado para desmontagem dos microcosmos, determinações físico-químicas, assim como análises químicas das amostras de sedimento, coluna de água, água intersticial e serragem foram realizadas. A desmontagem foi realizada com auxílio de uma bomba de imersão para retirada da coluna de água e de uma seringa para retirada da água de interface sedimento-coluna de água (FIGURA 5.11).



FIGURA 5.11 - Desmontagem dos microcosmos com auxílio de uma bomba de imersão e uma seringa plástica de 60 mL.

5.4.2 - Segundo experimento em microcosmos - conduzido com amostras do reservatório de Barra Bonita

O segundo experimento em microcosmo foi realizado visando responder alguns questionamentos que foram evidenciados após o término do primeiro experimento realizado em janeiro de 2013 (montado com amostras do reservatório de Ibirité). Os seguintes questionamentos surgiram:

I. A prévia adição de ferro na serragem poderia promover uma maior formação do biofilme contendo os oxi-hidróxidos de Fe(III), responsável pela adsorção de fósforo?

II. As bactérias oxidantes de Fe(II) realmente são fundamentais para o processo de adsorção do fósforo?

Assim, optou-se por conduzir experimentos estéreis e não estéreis, bem como na presença e ausência de ferro previamente adicionado à serragem, objetivando responder as perguntas acima citadas.

É importante mencionar que neste experimento não houve desmontagem de microcosmos controle e tratamento nos diferentes tempos de incubação. Apenas alguns microcosmos tratamento eram desmontados em tempos diversos visando verificar a remoção de fósforo da coluna de água bem como a taxa de adsorção de fósforo no biossorvente, e com esses dados foi determinado o período final do experimento e a consequente desmontagem dos microcosmos (controle e tratamento).

5.4.2.1 - Experimento não estéril

Foram montados 21 microcosmos não estéreis. A montagem desses microcosmos ocorreu da mesma maneira que para os microcosmos montados com amostras do reservatório de Ibirité, procedimento descrito no item 5.4.1.

O procedimento experimental desses microcosmos foi um pouco diferente do realizado para o primeiro experimento. Devido a viabilidade de montagem e as variáveis envolvidas (tratamento com e sem ferro) foi tomada a

decisão de desmontar somente 2 microcosmos tratamento em cada tempo de incubação. Este procedimento visava apenas verificar se estava havendo a adsorção em ambos os tratamentos, e com o resultado obtido decidir o tempo de incubação final para desmontagem de 9 microcosmos (3 controle, 3 tratamento com ferro e 3 tratamento sem ferro).

Vale ressaltar que caso o experimento fosse montado da mesma maneira que foi montado para as amostras do reservatório de Ibirité seria necessário montar um total de 81 frascos, o que era inviável quanto à quantidade de amostras ambientais que deveriam ser coletadas (seria necessário coletar 350 L de água e 90 kg de sedimento) bem como do espaço e tempo hábil para montagem do experimento em laboratório.

Os experimentos foram conduzidos por até 240 dias, sendo que no decorrer desse tempo foram determinados 7 tempos de incubação nos quais 2 microcosmos eram desmontados (um tratamento com ferro e outro tratamento sem ferro) e apenas ortofosfato na coluna de água e fósforo adsorvido na serragem eram determinados, sendo eles $t = 24$; $t = 42$; $t = 63$; $t = 81$; $t = 150$, $t = 201$ e $t = 240$ dias após o início do experimento.

Dos 21 frascos, três foram usados como controle (desmontados apenas no final do experimento - $t = 240$ dias), nove foram usados com microcosmo tratamento contendo saco com ferro previamente adicionado na serragem e nove microcosmos tratamento com sacos preenchidos com serragem sem ferro previamente adicionado.

Nos experimentos com prévia adição de ferro à serragem, foi feita uma adição de 10 mg Fe g^{-1} serragem (a partir de uma solução de sulfato ferroso), após adição a serragem foi seca e posteriormente colocada dentro dos sacos.

A desmontagem dos experimentos foi realizada com auxílio de uma bomba de imersão para retirada da coluna de água, e de uma seringa para retirada da água de interface sedimento-coluna de água. As determinações

físico-químicas, assim como análises químicas das amostras de sedimento, coluna de água, água intersticial e serragem foram realizadas.

5.4.2.2 - Experimento estéril

Foram montados 9 microcosmos estéreis. A montagem desses microcosmos ocorreu da mesma forma que descrito no item 5.4.1. Contudo, as amostras de sedimento, água e serragem tiveram que ser previamente esterilizadas.

Para isto, após adição de sedimento com auxílio de um funil, o frasco foi colocado em autoclave por 2h a 120 °C (FIGURA 5.12). Em seguida foi levado para uma capela de fluxo laminar onde a água foi adicionada, esta água havia sido previamente esterilizada em autoclave por 2h a 120 °C no dia da montagem do experimento (FIGURA 5.12).



(a)



(b)

FIGURA 5.12 - Montagem dos experimentos estéreis (a) autoclave para esterilização das amostras de água e sedimento e (b) capela de fluxo laminar.

Dentre os nove microcosmos estéreis montados, três eram considerados controle, três eram tratamento com a serragem que continha ferro e outros três frascos eram tratamento com a serragem *in natura* (sem prévia adição de ferro). Em cada microcosmo foi adicionado cerca de 1 kg de sedimento (altura de 5 cm) e 4 L de água (coluna de água de aproximadamente 25 cm) e nos tratamentos foram colocados dois sacos com bioissorvente em cada frasco.

O tempo determinado para o final do experimento foi estabelecido com base nos resultados obtidos no monitoramento do ortofosfato em coluna de água do experimento descrito no item 5.5.1.1.

No momento da desmontagem dos microcosmos foi utilizada a chama (bico de Bunsen) (FIGURA 5.13) para evitar ao máximo uma possível contaminação de microrganismos na coluna de água.



FIGURA 5.13 - Desmontagem dos experimentos estéril, uso da chama objetivando manter o ambiente mais estéril possível.

A desmontagem dos experimentos ocorreu após 247 dias e foi realizada com auxílio de uma bomba de imersão para retirada da coluna de água, e de uma seringa para retirada da água de interface sedimento-coluna de água. As determinações físico-químicas, assim como análises químicas das amostras de sedimento, coluna de água e água intersticial foram realizadas.

5.5 - Análises químicas

5.5.1 - Água

Foram analisadas amostras de coluna de água e água intersticial extraída conforme descrito no item 5.2.

5.5.1.1 - Determinação de ortofosfato

A quantificação de ortofosfato foi realizada por espectrofotometria molecular na região do visível usando um espectrofotômetro marca Femto (modelo 600), em cubeta de 10 cm de caminho óptico. Para esta quantificação as amostras de água foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose de porosidade 0,45 μm , pré-tratadas com 10 mL de HCl 10% (v/v) e 100 mL de água deionizada.

O método é baseado na reação do molibdato de amônio e do tartarato misto de antimônio e potássio com os íons ortofosfato presente na amostra, formando o ácido fosfomolibdico que é reduzido pelo ácido ascórbico formando um complexo azul proporcional a concentração de íons ortofosfato presente na amostra (APHA, 1992). Neste procedimento, foi adicionado 8 mL de reagente misto (mistura de molibdato de amônio, tartarato misto de antimônio e potássio e ácido ascórbico) em 42 mL de amostra. Após 10 minutos de reação foi realizada a leitura em $\lambda = 880 \text{ nm}$. O limite de quantificação obtido para este método foi de $2,4 \mu\text{g L}^{-1}$.

5.5.1.2 - Determinação de Fe(II)

A quantificação (método colorimétrico da ortofenantrolina) foi realizada por espectrofotometria molecular na região do visível usando um espectrofotômetro marca Femto (modelo 600), em cubeta de 10 cm de caminho óptico. Para esta quantificação as amostras de água foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose de porosidade 0,45 μm , pré-tratadas com 10 mL de HCl 10% (v/v) e 100 mL de água deionizada.

Este método tem como princípio a reação do indicador 1,10-ortofenantrolina com o íon ferroso presente nas amostras para formar uma coloração alaranjada proporcional à concentração de íons Fe^{2+} presente na amostra. Neste procedimento, foram adicionados 5 mL de solução tampão ácido acético/ acetato de amônio e 10 mL de ortofenantrolina $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em 25 mL de

amostra e avolumado para 50 mL. Após 5 minutos de reação foi realizada a leitura em $\lambda = 510$ nm (ABNT, 1997). O limite de quantificação obtido para este método foi de $0,02 \text{ mg L}^{-1}$.

5.5.1.3 - Determinação de sulfato

A quantificação de sulfato (método turbidimétrico) foi realizada por espectrofotometria molecular na região do visível usando um espectrofotômetro portátil da marca HACH (modelo DR 210). Para esta quantificação as amostras de água foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose de porosidade $0,45 \mu\text{m}$, pré-tratadas com 10 mL de HCl 10% (v/v) e 100 mL de água deionizada.

Este método tem como princípio a reação do bário com os íons sulfato presente na amostra, o que ocasiona a formação do precipitado insolúvel de sulfato de bário, a turbidez gerada pela formação deste é proporcional à concentração de sulfato presente na amostra. Para este procedimento foi utilizado 25 mL de amostra e um pacote de reagente sólido *Sulfaver4 Sulfate*. O reagente sólido é adicionado à amostra e após 5 minutos de reação é realizada a leitura em $\lambda = 450$ nm. O limite de quantificação obtido para este método foi de $8,8 \text{ mg L}^{-1}$.

5.5.1.4 - Determinação de carbono orgânico dissolvido (COD)

A determinação de carbono orgânico dissolvido foi realizada em um Analisador de Carbono Orgânico Total da marca Shimadzu, modelo TOC 5000A. O método é baseado na combustão catalítica da amostra a $680 \text{ }^\circ\text{C}$, onde o CO_2 formado é detectado em um analisador de infravermelho não dispersivo. O limite de detecção para o método foi de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Para esta quantificação as amostras de água foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose de porosidade $0,45 \mu\text{m}$, pré-

tratadas com 10 mL de HCl 10% (v/v) e 100 mL de água deionizada e preservadas em ácido fosfórico concentrado.

5.5.1.5 - Determinação de fósforo total

Para determinação de fósforo total foi adotada a metodologia da digestão com persulfato (APHA, 1992). Este método é baseado na digestão da amostra em meio ácido utilizando um oxidante forte, o qual tem como finalidade converter todas as formas de fósforo em ortofosfato. Depois de realizada a digestão foi feita a quantificação pelo método do ácido ascórbico descrito no item 5.5.1.1.

Para a determinação de P total foram adicionados 1mL de H_2SO_4 e 0,5 g de $K_2S_2O_8$ em 25 mL de amostra, esta foi digerida em autoclave por 30 min com pressão de 1 atm. Após digestão a amostra foi neutralizada com NaOH 6 mol L^{-1} e em seguida foi realizada a quantificação por meio do método colorimétrico. O limite de quantificação para o método foi de 3,5 $\mu g L^{-1}$.

5.5.1.6 - Determinação de nitrato, nitrito e amônio

A determinação das formas inorgânicas dissolvidas de nitrogênio foi realizada por meio da cromatografia iônica, que é uma técnica baseada na interação entre os íons de uma solução e uma substância sólida contendo grupos funcionais (fase estacionária), que podem fixar os íons como resultado de uma força eletrostática (APHA, 2005). As análises foram realizadas em um equipamento cromatógrafo de íons da marca Metrohm, modelo 881 Compact pro.

Para esta quantificação as amostras de água foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose de porosidade 0,45 μm , pré-tratadas com 10 mL de HCl 10% (v/v) e 100 mL de água deionizada. Os limites de quantificação obtidos para este método foram de 22,3 $\mu g N-NH_4^+ L^{-1}$, 10,1 $\mu g N-NO_3^- L^{-1}$ e 8,5 $\mu g N-NO_2^- L^{-1}$.

As análises dos ânions foram realizadas com uma coluna de troca aniônica Metrosep A Supp 7, sistema de injeção de loop (20 μL), supressor de condutividade e detector condutimétrico. Uma solução de carbonato de sódio de 4,0 mmol L^{-1} foi usada como eluente, e uma solução de ácido sulfúrico 100 mmol L^{-1} foi usada na supressão de ânions.

Para as análises de cátions foi utilizada uma coluna de troca catiônica Metrosep C4, sistema de injeção de loop (20 μL) e detector condutimétrico. O eluente usado foi uma solução de ácido nítrico e ácido dipicolínico, nas concentrações 1,0 mmol L^{-1} e 0,7 mmol L^{-1} , respectivamente.

5.5.1.7 - Determinação de metais

No início e fim dos experimentos, nas amostras da coluna de água e água intersticial foram determinados os metais dissolvidos Fe, Cu, Ni, Zn, Pb, e Cr. Para esta quantificação as amostras de água foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose de porosidade 0,45 μm , pré-tratadas com 10 mL de HCl 10% (v/v) e 100 mL de água deionizada, após filtração as amostras foram preservadas com HNO_3 concentrado até $\text{pH} < 2$.

A determinação foi realizada no Laboratório de Analítica Instrumental Aplicada, Departamento de Química da UFSCar. As análises dos metais foram realizadas em um espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) da marca Thermo Scientific, modelo iCAP 6000.

5.5.2 - Sedimento

5.5.2.1- Determinação do teor de umidade

Para esta determinação foi pesada uma massa de 5 g de sedimento úmido, este foi colocado para secar em estufa a 50 $^{\circ}\text{C}$ até que a massa

permanecesse constante, a diferença entre a massa inicial e final equivale ao valor do teor de umidade (YAMADA, 2010).

5.5.2.2 - Determinação da granulometria

Os experimentos para determinação da granulometria foram realizados de acordo com metodologia oficial, a qual é baseada na sedimentação e peneiramento do sedimento (ABNT 1982 – NBR 7181). Estes foram conduzidos no Laboratório dos Solos, Departamento de Engenharia Civil da UFSCar.

5.5.2.3 - Determinação de fósforo total

Para determinação de fósforo total foi adotada a metodologia descrita por ANDERSEN (1976), na qual todo o fósforo presente na amostra é convertido a ortofosfato. Este método é baseado na calcinação de aproximadamente 200 mg de sedimento seco com 500 mg de carbonato de cálcio em mufla a 550 °C por 1h. Após a calcinação, foram adicionados 25,0 mL de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ e aquecidos em chapa aquecedora a 100 °C por 15 min.

As análises de P total, determinado como ortofosfato, foram realizadas em um espectrofotômetro marca Femto, modelo 600, em cubeta de 10 cm de caminho óptico. A quantificação foi realizada de acordo com método do ácido ascórbico descrito no item 5.5.1.1. O limite de quantificação para o método foi de 4,1 mg kg⁻¹.

5.5.2.4 - Determinação de C, N e S

A análise para determinar a composição elementar (C, N e S) é baseada na combustão da amostra de sedimento seco a 1000 °C. Os gases formados (CO₂, N₂ e SO₂) são separados por uma coluna cromatográfica e determinados em um detector de condutividade térmica. As amostras foram

analisadas na Central Analítica do Departamento de Química da UFSCar, para isto foi utilizado um analisador elementar da marca Fisions, modelo EA1108.

5.5.2.5 - Determinação de metais potencialmente biodisponíveis

Em todas as amostras de sedimento nos diferentes tempos de incubação dos microcosmos foram determinados os metais Fe, Cu, Ni, Zn, Pb, e Cr. Para a determinação desses metais foi adotada a metodologia da digestão ácida com peróxido de hidrogênio, método 3050 B (USEPA, 1996). Este método é baseado na digestão de 2 g de sedimento seco com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio à temperatura de 90°C. As análises dos metais foram realizadas em um espectômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) da marca Thermo Scientific, modelo iCAP 6000.

A digestão das amostras foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (LBGqA)/NEDIA do Departamento de Química da UFSCar. Já a quantificação foi realizada em parceria com o Grupo de Análise Instrumental aplicada (GAIA) do Departamento de Química.

5.5.3 - Caracterização do biossorvente

Vários fatores podem determinar a capacidade de adsorção de um adsorvente, dentre eles a textura e a composição química. Desta forma, a caracterização do adsorvente é importante. A serragem foi caracterizada usando as técnicas de fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e adsorção de nitrogênio. Também foi determinada a concentração de fósforo e metais oriundos da serragem *in natura*.

5.5.3.1 - Fluorencência de raios-X

Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar. Foram utilizadas amostras de serragem antes e após a adsorção de

fósforo, esta foi realizada em um Espectrômetro de Fluorescência de raios-X, marca Shimadzu, modelo EDX-720/800HS.

5.5.3.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar. Foram utilizadas amostras de serragem antes e após a adsorção de fósforo, esta análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura de alta definição da marca FEI, modelo Inspect S50, equipado com os detectores ETD (detector de elétrons secundários para operação em alto vácuo) e BSED (detector de elétrons retroespalhados). O MEV utilizado era equipado com sistema de microanálise por espectrometria de raios-X (EDS) da marca EDAX modelo ApolloX.

5.5.3.3 - Adsorção de N₂ - Determinação da área superficial

Aproximadamente 300 mg da amostra foram pré-tratadas a 120 °C por 4h e posteriormente a adsorção/dessorção de nitrogênio a -196 °C foi realizada em equipamento Quantachrome Autosorb-1 MP.

Á área superficial foi calculada pela equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET). Esta análise foi realizada no Laboratório de Catálise e Síntese Orgânica da Fundação Universidade Federal do ABC (UFABC).

5.5.3.4 - Determinação de fósforo total

Foi realizada uma adaptação da metodologia da digestão com persulfato (APHA, 1992), usada na determinação de P total em água. Para isto foram realizados testes de adição e recuperação a fim de verificar se o método poderia ser usado de modo satisfatório (APÊNDICE I). Este método é baseado na digestão da amostra em meio ácido utilizando um oxidante forte, o qual tem como finalidade converter todas as formas de fósforo em ortofosfato. Depois de

realizada a digestão foi feita a quantificação pelo método do ácido ascórbico descrito no 5.5.1.1.

Para a determinação de P total, determinado como ortofosfato, foram pesados cerca de 1,0 g de serragem seca e adicionados 25,0 mL de água Mili-Q, em seguida foram adicionados 1 mL de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} e 0,5 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, esta foi digerida em autoclave por 30 min com pressão de 1 atm. Após digestão, a amostra foi filtrada em papel filtro e posteriormente neutralizada com NaOH 6 mol L^{-1} , e em seguida foi realizada a quantificação por meio do método colorimétrico. O limite de quantificação para o método foi de 4,4 $\mu\text{g g}^{-1}$.

5.5.3.5 - Determinação de metais potencialmente biodisponíveis

Em todas as amostras de serragem dos diferentes tempos de incubação foram determinados os metais Fe, Cu, Ni, Zn, Pb, e Cr. Para determinação desses metais foi adotada a metodologia da digestão ácida com peróxido de hidrogênio, método 3050 B (USEPA, 1996). Este método é baseado na digestão de 1 g de serragem com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio a temperatura de 90°C. As análises dos metais foram realizadas em um espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) da marca Thermo Scientific, modelo iCAP 6000.

A digestão das amostras foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (LBGqA)/NEDIA do Departamento de Química da UFSCar. Já a quantificação foi realizada em parceria com o Grupo de Análise Instrumental aplicada (GAIA) do Departamento de Química.

5.5.4 - Descarte de resíduos

Todos os resíduos gerados nos procedimentos experimentais descritos acima foram coletados e armazenados separadamente, posteriormente, foram encaminhados para tratamento na Unidade de Gerenciamento de Resíduos da Universidade Federal de São Carlos.

5.6 - Parâmetros de controle de qualidade analítica

Todos os reagentes utilizados no preparo das amostras possuíam alto grau de pureza. A descontaminação das vidrarias/material utilizado foi realizada de acordo com o analito de interesse

Com exceção da vidraria utilizada na determinação de metais, as demais foram descontaminadas por meio da imersão em solução de detergente neutro 2% (Extran[®], Merck) por 24 horas. Após este período foi enxaguada em água corrente e água deionizada (Mili-Q[®], Milipore) e em seguida colocadas em um banho de HCl 20% (v/v) por 24 horas. Por fim a vidraria era enxaguada novamente com água deionizada e deixada secar.

Para as determinações de metais, todo o material utilizado foi colocado em banho de detergente neutro 2% (Extran[®], Merck) por um período de 24 horas, em seguida foi enxaguado várias vezes em água corrente, água deionizada (Mili-Q[®], Milipore) e por fim imerso em um banho de HNO₃ 20% (v/v) por 24 horas. Após este período a vidraria foi novamente enxaguada com água deionizada e imersa em um banho ácido, composto por uma mistura de água deionizada, HCl e HNO₃, na proporção 9:1:2 (v/v) por 24 horas. Para concluir o processo de descontaminação toda a vidraria era retirada do banho e enxaguada diversas vezes com água deionizada e seca.

Na avaliação do procedimento para determinação de metais foi usado um material fornecido pelo Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LABMAN) do Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. A amostra SED 001 consiste em um sedimento que fez parte de um exercício interlaboratorial com amostras regionais e mundiais. Os valores obtidos nessas análises estavam dentro da margem de erro do material usado e os resultados foram satisfatórios e estão descritos no APÊNDICE II.

Em todas as análises foram gerados brancos, as amostras foram determinadas em triplicatas visando verificar a reprodutibilidade da mesma.

Ainda foi determinado o limite de quantificação e o limite de detecção (Ribani et al., 2004).

5.7 - Análises estatísticas

Todos os experimentos em microcosmos foram realizados em triplicata, logo os resultados obtidos nas análises foram apresentados na forma de média e desvio padrão. As análises estatísticas foram realizadas a fim de verificar as possíveis alterações que o tratamento com o biossorvente poderia promover nos analitos estudados, e ainda avaliar a influência do tempo de incubação sobre os mesmos.

A análise de variância, ANOVA de um fator e de dois fatores foi utilizada para verificar se existe alguma alteração significativa entre os valores determinados nos microcosmos controle e tratamento bem como se o tempo de incubação interfere nesses valores.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 - Determinação das variáveis físico-químicas na água

Durante a coleta foram determinadas *in situ* algumas variáveis físico-químicas nas amostras de água de interface sedimento-coluna de água. Seguem os valores na TABELA 6.1.

TABELA 6.1 – Variáveis medidas na água de interface sedimento-coluna de água amostrada nos reservatórios de Ibirité e de Barra Bonita

Variáveis / Reservatório	Ibirité	Barra Bonita
Profundidade (m)*	8	21
pH**	7,9	6,5
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)*	338	291
Turbidez (NTU)*	14,5	39
OD (mg L^{-1})*	0,15	0,14
T ($^{\circ}\text{C}$)*	22,5	27
Salinidade (sal)*	0,18	0,14
E_{H} (mV)**	-140	-185
STD* (mg L^{-1})	0,24	0,19
Transparência de Secchi (m)	0,9	0,9

E_{H} - potencial redox; OD - oxigênio dissolvido; STD - sólidos totais dissolvidos

* – medidas realizadas em campo com auxílio da sonda multiparamétrica

** – medidas realizadas conforme descrito no item 5.3

Observando a TABELA 6.1 foi possível constatar que os dois sítios de estudos possuem algumas características distintas, sendo que a profundidade do reservatório de Ibirité é muito menor (8 m) e este apresentou um valor de pH levemente alcalino (pH = 7,9). Em ambos os sítios de coleta a água de interface sedimento-coluna de água apresentou características redutoras (valores de potencial redox negativo).

Os baixos valores de oxigênio dissolvido bem como os altos valores de condutividade elétrica evidenciam o aporte de esgoto sanitário em ambos os reservatórios. No reservatório de Ibirité o valor da condutividade elétrica foi maior do que em Barra Bonita, denotando uma maior contribuição de lançamento de esgotos sanitários, como já foi reportado por YAMADA (2010).

A turbidez do reservatório de Barra Bonita é maior do que a do reservatório de Ibirité, resultado esperado, pois no momento da coleta havia uma película verde (cianobactérias) presente em grande parte da superfície aquática denotando o estado trófico da represa. Este grave problema ambiental já foi reportado pela CETESB (CETESB, 2014).

Os maiores valores de sólidos totais dissolvidos e salinidade para o reservatório de Ibirité também corroboram com os dados de alta condutividade elétrica evidenciando a presença de esgoto sanitário sem prévio tratamento.

6.2 - Determinação das variáveis físico-químicas e caracterização do sedimento

Os valores de pH e potencial redox foram determinados em campo. A análise granulométrica, o teor de umidade e a caracterização elementar foram determinados em laboratório (TABELA 6.2).

TABELA 6.2 - Variáveis medidas nos sedimentos amostrados nos Reservatórios de Ibirité e de Barra Bonita.

Variáveis / Reservatório	Ibirité	Barra Bonita
pH*	6,8	6,5
Potencial redox - E _H (mV)*	-158	-160
Análise granulométrica**	63 % argila, 23 % areia e 14% silte	66 % argila, 17% areia e 17 % silte
Teor de umidade (%)	97	78
C, N e S (% m/m)***	3,2; 0,2; 0,7	3,9; 0,3; 0,2

* - medidas realizadas conforme descrito no item 5.3

** - medidas realizadas conforme descrito no item 5.5.2.2

*** - medidas realizadas conforme descrito no item 5.5.2.4

Os valores de pH estão bem próximo da neutralidade para os dois pontos de amostragem, bem como os valores de potencial redox evidenciam as características redutoras dos sedimentos em ambos os sítios de estudo. A composição majoritária dos sedimentos nos dois reservatórios é de frações granulométricas mais finas, argila e areia fina.

O teor de umidade para as amostras de sedimento do reservatório de Ibirité e de Barra Bonita foi de 97 e 78%, respectivamente. Estes valores de umidade são consistentes com o fato de esses sedimentos possuírem granulometria mais fina, apresentando assim alta capacidade de retenção de água.

A composição de carbono, nitrogênio e enxofre é semelhante em ambos os sítios, sendo que o reservatório de Ibirité apresenta sedimentos com uma maior porcentagem de enxofre, característica evidenciada no momento da coleta pelo característico odor do sedimento coletado no local.

6.3 - Caracterização do bioissorvente - serragem

A área superficial relativa foi obtida por meio da técnica de fississorção de nitrogênio com isoterma de BET, a composição química foi obtida por fluorescência de raios-X e a morfologia das partículas foi identificada por microscopia eletrônica de varredura.

6.3.1 - Análise de fisissorção - Determinação da área superficial

A granulometria do adsorvente estudado era muito fina e desta forma não foi possível calcular a área superficial pelo método de BET, considerando o limite da técnica, a área superficial do adsorvente pode ser expressa como sendo inferior a $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

6.3.2 - Fluorescência de raios-X

Foi realizada a análise por fluorescência de raios-X para determinação química do adsorvente orgânico antes e após o período de incubação.

6.3.2.1 - Experimento realizado com amostras do reservatório de Ibirité

A composição química do biossorvente foi determinada para o início (t=0 dia) e para o final do experimento (t=159 dias). A TABELA 6.3 mostra os principais elementos químicos determinados na serragem.

TABELA 6.3 - Composição química do biossorvente usado no experimento de Ibirité, obtida por meio da fluorescência de raios-X.

Elemento / tempo incubação	t = 0 dia (% m/m)	t = 159 dias (% m/m)
Cl	36,53	20,80
Ca	26,49	48,15
Na	11,05	7,43
Fe	7,81	13,74
Al	4,52	2,55
Si	4,34	2,15
K	4,18	0,53
S	1,50	4,46
P	-	0,19

- não determinável.

Observando os resultados mostrados na TABELA 6.3 é possível verificar que há uma mudança na composição da serragem em relação aos

elementos químicos determinados durante o período de incubação do biossorvente.

Os principais constituintes da serragem foram os elementos cloro, cálcio, sódio e ferro. As concentrações (%) dos elementos químicos cloro, sódio, alumínio, silício e potássio diminuíram no biossorvente após 159 dias imerso na coluna de água. No entanto, para os demais elementos, resultado contrário foi observado, merecendo destaque o aumento na composição de Fe, pois este elemento é fundamental na formação dos oxi-hidróxidos de Fe(III) que auxiliam na formação do biofilme responsável pela adsorção de fósforo.

Vale destacar que não foi detectada a presença de fósforo na serragem no tempo zero, contudo após 159 dias de imersão do adsorvente foram determinado 0,19 % (m/m) de fósforo na serragem, denotando assim a adsorção de fósforo.

6.3.2.2 - Experimento realizado com amostras do reservatório de Barra Bonita

Os resultados foram divididos para experimentos estéreis e não estéreis.

6.3.2.2.1 - Experimento não estéril

A composição química do biossorvente foi determinada para o início (t=0 dia) e final do experimento (t = 240 dias), com e sem a prévia adição de ferro na serragem.

Observando os resultados mostrados na TABELA 6.4 foi possível verificar que a composição da serragem em relação aos elementos químicos determinados mudou durante o período de incubação do biossorvente, e com a prévia adição de ferro a serragem. Os principais constituintes da serragem *in natura* foram os elementos cloro, cálcio, ferro e potássio.

TABELA 6.4 - Composição química do bioissorvente usado no experimento de Barra Bonita não estéril, obtida por meio da fluorescência de raios-X.

Elemento / tempo incubação	t = 0 dia (% m/m)	t = 240 dias	t = 240 dias
		com Fe (% m/m)	sem Fe (% m/m)
Cl	39,80	20,00	30,24
Ca	16,86	8,68	31,01
Fe	10,94	49,41	11,35
K	10,37	0,51	1,29
Al	5,15	3,09	3,50
Si	3,73	3,06	2,36
S	1,21	9,94	6,40
P	-	0,40	0,96

- não determinável.

No experimento com prévia adição de ferro à serragem, a concentração (% m/m) dos elementos químicos Cl, Ca, K, Al e Si diminuiu após 240 dias de imersão do saco na coluna de água. Contudo para os demais elementos comportamento contrário foi observado, conforme esperado uma maior porcentagem de Fe foi encontrada neste adsorvente, a prévia adição de Fe na serragem visava favorecer a formação de oxi-hidróxidos de Fe(III) que auxiliam na formação do biofilme responsável pela adsorção de fósforo. Após o período de imersão foi determinado uma composição de 0,40 % de P na serragem.

No experimento que o adsorvente não continha ferro previamente adicionado, a composição majoritária é dos elementos químicos cloro, cálcio, ferro e sódio. A concentração (% m/m) dos elementos cloro, potássio, alumínio e silício, diminuiu após 240 de imersão do saco preenchido com serragem. Após

o período de imersão foi determinado uma composição de 0,96 % de P na serragem.

Ao analisar os valores de fósforo (% m/m) em ambos os tratamentos (serragem com e sem ferro) após o período de imersão do bioissorvente na coluna de água foi possível inferir que a prévia adição de ferro na serragem objetivando favorecer a formação de oxi-hidróxidos de Fe(III) não foi efetiva. Desta forma não favoreceu uma maior formação do biofilme, que seria responsável pela adsorção do fósforo. Isto indica que possivelmente a principal forma de adsorção de fósforo na serragem pode não ocorrer via processo de formação do biofilme de oxi-hidróxidos de Fe(III), outros processos, dentre eles a adsorção em sítios ativos presentes na estrutura da serragem devem ocorrer em paralelo à formação do biofilme.

6.3.2.2.2 - Experimento estéril

A composição química do bioissorvente foi determinada para o início (t=0 dia) e fim do experimento (t = 247 dias) com e sem a prévia adição de ferro na serragem. A TABELA 6.5 mostra os principais elementos determinados no bioissorvente.

Observando os resultados foi possível verificar que a composição da serragem em relação aos elementos químicos determinados mudou durante o período de incubação do bioissorvente, e ainda mudou quando o ferro foi adicionado na serragem. Os principais constituintes da serragem *in natura* foram os elementos cloro, cálcio, potássio e ferro.

No experimento que continha ferro adicionado na serragem as concentrações dos elementos químicos (%) cloro, potássio, cálcio, alumínio, silício, titânio e cobalto diminuíram após 247 dias de imersão do saco na coluna de água. Contudo, para os demais elementos determinados, um comportamento contrário foi observado. Após o período de imersão foi determinado uma composição de 0,42 % de P na serragem.

TABELA 6.5 - Composição química do bioissorvente usado no experimento de Barra Bonita estéril, obtida por meio da fluorescência de raios-X.

Elemento / tempo incubação	t = 0 dia (% m/m)	t = 247 dias	t = 247 dias
		com Fe (% m/m)	sem Fe (% m/m)
Cl	44,27	15,11	18,75
Ca	20,01	18,04	17,94
K	12,48	0,64	0,72
Fe	7,84	39,96	39,53
Al	4,76	3,15	3,41
Si	3,83	2,97	3,32
S	1,50	3,53	3,18
P	0,38	0,42	0,58

No experimento cujo adsorvente não continha ferro previamente adicionado, a composição majoritária foi dos elementos químicos cloro, cálcio e ferro. A composição (%) dos elementos cloro, cálcio, potássio, alumínio e silício diminui após 247 dias de imersão do bioissorvente. Após o período de imersão foi determinado uma composição de 0,58 % de fósforo.

Ao analisar os valores de fósforo (% m/m) em ambos os tratamentos estéreis (serragem com ferro e serragem sem ferro) após o período de imersão dos sacos na coluna de água foi possível inferir que a prévia adição de ferro na serragem objetivando favorecer a maior formação de oxi-hidróxidos de Fe(III) não foi efetiva, uma vez que não promoveu uma maior adsorção de fósforo. Outros processos, dentre eles a adsorção em sítios ativos presentes na estrutura da serragem devem ocorrer juntamente com a formação do biofilme.

6.3.3 - Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raios - X (MEV-EDX) foi realizada nas amostras de serragem no tempo inicial e após término dos experimentos.

6.3.3.1 - Biossorvente utilizado no experimento de Ibirité

Na FIGURA 6.1 são apresentadas as micrografias de amostra de serragem no início ($t = 0$ dia) e fim ($t = 159$ dias) do experimento.

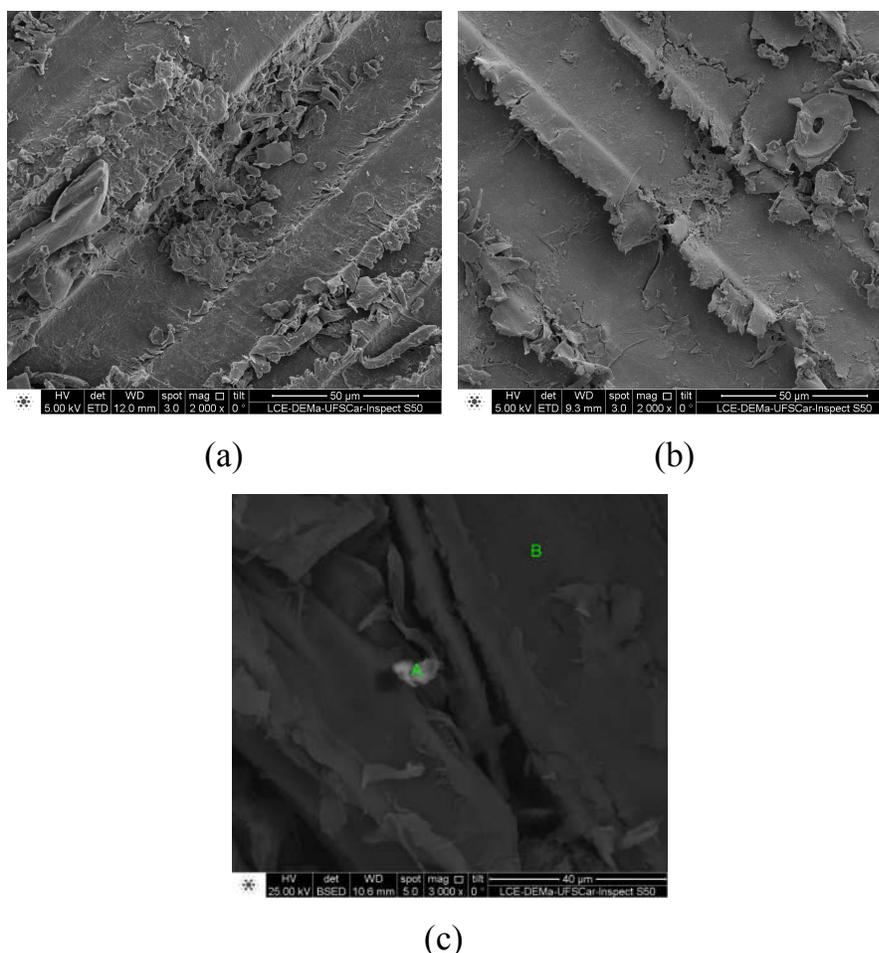


FIGURA 6.1 - Micrografias da amostra de serragem utilizada como biossorvente nos microcosmos (a) biossorvente *in natura*; (b) $t = 159$ dias e (c) $t = 159$ dias, imagem obtida por elétrons retroespalhados.

Foi possível verificar a morfologia da serragem, composta majoritariamente pelos elementos químicos carbono e oxigênio (aproximadamente 98% m/m – FIGURA 6.2).

A imagem (b) da FIGURA 6.1 apresenta a serragem após o tempo de incubação do experimento, neste caso após 159 dias de adsorção de fósforo, a partir desta imagem não foi possível inferir a formação de algum óxido de ferro que seria responsável pela adsorção de fósforo. A heterogeneidade da amostra pode ser um fator responsável por este comportamento, uma vez que cada saco continha 10g de bioissorvente, e desta quantia foi retirado apenas cerca de 0,5 g e desta massa apenas uma pequena quantidade foi utilizada para fazer a análise.

Quando se usou o detector BSED (*Back scattered electron detector*) (FIGURA 6.1 - c), foi possível verificar que há duas regiões distintas na imagem de micrografia. O formato da região mais clara é um indicativo da presença de óxidos de ferro na composição da serragem analisada, a fim de verificar a presença de diferentes elementos, principalmente ferro e fósforo, foi realizado um espectro de energia dispersiva dessa amostra.

A FIGURA 6.2 apresenta o espectro de energia dispersiva referente à serragem apresentada na Figura 6.1 (c).

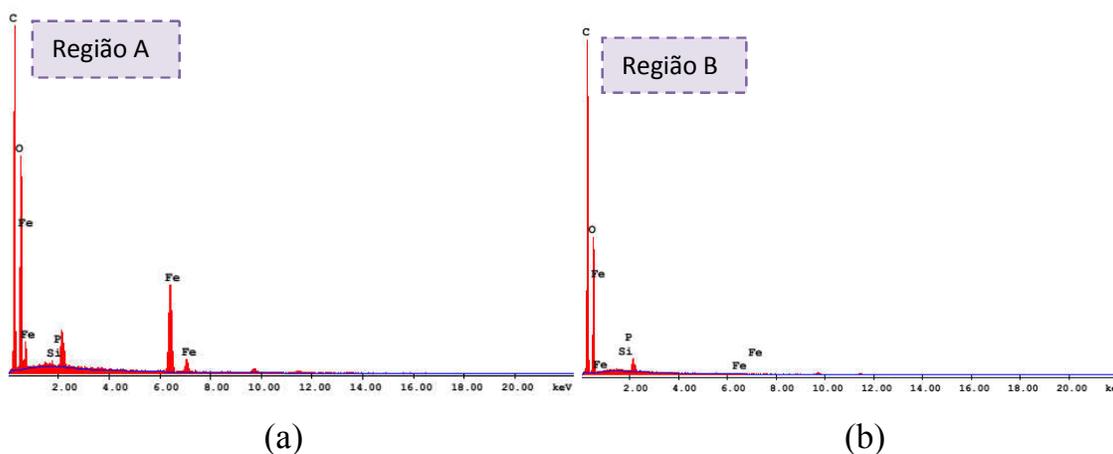


FIGURA 6.2 - Espectro de energia dispersiva da amostra de serragem após 159 dias de incubação na (a) região A e (b) região B.

A presença de óxido de ferro na região denominada A foi confirmada pelo espectro de energia dispersiva (Fe - 1,48% e O - 47,78 % m/m); foi possível também verificar a presença majoritária de carbono como de fato esperado (C- 50,56 % m/m). O fato interessante é que o elemento químico fósforo não foi confirmado na presença de ferro como suposto inicialmente (formação de óxidos de ferro para facilitar a adsorção de fósforo) (P - 0,06% m/m, valor desprezível).

A adsorção de fósforo na serragem pode não ocorrer majoritariamente pelo mecanismo de formação do biofilme como suposto inicialmente, fato esse já evidenciado na caracterização por fluorescência de raios-X, conforme descrito no item 6.3.2.1. Já na região B, não há presença dos elementos químicos ferro ou fósforo, e a composição elementar majoritária foi de carbono e oxigênio (56,71% e 43,22% m/m, respectivamente).

6.3.3.2 - Biossorvente utilizado no experimento de Barra Bonita – não estéril

Na FIGURA 6.3 são apresentadas as micrografias de amostra de serragem no início ($t = 0$ dia) e final ($t = 240$ dias) do experimento.

A FIGURA 6.3 (b) e (c) são micrografias da serragem sem e com prévia adição de ferro, respectivamente, após o tempo de incubação do experimento. A partir desta imagem não foi possível inferir a formação de óxi-hidróxidos de ferro que seria responsável pela adsorção de fósforo.

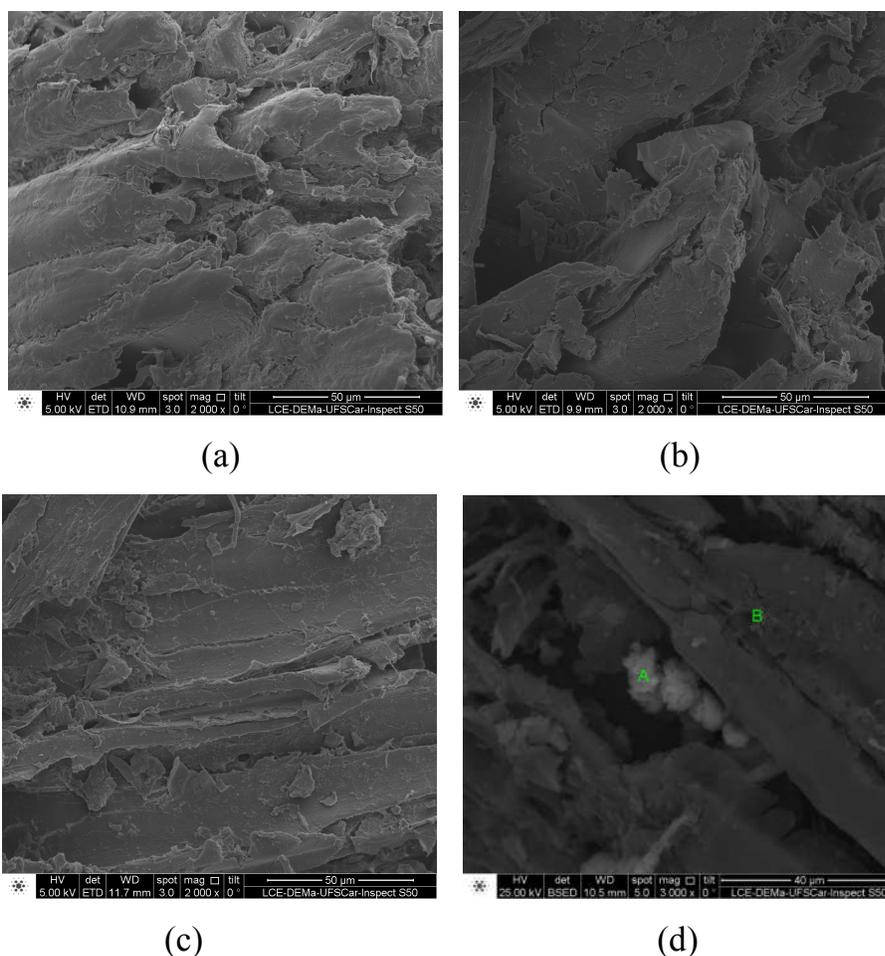


FIGURA 6.3 - Micrografias da amostra de serragem utilizada como bioissorvente nos microcosmos (a) bioissorvente *in natura*; (b) $t = 240$ dias sem ferro; (c) $t = 240$ dias com ferro e (d) $t = 240$ dias com ferro, imagem obtida por elétrons retroespalhados.

Quando se usou o detector BSED (FIGURA 6.3 - d), foi possível verificar que há duas regiões distintas nas imagens de micrografias, o formato da região mais clara é um indicativo da presença de óxidos na composição da serragem analisada, a fim de verificar a presença de diferentes elementos, principalmente ferro e fósforo foi realizado um espectro de energia dispersiva dessa amostra.

A FIGURA 6.4 apresenta o espectro de energia dispersiva referente a serragem apresentada na FIGURA 6.3 (d).

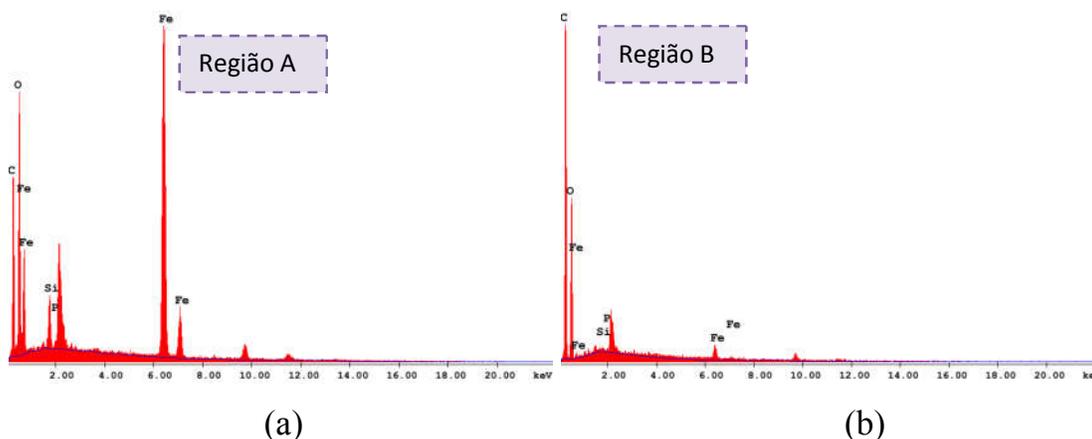


FIGURA 6.4 - Espectro de energia dispersiva da amostra de serragem após 240 dias de incubação na (a) região A e (b) região B.

A presença de óxido de ferro na região denominada A é confirmada pelo espectro de energia dispersiva (Fe - 6,38% e O - 51,91 % m/m), ainda é possível verificar a presença de carbono como esperado de fato (C- 39,11 % m/m). Neste caso o elemento químico fósforo foi confirmado na presença de ferro (P - 0,38% m/m).

Já na região B, os elementos químicos ferro e fósforo (Fe - 0,26% e P - 0,09%) estão presentes em menor proporção, e a composição elementar majoritária é de carbono e oxigênio (54,96% e 44,57%, respectivamente). Com base nos resultados supõe-se que a adsorção de fósforo na serragem pode ocorrer por vários processos, dentre eles a formação do biofilme e a adsorção em sítios ativos presentes na estrutura da serragem.

6.3.3.3 - Biossorbente utilizado no experimento de Barra Bonita - estéril

Na FIGURA 6.5 são apresentadas as micrografias de amostra de serragem no início ($t = 0$ dia) e fim ($t = 247$ dias) do experimento.

Observando a FIGURA 6.5 (a), (b) e (c) é possível verificar a morfologia da serragem *in natura*, sem prévia adição de ferro e com ferro, respectivamente.

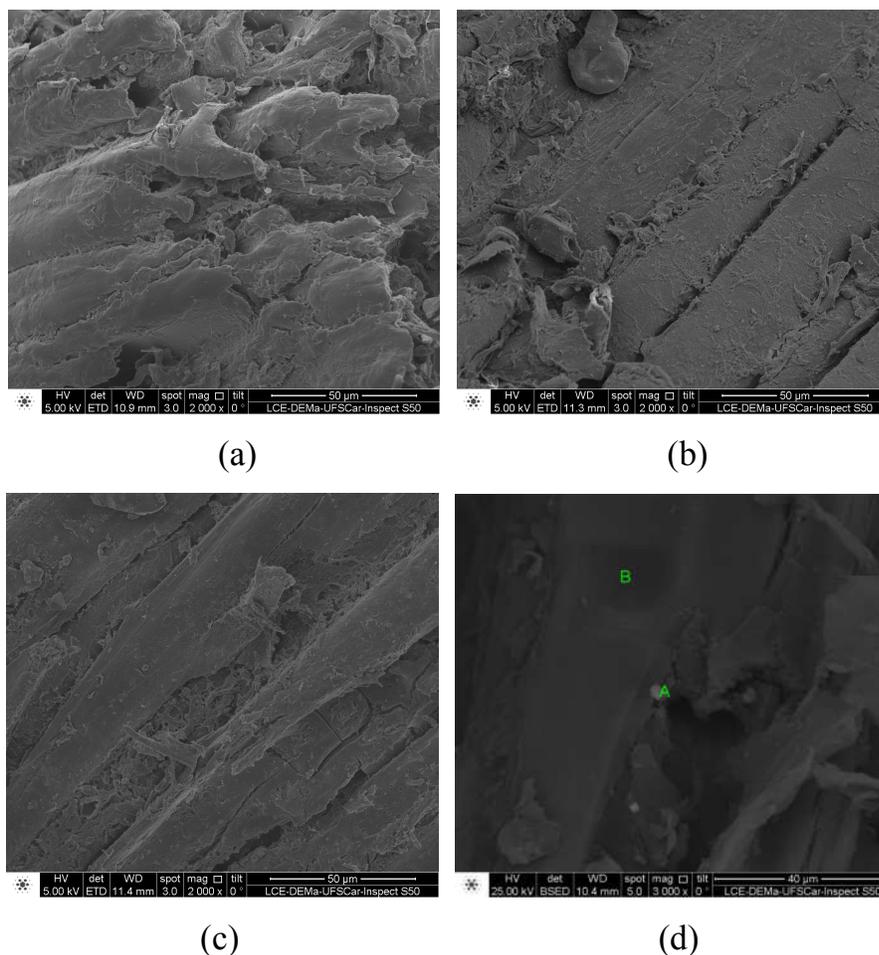


FIGURA 6.5 - Micrografias da amostra de serragem utilizada como bioissorvente nos microcosmos (a) bioissorvente *in natura*; (b) $t = 247$ dias sem ferro; (c) $t = 247$ dias com ferro e (d) $t = 247$ dias com ferro, imagem obtida por elétrons retroespalhados.

Já a imagem (b) e (c) da figura antes citada apresenta a serragem após o tempo de incubação do experimento, neste caso após 247 dias de adsorção de fósforo sem e com prévia adição de ferro, respectivamente. A partir desta imagem não foi possível inferir a formação de óxi-hidróxidos de ferro,

conforme já descrito a heterogeneidade da amostra pode dificultar essa visualização.

A partir da FIGURA 6.5 (d), onde se usou o detector BSED, é possível verificar que há duas regiões distintas nas imagens de micrografias, sendo que o formato da região mais clara é indicativo da presença de óxidos na composição da serragem analisada, a fim de verificar a presença de diferentes elementos, principalmente ferro e fósforo, foi realizado um espectro de energia dispersiva dessa amostra.

A FIGURA 6.6 apresenta o espectro de energia dispersiva referente a serragem apresentada na Figura 6.5 (d).

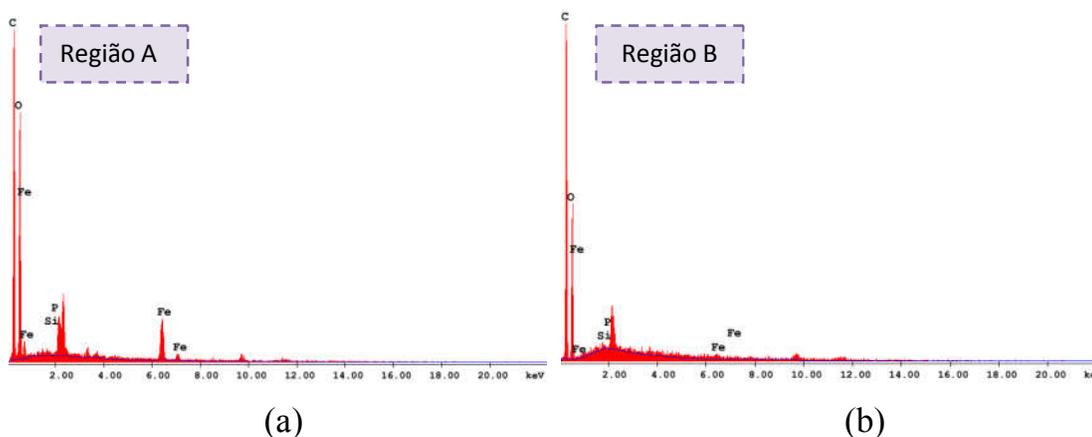


FIGURA 6.6 - Espectro de energia dispersiva da amostra de serragem após 247 dias de incubação na (a) região A e (b) região B.

A serragem é composta majoritariamente pelos elementos químicos carbono e oxigênio, como de fato esperado (C- 47,92 % m/m e O - 51,19 % m/m). A presença de óxido de ferro na região denominada de A é confirmada pelo espectro de energia dispersiva, porém em quantidade muito menor do que nas demais serragens já mencionadas acima (Fe - 0,67% e O - 51,19 %). O elemento químico fósforo foi confirmado na presença de ferro (P - 0,10% m/m). Já na região B, não há presença significativa dos elementos químicos ferro ou

fósforo (Fe - 0,08% e P - 0,03%, respectivamente), e a composição elementar majoritária é de carbono e oxigênio (55,40% e 44,40%, respectivamente).

As evidências mostram que uma prévia adição de ferro à serragem no experimento estéril pode ajudar na adsorção de fósforo, contudo pode não ser a principal via de adsorção do fósforo, como anteriormente mencionado.

6.4 - Experimentos em microcosmos

Para o melhor entendimento dos resultados, estes foram apresentados em duas sessões diferentes, sendo uma referente ao microcosmo montado com amostras do reservatório de Ibirité e outra referente aos experimentos que foram realizados com amostras do reservatório de Barra Bonita.

6.4.1 - Experimento realizado com amostras do reservatório de Ibirité

6.4.1.1 – Variáveis físico-químicas

Durante todos os tempos de incubação o pH e o potencial redox foram medidos em todas as matrizes (sedimento, água intersticial e coluna de água), assim como o oxigênio dissolvido (OD) e a turbidez foram medidos apenas na coluna de água.

Na FIGURA 6.7 estão ilustrados os valores medidos para turbidez e OD.

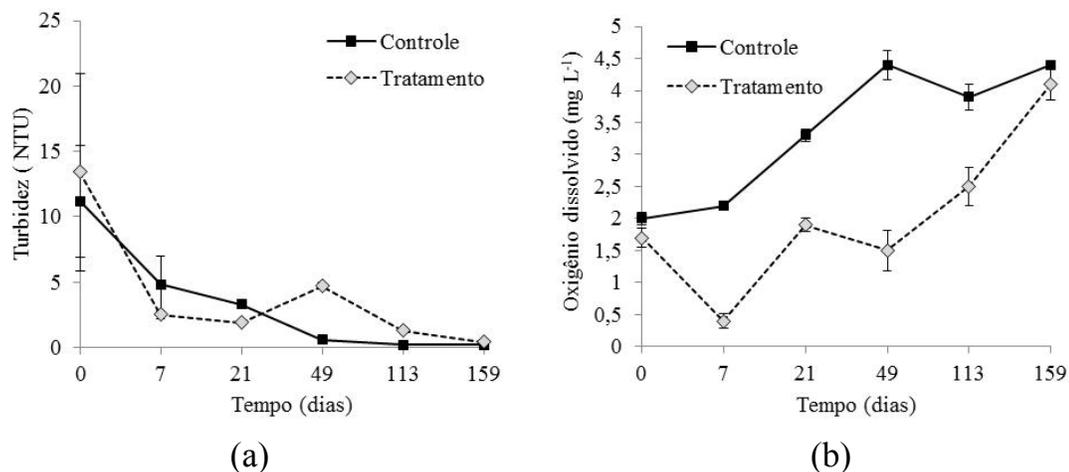


FIGURA 6.7 - Valores determinados na coluna de água (a) turbidez e (b) oxigênio dissolvido.

Os resultados obtidos mostram que a turbidez diminuiu à medida que ocorreu a sedimentação do particulado presente na coluna de água, resultado esperado para este parâmetro nos microcosmos controle e tratamento.

O aumento da turbidez no microcosmo tratamento em 49 dias foi significativamente ($p < 0,05$) maior do que no controle, e isto ocorreu devido a visível formação de um biofilme suspenso por toda a coluna de água. Apenas o fator tempo promoveu diferenças significativas ($p < 0,05$) na turbidez entre os microcosmos controle e tratamento.

Em relação ao oxigênio dissolvido há diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os microcosmos no período entre 7 e 113 dias, isto ocorre devido a oxidação da matéria orgânica que consome o oxigênio disponível nos microcosmos tratamento.

De forma geral, no período de incubação a concentração de OD aumentou nos microcosmos controle e tratamento, porém no tratamento houve a diminuição no início (sete dias) decorrente da oxidação da matéria orgânica colocada neste microcosmo (biossorvente). A concentração de oxigênio dissolvido sempre foi menor nos microcosmos tratamento devido ao consumo de OD pela constante oxidação da matéria orgânica. Este parâmetro foi

significativamente ($p < 0,05$) influenciado pelos dois fatores estudados, tempo de incubação e tratamento proposto com bioissorvente.

No decorrer do experimento foi possível verificar que os sedimentos superficiais dos microcosmos controle, ou seja, aqueles que não continham o bioissorvente, apresentaram uma fina camada de coloração amarelada-marrom, resultado da oxidação do sedimento e da presença de oxi-hidróxidos de Fe(III) (TABELA 6.6).

Esse comportamento não foi observado nos microcosmos tratamento principalmente devido à oxidação da matéria orgânica (bioissorvente) processo que consome o oxigênio dissolvido na coluna de água. Essa fina camada marrom nos sedimentos dos microcosmos controle é responsável por promover uma diminuição do fluxo interno de fósforo, bem como pode precipitar e/ou adsorver o fósforo presente próximo a esta camada de oxi-hidróxidos de Fe(III) no sedimento superficial.

TABELA 6.6 - Foto dos microcosmos controle e tratamento nos tempos de incubação de $t = 0$, $t = 49$ e $t = 159$ dias.

Tempo de incubação (dias)	Controle	Tratamento
0		
49		
159		

É importante destacar que as características de oxi-redução de campo foram mantidas durante todo o experimento, isso foi confirmado por

meio dos valores de potenciais redox mostrados na FIGURA 6.8, os quais se mantiveram negativos durante todo o experimento, ou seja, um sistema reduzido.

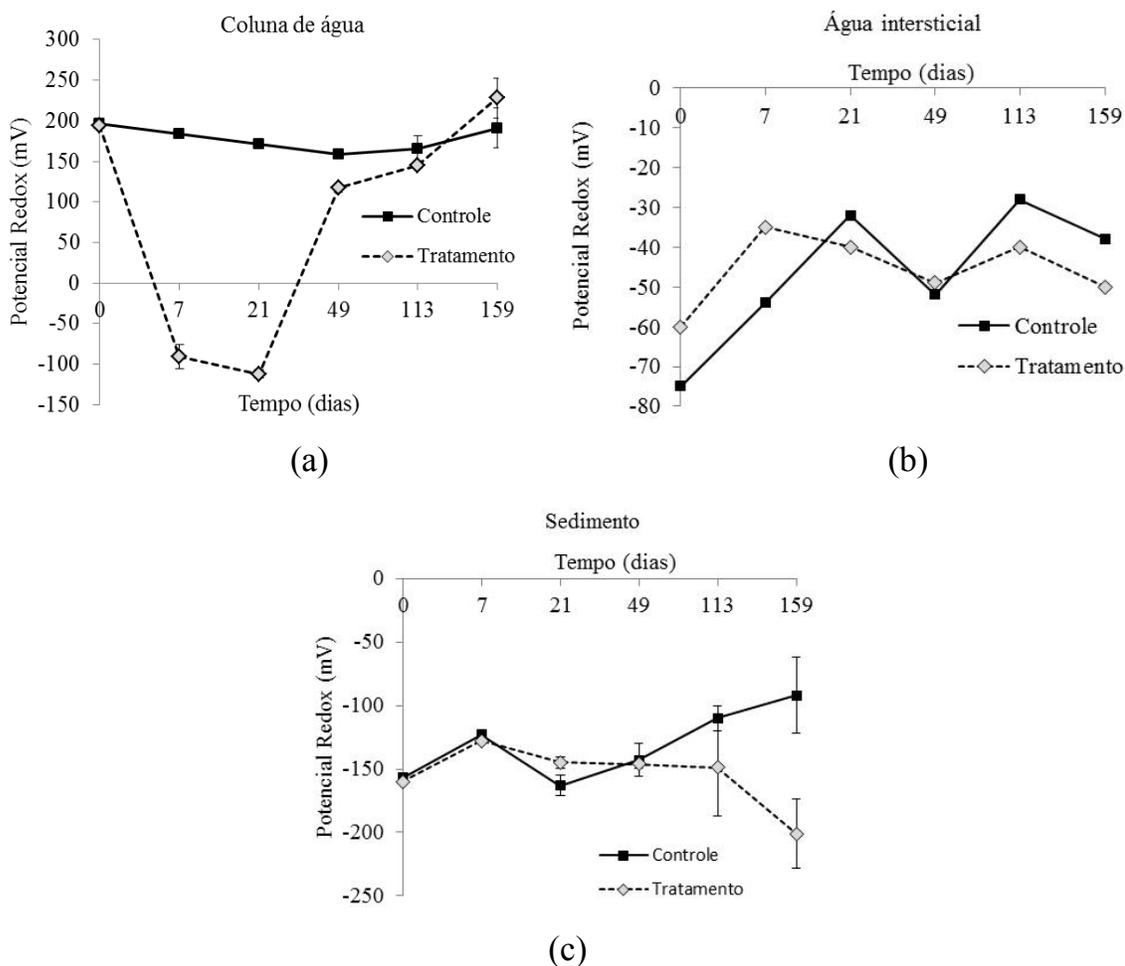


FIGURA 6.8 - Valores de potencial redox (mV) medidos (a) coluna de água, (b) água intersticial e (c) sedimento.

Os valores de potencial redox determinados nas amostras de sedimento dos microcosmos controle variaram entre -163 e -92 mV e para o tratamento esta variação foi de -201 a -128 mV. Os dois fatores estudados (tratamento e tempo) alteraram significativamente ($p < 0,05$) o potencial redox dos sedimentos nos microcosmos. Já para as amostras de água intersticial dos microcosmos controle, os valores de potencial redox variaram entre -75 e -28

mV e para o tratamento a variação foi de -60 e -25 mV. O tempo foi o único fator que exerceu influência significativa ($p < 0,05$) sobre este parâmetro nas amostras de água intersticial.

Os valores de potencial redox determinados nas amostras de coluna de água dos microcosmos controle variaram entre 159 e 196 mV; para o tratamento esta variação foi de -91 a 228 mV. Estes variaram significativamente ($p < 0,05$) entre os períodos de 7 e 49 dias. Os fatores tempo e tipo de tratamento exerceram influência significativa ($p < 0,05$) nos valores de E_H .

Os valores de potencial redox determinados na coluna de água são um importante parâmetro, pois a adsorção de fósforo via formação de biofilme de oxi-hidróxidos de Fe(III) depende da prevalência de condições oxidadas ($E_H > 0$).

Nos microcosmos controle não houve uma grande mudança de potencial redox em função do período de incubação, porém nos microcosmos tratamento há uma diminuição no valor inicial, tornando-se negativo, isto ocorreu devido à oxidação da matéria orgânica (biossorvente); no entanto, após 49 dias as condições de potencial redox se tornaram favoráveis para formação do biofilme ($E_H > 0$).

Na FIGURA 6.9 é mostrada a formação do biofilme por toda a coluna de água e em volta do biossorvente, esta ocorreu após $t = 49$ dias.

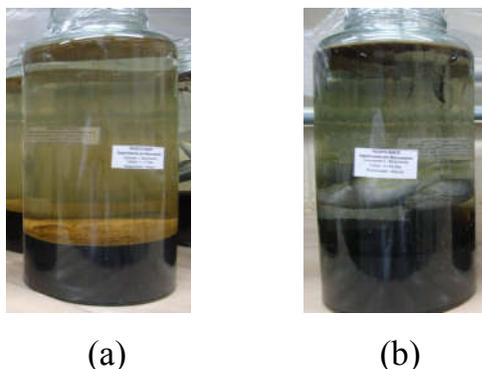


FIGURA 6.9 – Coluna de água dos microcosmos (a) controle e (b) tratamento, formação de uma película, de biofilme, por toda a coluna de água.

Observando a FIGURA 6.10 foi possível constatar que os valores de pH mantiveram-se constantes e próximo do pH neutro para a coluna de água, água intersticial e sedimento.

Os valores de pH da coluna de água variaram de 6,47 - 7,50 para os microcosmos controle e de 6,6 - 7,0 para os microcosmos tratamento; já para a água intersticial, variaram de 6,6 - 7,5 e 6,4 - 7,4, para os microcosmos controle e tratamento, respectivamente. Os valores de pH do sedimento variaram de 6,8 - 7,3 para o microcosmo controle e de 6,7 - 7,3 para o microcosmo tratamento.

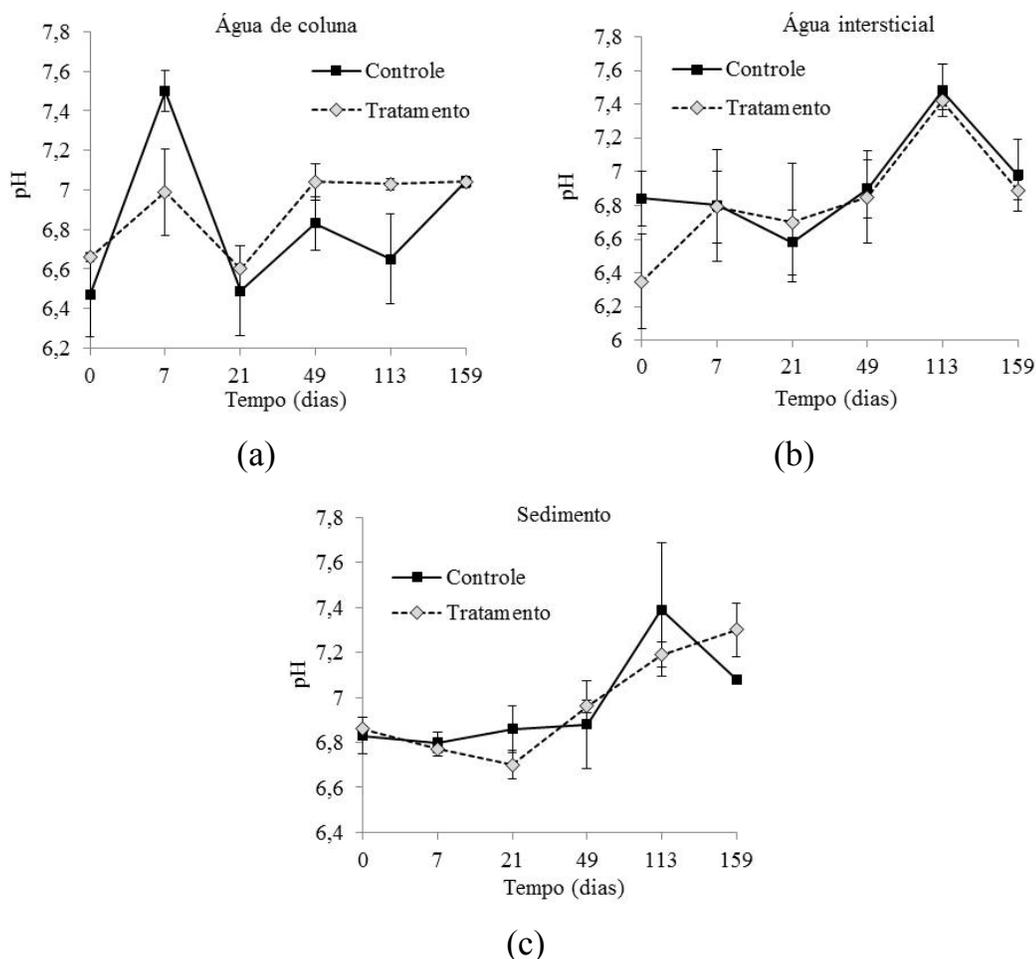


FIGURA 6.10 - Valores de pH determinados (a) coluna de água, (b) água intersticial e (c) sedimento.

A partir da análise estatística aplicada foi possível verificar que os valores de pH da coluna de água, da água intersticial e do sedimento não variaram significativamente ($p < 0,05$) no período de incubação para os microcosmos tratamento; portanto, o tratamento com o saco contendo biossorvente não influenciou no pH do meio.

6.4.1.2 - Determinação de sulfato, Fe(II) e carbono orgânico dissolvido na coluna de água e água intersticial

A FIGURA 6.11 mostra a variação da concentração de sulfato na coluna de água e na água intersticial dos microcosmos controle e tratamento.

Como observado no gráfico das FIGURAS 6.11, as concentrações de sulfato dos microcosmos controle variaram entre 26 e 106 mg L^{-1} nas amostras de coluna de água e entre 27 e 56 mg L^{-1} para a água intersticial. Nos microcosmos tratamento os valores de sulfato na coluna de água variaram entre $< 8,4$ e 28 mg L^{-1} ; já nas amostras de água intersticial, variaram entre $< 8,4$ e 43 mg L^{-1} .

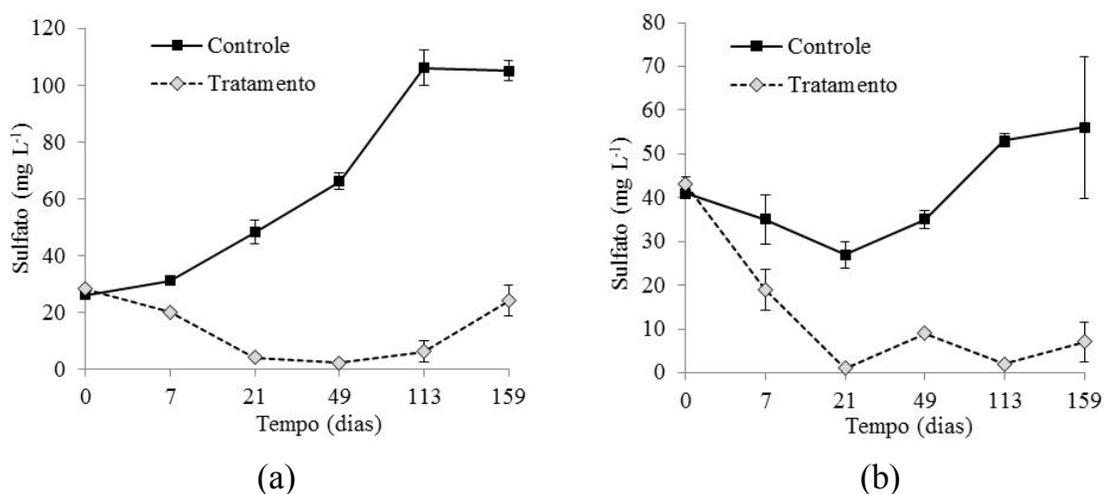


FIGURA 6.11 - Determinação de sulfato (mg L^{-1}) na (a) coluna de água e (b) água intersticial.

A concentração de sulfato na coluna de água dos microcosmos tratamento foi significativamente ($p < 0,05$) menor quando comparado ao controle, isto ocorreu devido às condições do meio que favoreceu a redução do sulfato a sulfeto, sendo que comportamento contrário foi observado no controle.

Na água intersticial perfil semelhante foi observado, contudo a concentração de sulfato encontrada foi menor devido às condições redutoras do sedimento, e no período de incubação houve variação significativa ($p < 0,05$) entre 21 e 113 dias.

A FIGURA 6.12 mostra os valores de carbono orgânico dissolvido (COD) analisados nas amostras de coluna de água e água intersticial.

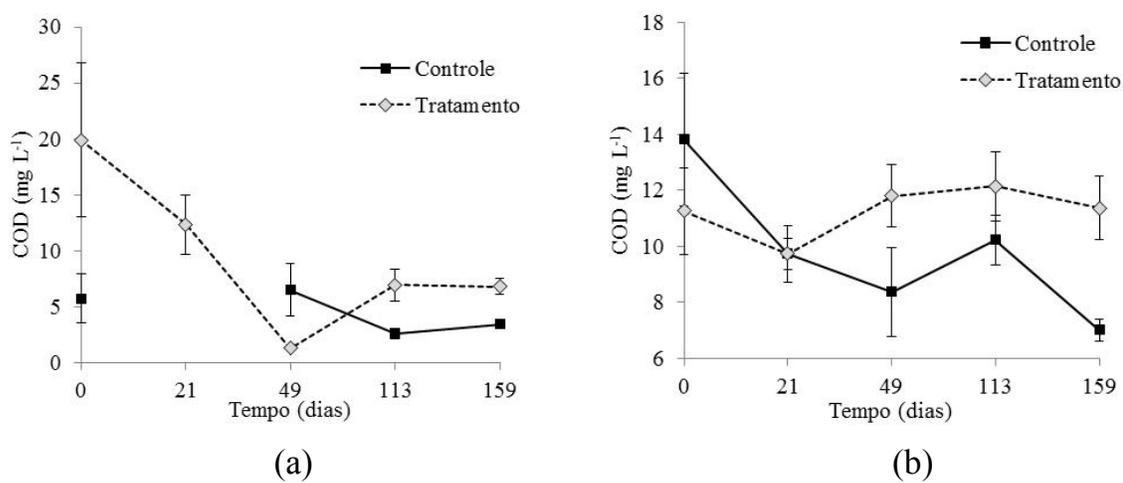


FIGURA 6.12 - Determinação de carbono orgânico dissolvido (mg L^{-1}) na (a) coluna de água e (b) água intersticial.

Nas amostras de coluna de água dos microcosmos controle os valores de concentração de COD variaram entre 2,65 e 6,52 mg L^{-1} ; já para as amostras de tratamento, a variação foi de 1,34 e 19,91 mg L^{-1} . Os valores de carbono orgânico dissolvido nas amostras de água intersticial variaram entre 7,01 e 13,82 mg L^{-1} para os microcosmos controle e 9,73 e 12,14 mg L^{-1} para os microcosmos tratamentos.

Notavelmente, uma maior concentração de COD foi encontrada na coluna de água dos microcosmos tratamento. Postula-se que tenha ocorrido devido ao aporte do bioissorvente no mesmo, sendo que a diminuição do COD ocorreu à medida que houve oxidação da matéria orgânica pelo oxigênio dissolvido. Os valores de concentração de COD são corroborados pelos dados de potencial redox.

As análises estatísticas mostraram que houve variação significativa ($p < 0,05$) entre os valores dos microcosmos controle e tratamento na coluna de água e água intersticial, sendo que ambos os fatores (tempo e tratamento) estudados, influenciaram significativamente ($p < 0,05$) nos valores deste parâmetro.

Na FIGURA 6.13 está ilustrado os valores de Fe(II) medidos na coluna de água e na água intersticial.

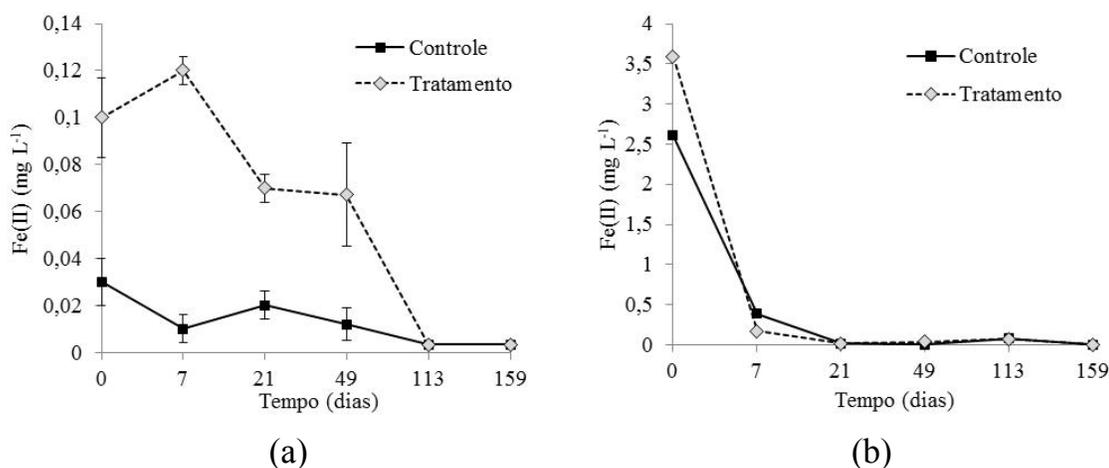


FIGURA 6.13 - Determinação de Fe(II) (mg L^{-1}) na (a) coluna de água e (b) água intersticial.

Nas amostras de coluna de água dos microcosmos controle os valores de concentração de Fe(II) variaram entre $< 0,02$ e $0,03 \text{ mg L}^{-1}$, para as amostras tratamento a variação foi de $< 0,02$ a $0,12 \text{ mg L}^{-1}$. Nas amostras de água intersticial dos microcosmos controle a variação foi de $< 0,02$ e $2,61 \text{ mg L}^{-1}$.

¹ e nos tratamentos os valores variaram entre $< 0,02$ e $3,59 \text{ mg L}^{-1}$. Os valores de concentração de Fe(II) nos microcosmos controle são significativamente ($p < 0,05$) menores do que microcosmo tratamento; isto ocorreu devido a presença de oxigênio que é usado na oxidação de Fe(II) a Fe(III).

A concentração de Fe(II) na coluna de água diminuiu nos microcosmos controle e tratamento a medida que ocorreu a oxidação pela presença de oxigênio.

Apenas nas superfícies dos sedimentos dos microcosmos controle ocorreu uma oxidação visível a olho nu, a qual está relacionada à menor concentração de Fe(II) encontrada na coluna de água destes microcosmos. Postula-se que esta fina camada de sedimento oxidada (oxi-hidróxidos de Fe(III)) foi responsável pela diminuição do fluxo interno de fósforo nos referidos microcosmos, bem como precipitação de fósforo que estava presente na interface sedimento-coluna de água. A concentração de Fe(II) determinada na água intersticial foi muito maior do que na coluna de água devido a grande quantidade deste analito presente nos sedimentos.

6.4.1.3 - Determinação de nitrato, nitrito e amônio

Na FIGURA 6.14 é ilustrada a variação das concentrações de nitrito, nitrato e amônio na coluna de água e água intersticial.

Observando os resultados é possível constatar que os sedimentos podem estar atuando como fonte de nitrato para coluna de água, e que o bioissorvente é o sumidouro do mesmo. As concentrações de amônio diminuem no decorrer do experimento, pode ter havido a volatilização da amônia.

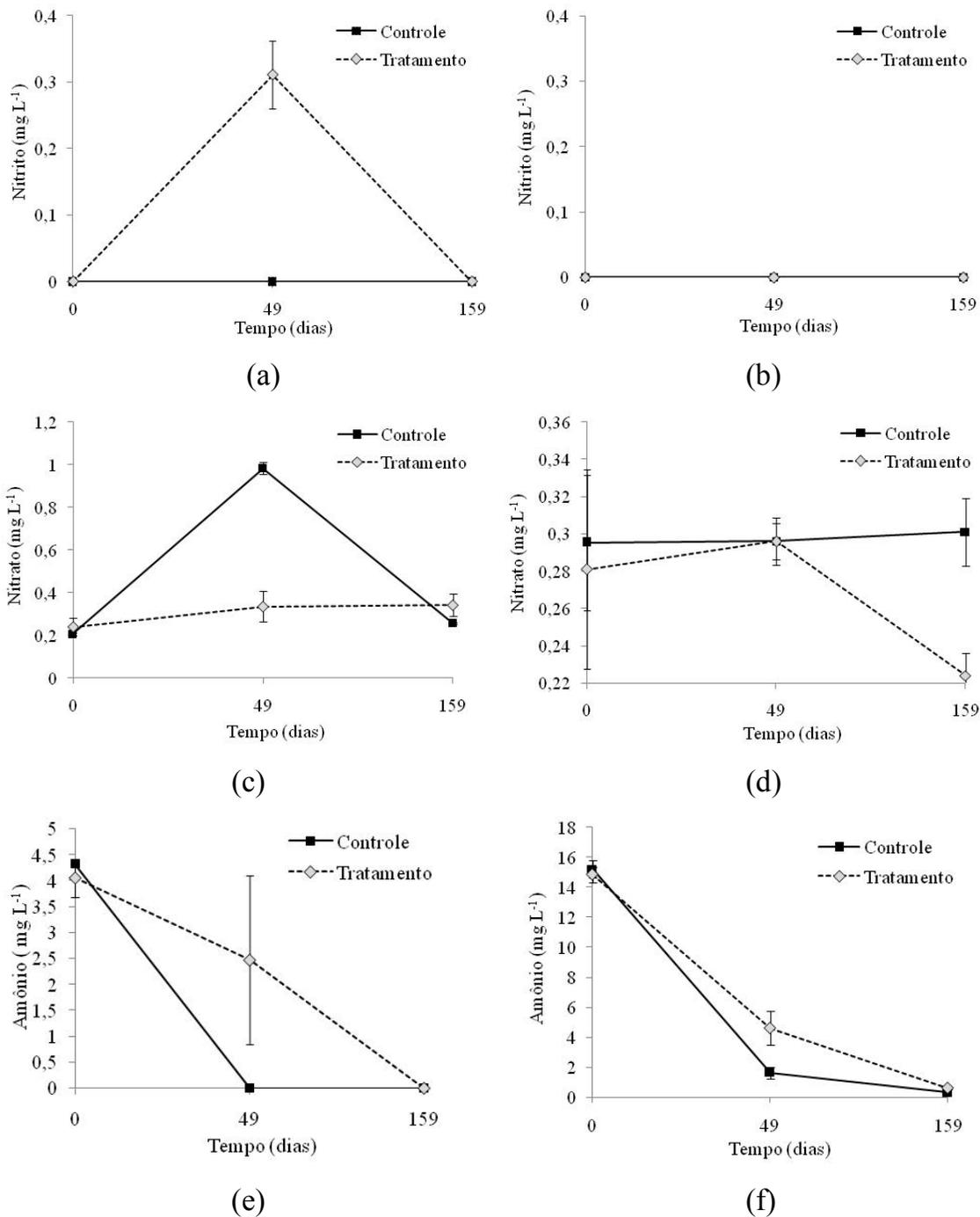


FIGURA 6.14 - Determinação de N-Nitrito (mg L^{-1}) na (a) coluna de água e (b) água intersticial; N-Nitrato (mg L^{-1}) na (c) coluna de água e (d) água intersticial e N-Amônio (mg L^{-1}) na (e) coluna de água e (f) água intersticial.

6.4.1.4 - Redução de ortofosfato na coluna de água

Na FIGURA 6.15 está ilustrada a variação da concentração de ortofosfato na coluna de água e na água intersticial.

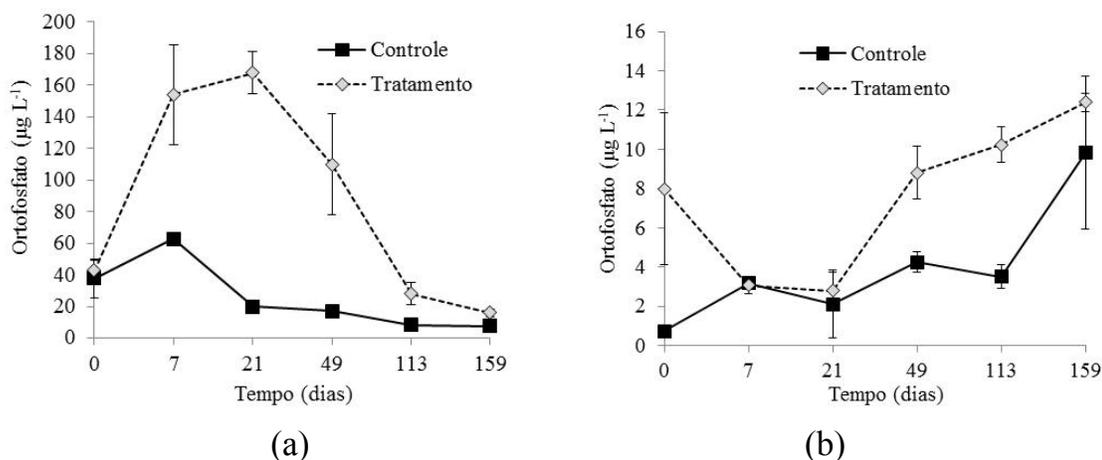


FIGURA 6.15 - Determinação de fósforo na forma de ortofosfato ($\mu\text{g L}^{-1}$) na (a) coluna de água e (b) água intersticial.

A concentração de ortofosfato encontrada nos microcosmos controle foi sempre menor do que nos microcosmos tratamento, isto ocorreu devido à fina camada oxidada de sedimento dos microcosmos controle.

Houve um decréscimo na concentração de ortofosfato na coluna de água do microcosmo controle, o que é explicado pela formação da fina camada de sedimento oxidada supostamente formada por oxi-hidróxidos de Fe(III) que podem adsorver fósforo presente na interface sedimento-coluna de água, bem como atenuar ou até inviabilizar o fluxo interno deste nutriente para coluna de água (SCHAUSER et al., 2006).

Nos microcosmos tratamento o fluxo interno é maior como já esperado, e a diminuição da concentração de ortofosfato na coluna de água é indicativo da adsorção de fósforo pelo biossorvente, fato este que será confirmado posteriormente. Para o período de incubação estudado as concentrações de ortofosfato na coluna de água dos microcosmos tratamento

variaram entre 15,9 e 167,8 $\mu\text{g L}^{-1}$, e houve uma redução de 90,5% na concentração de ortofosfato presente na coluna de água.

Para as amostras de águas intersticiais as concentrações de ortofosfato denotaram o menor fluxo interno nos microcosmos controle, comportamento este que é corroborado com dados de Fe(II) (FIGURA 6.13 – a). Os valores de concentração variaram entre 2,8 e 12,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os microcosmos tratamento e entre 0,7 e 9,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o microcosmo controle. Os valores determinado nos microcosmos tratamento diferiram significativamente ($p < 0,05$) dos microcosmos controle.

Na TABELA 6.7 estão apresentadas as porcentagens de redução de ortofosfato na coluna de água após 49 dias, os cálculos foram realizados levando em consideração as médias de concentração obtidas em cada tempo. Neste cálculo foi levado em consideração o valor máximo ($t = 21$ dias) obtido na coluna de água e os valores em cada tempo.

TABELA 6.7 – Porcentagem de redução de ortofosfato nas amostras de coluna de água dos microcosmos tratamento.

Tempo de incubação (dias)	Redução de ortofosfato (%)
49	34,6
113	83,3
159	90,5

Com base nos resultados das análises estatísticas, as amostras de coluna de água e água intersticial em $t=0$ não apresentaram diferença entre os valores de concentração de ortofosfato nos microcosmos controle e tratamento, e somente a partir de 49 dias foi possível verificar uma redução da concentração de ortofosfato na coluna de água, sendo que esta foi de 90,5% no final do experimento.

6.4.1.5 - Determinação de fósforo total em água e sedimento

Na FIGURA 6.16 estão apresentados os resultados de concentração de fósforo total na coluna de água e na água intersticial dos microcosmos controle e tratamento.

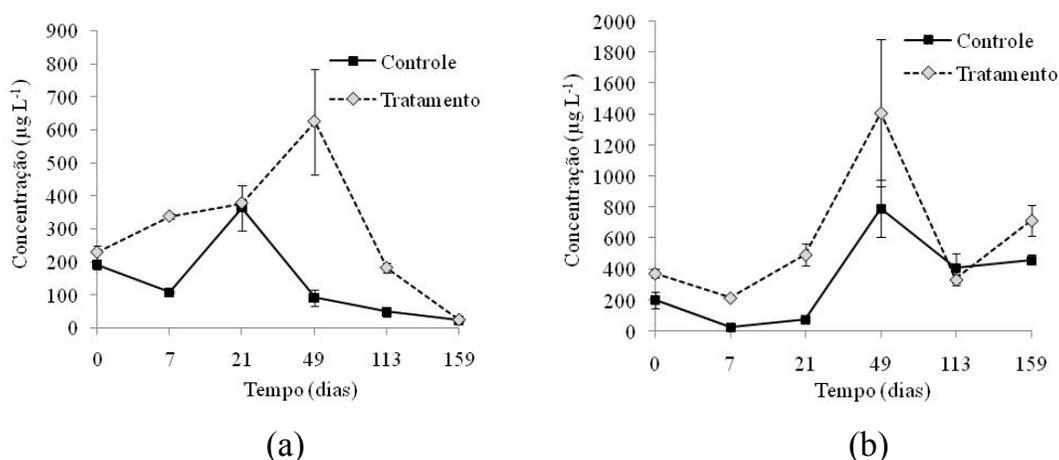


FIGURA 6.16 - Determinação de P-total ($\mu\text{g L}^{-1}$) na (a) coluna de água e (b) água intersticial.

A partir da FIGURA 6.16 foi possível observar um perfil de aumento seguido da redução das concentrações de P total no decorrer do experimento, tanto para os microcosmos controle quanto para o tratamento, este perfil de concentração de fósforo total é semelhante ao determinado para ortofosfato.

As concentrações de P total nas amostras de coluna de água dos microcosmos tratamento foram superiores aos valores obtidos nos controle, a menor concentração encontrada nos microcosmos controle pode estar ligada ao fluxo interno. Como já foi discutido anteriormente, este fluxo é menor devido a camada de oxi-hidróxidos de Fe(III) formada na superfície do sedimentos dos microcosmos controle. Os valores de concentração de fósforo total na coluna de água e na água intersticial foram significativamente ($p < 0,05$) influenciados

pelos dois fatores estudados, tempo de incubação e tratamento com bioissorvente.

Na FIGURA 6.17 é ilustrada a variação de concentração de fósforo total no sedimento dos microcosmos controle e tratamento.

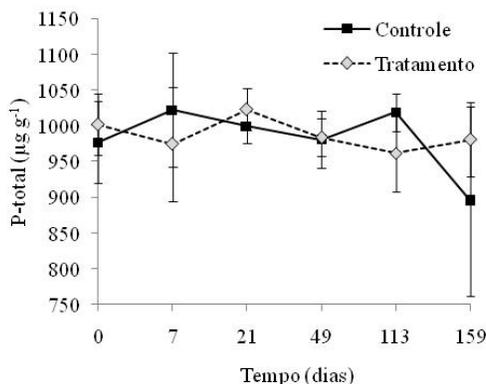


FIGURA 6.17 – Variação da concentração de P-total ($\mu\text{g L}^{-1}$) no sedimento.

Observando a FIGURA 6.17 é possível verificar que as concentrações de fósforo total nas amostras de sedimento nos microcosmos controle variam de 894 a 1022 $\mu\text{g g}^{-1}$, e para os microcosmos tratamento a variação foi de 962 a 1023 $\mu\text{g g}^{-1}$. Apenas o fator tempo de incubação foi responsável pela diferença significativa ($p < 0,05$) entre os valores de concentração de fósforo total nos microcosmos controle e tratamento.

Apesar das concentrações encontradas serem elevadas vale ressaltar que este valor inclui frações altamente refratárias, portanto, não apresenta grande relevância ambiental (WILLAMS, 1980). Cabe salientar que esse estoque de fósforo, potencialmente, pode ser mobilizado como fosfato e fomentar o aumento da concentração desta espécie na água intersticial que pode ser transferida à coluna de água, alimentando assim a eutrofização, por meio do fluxo interno.

Os valores elevados da concentração de fósforo total encontrados nos sedimentos do reservatório evidenciaram a eutrofização do reservatório estudado. Foi possível notar que mesmo após 159 dias de tratamento do

microcosmo com biossorvente o sedimento continuou apresentando um grande estoque de fósforo. Este fato evidencia que este compartimento ambiental poderá ser fonte de nutrientes para coluna de água por um longo tempo mesmo após o abatimento de fontes externas de nutrientes, fato este já constatado em estudo anterior (MOZETO, 2003).

6.4.1.6 - Metais nas amostras de água e sedimento

Na FIGURA 6.18 são apresentadas as variações dos valores de concentração de metais potencialmente biodisponíveis nas amostras de sedimentos.

Vale lembrar que todos os resultados mostrados na FIGURA 6.18 são referentes à extração da fração de metais potencialmente biodisponíveis dos sedimentos, esta é considerada a fração de metal que está potencialmente disponível para a biota.

A partir dos resultados foi possível verificar que não houve variação estatística para as concentrações do elemento Cd nas amostras de sedimento durante os 159 dias de incubação, enquanto nenhuma diferença foi observada entre as concentrações nos microcosmos controle e tratamento. Para os microcosmos tratamento os valores variaram entre 0,80 e 0,97 mg kg⁻¹; já nos microcosmos controle, essa variação foi de 0,68 a 0,96 mg kg⁻¹.

As concentrações dos elementos Cr, Cu, Ni, Pb e Zn apresentaram valores que no decorrer do experimento sofreram alterações significativas, sendo que as concentrações dos elementos Ni e Zn diminuíram ao longo do tempo; contudo, para os demais elementos, as concentrações aumentaram. O fator tratamento não promoveu alteração estatística significativa ($p < 0,05$) nas concentrações desses analitos; contudo, o fator tempo foi importante e provocou as mudanças de concentrações citadas.

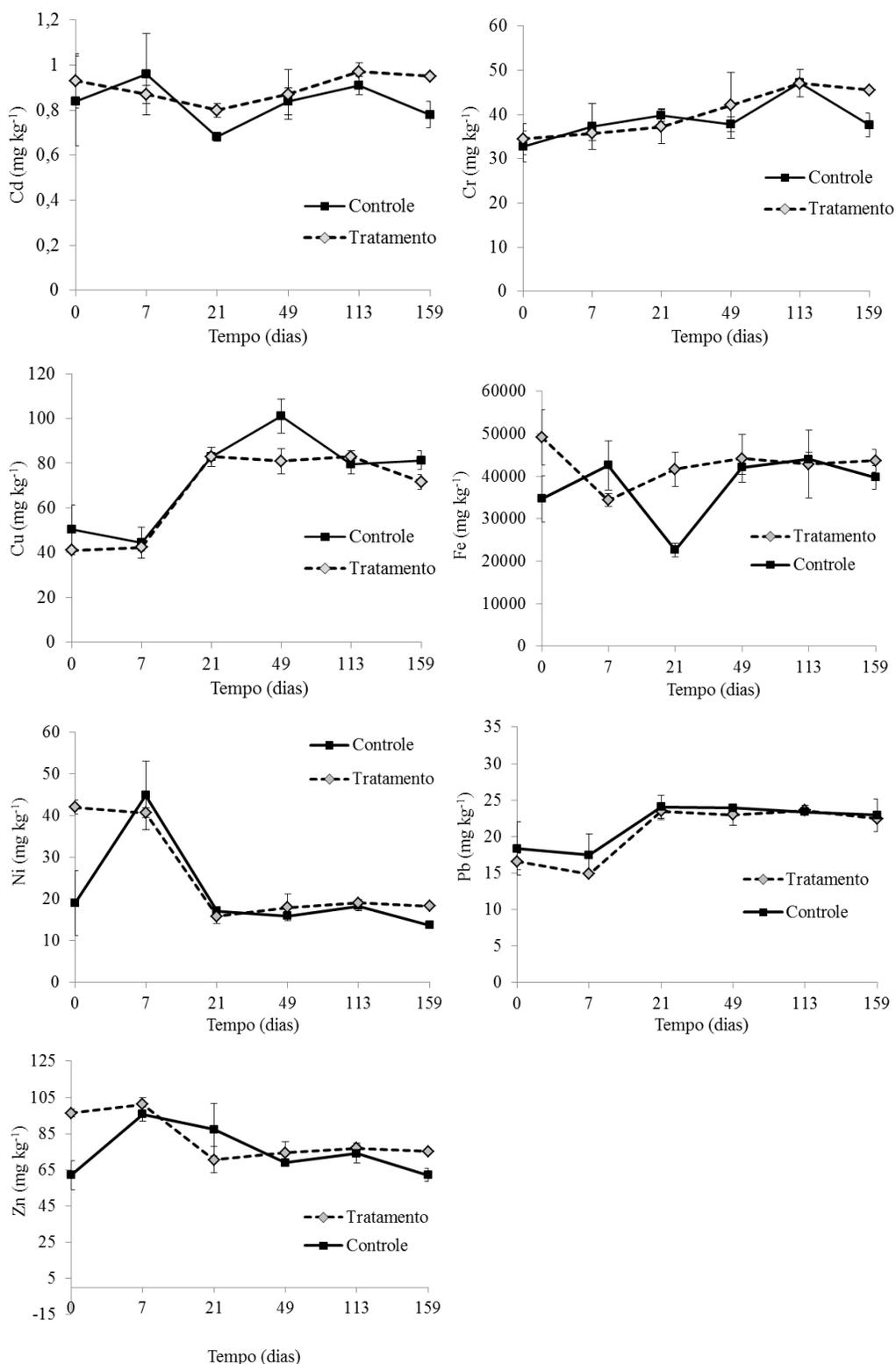


FIGURA 6.18 – Variação das concentrações (mg kg⁻¹) de metais potencialmente biodisponíveis nas amostras de sedimento dos microcosmos controle e tratamento.

Os valores de concentração nos microcosmos tratamento variam entre 34,44 e 47,02 mg kg⁻¹ para Cr, 41,13 e 82,91 mg kg⁻¹ para Cu, 15,82 e 42,05 mg kg⁻¹ para Ni, 14,86 e 23,57 mg kg⁻¹ para Pb, 70,43 e 101,26 mg kg⁻¹ para Zn. Os valores de concentração nos microcosmos controle variaram entre 32,74 e 47,08 mg kg⁻¹ para Cr, 44,45 e 101,02 mg kg⁻¹ para Cu, 13,72 e 44,90 mg kg⁻¹ para Ni, 17,45 e 24,06 mg kg⁻¹ para Pb, 61,99 e 95,82 mg kg⁻¹ para Zn.

O elemento Fe foi o único metal que teve concentrações que variaram significativamente tanto em relação ao tempo de incubação como em relação ao tratamento proposto, as concentrações nos microcosmos tratamento foram significativamente ($p < 0,05$) maiores do que as concentrações nos tratamentos.

Os valores das concentrações dos metais potencialmente biodisponíveis encontrados nos sedimentos foram comparados com os Valores Guia de Qualidade de Sedimentos (VGQS), desenvolvido por MacDonald e colaboradores (2000) e adotado pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME, 2003) e pela Companhia Ambiental do estado de São Paulo (CETESB, 2009) como valores orientadores para avaliar a qualidade dos sedimentos (SILVÉRIO et al., 2006).

Os valores guia de qualidade de sedimentos usados neste trabalho foram *TEL* (“*Threshold Effect Level*”) e *PEL* (“*Probable Effect Level*”). O nível limiar de efeitos (*TEL*) é referente à concentração de contaminante abaixo da qual efeitos adversos raramente ocorrem, logo, valores de concentração de contaminantes nos sedimentos para os quais a toxicidade é, estatisticamente, muito pouco provável, já os valores para o nível de efeitos prováveis (*PEL*) referem-se aos valores prováveis de toxicidade à fauna bentônica (TABELA 6.8).

TABELA 6.8 – Valores Guia de Qualidade de Sedimentos (VGQS) empíricos, *TEL* (“*Threshold Effect Level*”) e *PEL* (“*Probable Effect Level*”).

Metais	<i>TEL</i> (mg kg ⁻¹)	<i>PEL</i> (mg kg ⁻¹)
Cd	0,6	3,5
Cr	37,3	90
Cu	35,7	197
Ni	18	36
Pb	35	91,3
Zn	123	315

Os valores de concentrações de Cd e Cu durante todo o experimento tanto para os microcosmos controle quanto para os tratamento violaram o *TEL*, as altas concentrações de cobre estão relacionadas à aplicação de sulfato de cobre no reservatório de Ibitaré visando o controle de floração de cianobactérias. Os maiores valores de Cu já foram relatados em outros trabalhos (GARCIA et al., 2009; MOZETO et al., 2014; YAMADA-FERRAZ et al., 2015).

Os valores de concentração dos metais Cr e Ni apresentaram violações do *TEL* durante alguns períodos de incubação, tanto para os microcosmos controle quanto para os microcosmos tratamento. As violações de *TEL* das concentrações de Ni já foram relatadas em outro estudo, essas altas concentrações desse metal podem ser devido a presença de fábricas que produzem aço inoxidável e outras ligas, tratamento de superfícies metálicas, baterias de níquel-cádmio, entre outros (MOZETO et al., 2014).

O uso do biossorvente não alterou significativamente ($p < 0,05$) as concentrações destes metais no sedimento. Os metais Pb e Zn não apresentaram concentrações que violaram os valores de *TEL*.

Na TABELA 6.9 estão apresentados os valores de concentrações dos metais dissolvidos presentes nas amostras de águas intersticiais.

TABELA 6.9 - Valores de concentração (mg L^{-1}) de metais dissolvidos nas amostras de água intersticial de sedimentos dos microcosmos controle e tratamento.

Metais	0 dias		159 dias	
	mg L^{-1}			
	Controle	Tratamento	Controle	Tratamento
Cd	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004
Cr	< 0,016	< 0,016	< 0,016	< 0,016
Cu	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008
Ni	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006
Pb	< 0,019	< 0,019	< 0,019	< 0,019
Zn	$0,090 \pm 0,013$	$0,115 \pm 0,016$	$0,044 \pm 0,017$	$0,024 \pm 0,006$
Fe	$2,15 \pm 0,30$	$4,37 \pm 0,39$	< 0,019	$0,082 \pm 0,014$

Observando a TABELA 6.9 é possível verificar que todos os metais apresentaram valores de concentrações inferiores aos valores de limite de quantificação (LQ), com exceção dos metais Zn e Fe.

A partir dos resultados foi observado que no período de incubação de 159 dias ambos os metais apresentaram uma diminuição significativa ($p < 0,05$) na concentração tanto nos microcosmos controle quanto tratamento.

No tempo zero não foi observada diferença estatística entre os microcosmos controle e tratamento para o elemento Zn, porém com 159 dias as concentrações nos microcosmos controle e tratamento eram significativamente ($p < 0,05$) diferentes para os metais Zn e Fe.

Na TABELA 6.10 estão apresentados os valores de concentrações dos metais presentes nas amostras de coluna de água.

TABELA 6.10 – Valores de concentração (mg L^{-1}) de metais dissolvidos nas amostras de coluna de água dos microcosmos controle e tratamento.

Metais	<i>0 dias</i>		<i>159 dias</i>	
	<i>mg L⁻¹</i>			
	Controle	Tratamento	Controle	Tratamento
Cd	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004
Cr	< 0,016	< 0,016	< 0,016	< 0,016
Cu	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008
Ni	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006
Pb	< 0,019	< 0,019	< 0,019	< 0,019
Zn	0,027 ± 0,012	0,062 ± 0,012	0,011 ± 0,002	0,012 ± 0,004
Fe	0,83 ± 0,07	0,91 ± 0,14	< 0,019	< 0,019

Observando a TABELA 6.10 é possível verificar que todos os metais apresentaram valores de concentrações inferiores aos valores de LQ, com exceção dos metais Zn e Fe. No período de incubação de 159 dias tanto nos microcosmos controle quanto tratamento, ambos os metais apresentaram uma diminuição significativa ($p < 0,05$) na concentração. Apenas o fator tempo promoveu diferenças significativas nos valores de concentrações de ferro nas amostras de coluna de água. Porém, as concentrações de Zn foram influenciadas significativamente ($p < 0,05$) pelos dois fatores estudados, tempo de incubação e tratamento proposto.

6.4.1.7 - Adsorção de fósforo na serragem

Na FIGURA 6.19 é apresentado o gráfico de P-total adsorvido na serragem.

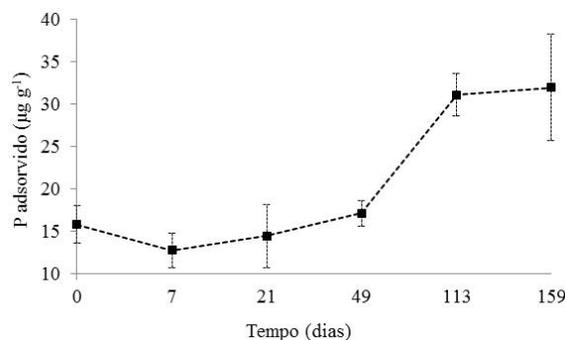


FIGURA 6.19 – Variação das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de fósforo adsorvido no biossorvente.

A adsorção de fósforo ocorreu majoritariamente após 49 dias sendo significativamente ($p < 0,05$) maior após o tempo de 113 dias, quando a taxa de adsorção atingiu $16,2 \mu\text{g g}^{-1}$. A adsorção ocorreu predominantemente quando as condições de potencial redox se tornaram favoráveis (ação das bactérias oxidantes de ferro depende de um $E_H > 0$), como é possível observar na FIGURA 6.8.

Apesar do valor da taxa de adsorção de fósforo na serragem ser pequeno para que a mesma tenha potencial para ser utilizada como fertilizante, constatar que há possibilidade de uso de um material considerado resíduo para as indústrias madeireiras, de fácil aquisição e de baixo custo pode ser considerado um grande avanço, o que justifica plenamente que outros estudos devem ser conduzidos a fim de verificar quais as melhores condições para o uso desta técnica, como por exemplo, uso de uma serragem com maior tamanho nas partículas.

A avaliação de uma nova técnica de remediação de ambientes eutrofizados por meio do uso da serragem, material considerado um resíduo problemático para meio ambiente, é pioneiro no Brasil, e estudado por poucos pesquisadores no mundo, deste modo ainda não há resultados para serem comparados com o presente trabalho.

TAKEDA e colaboradores (2010) foram pioneiros no uso desta técnica, sendo que estes relataram uma taxa de adsorção que variou entre 146 e 251 $\mu\text{g g}^{-1}$ dependendo da massa de adsorvente usado no saco. Contudo vale ressaltar que os experimentos realizados por este pesquisador foram realizados em laboratório usando apenas uma solução de fosfato de 10 mg L^{-1} . Portanto, as condições ambientais não foram reproduzidas, sendo assim a condição de adsorção não envolveu a complexidade de uma amostra ambiental real. Este estudo também relatou a imersão de sacos preenchidos com serragem em campos alagados agriculturáveis; nestes, a taxa de adsorção foi de 160 - 270 $\mu\text{g g}^{-1}$.

BENYOUCEF e AMRANI (2011) também realizaram experimentos de adsorção de fósforo em serragem, porém da mesma forma que Takeda e colaboradores, os experimentos foram realizados com solução de fosfato de concentração conhecida, não sendo representativo para comparação de resultados de adsorção com uma amostra ambiental real. Os resultados mostraram que a serragem quimicamente modificada por meio da adição de uréia pode ser usada como adsorvente para íons fosfatos, contudo, vale ressaltar, que o tratamento proposto no referido estudo pode inviabilizar a aplicação desta técnica de remediação em grande escala.

6.4.1.8 - Adsorção de metais na serragem

Na TABELA 6.11 são apresentados os valores de concentração de metais adsorvidos no bioadsorvente durante todo o experimento.

Observando os resultados é possível verificar que os metais Cd, Cr, Ni e Pb apresentaram valores de concentrações inferiores aos valores de LQ, logo a serragem não possui capacidade para adsorção desses metais.

Os metais Cu, Zn e Fe foram quantificados no bioadsorvente durante o período de incubação de 159 dias. Os metais cobre e zinco não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre as concentrações adsorvidas ao longo do

experimento. A partir disto é possível inferir que estes metais são oriundos da serragem *in natura*, portanto, o bioissorvente proposto não adsorve cobre e zinco.

TABELA 6.11 – Valores de concentração (mg kg^{-1}) de metais nas amostras de bioissorvente dos microcosmos tratamento.

Metais	Concentração (mg kg^{-1})					
	0 dias	7 dias	21 dias	49 dias	113 dias	159 dias
Cd	< 0,36	< 0,36	< 0,36	< 0,36	< 0,36	< 0,36
Cr	< 1,77	< 1,77	< 1,77	< 1,77	< 1,77	< 1,77
Cu	1,24	0,97	0,98	0,93	0,98	1,26
	$\pm 0,07$	$\pm 0,06$	$\pm 0,13$	$\pm 0,10$	$\pm 0,07$	$\pm 0,19$
Ni	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Zn	5,47	5,51	6,85	4,79	5,11	5,70
	$\pm 0,78$	$\pm 1,34$	$\pm 1,06$	$\pm 0,34$	$\pm 0,81$	$\pm 0,46$
Pb	< 1,68	< 1,68	< 1,68	< 1,68	< 1,68	< 1,68
Fe	157,31	258,85	412,38	541,70	544,39	722,65
	$\pm 27,30$	$\pm 14,10$	$\pm 74,07$	$\pm 44,81$	$\pm 162,08$	$\pm 83,13$

A concentração de ferro, considerado um elemento de grande importância para a bioissorção de fósforo, aumentou significativamente ($p < 0,05$) ao longo do experimento, corroborando os dados de adsorção de fósforo que possivelmente aumentam à medida que aumenta a formação de oxihidróxidos de Fe(III) no bioissorvente.

Mediante a possibilidade de aplicação do bioissorvente como um possível fertilizante, foi utilizado para critério de avaliação das concentrações desses metais presentes no bioissorvente a CONAMA nº 375/2006, que define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgotos gerados nas estações de tratamento de esgotos sanitário e seus produtos derivados.

Na TABELA 6.12 são apresentados os valores de concentração máxima permitidas pela CONAMA nº 375/2006 para o uso de lodos na agricultura.

TABELA 6.12 – Valores de concentrações (mg kg^{-1}) máximas de metais presente no lodo de esgoto para aplicação na agricultura segunda a CONAMA nº 375/2006.

CONAMA nº 375/2006	
Metais	(mg kg^{-1})
Cd	39
Cr	1000
Cu	1500
Ni	420
Pb	300
Zn	2800

Para nenhum dos metais analisados foi observado valores de concentrações superiores aos valores estabelecidos pela referida legislação, evidenciando o potencial uso da serragem como bioissorvente, uma vez que este não promoveu a adsorção de metais o que poderia inviabilizar o uso do bioissorvente para fins de fertilização em solos.

6.4.2 - Experimento realizado com amostras do reservatório de Barra Bonita

6.4.2.1 - Variáveis físico-químicas

O pH e o potencial redox foram medidos em todas as matrizes (sedimento, água intersticial e coluna de água), assim como o oxigênio dissolvido (OD) e a turbidez foram medidos apenas na coluna de água no tempo

de incubação final, 240 e 247 dias, para experimentos não estéril e estéril, respectivamente.

Na FIGURA 6.20 estão ilustrados os valores medidos para turbidez e OD.

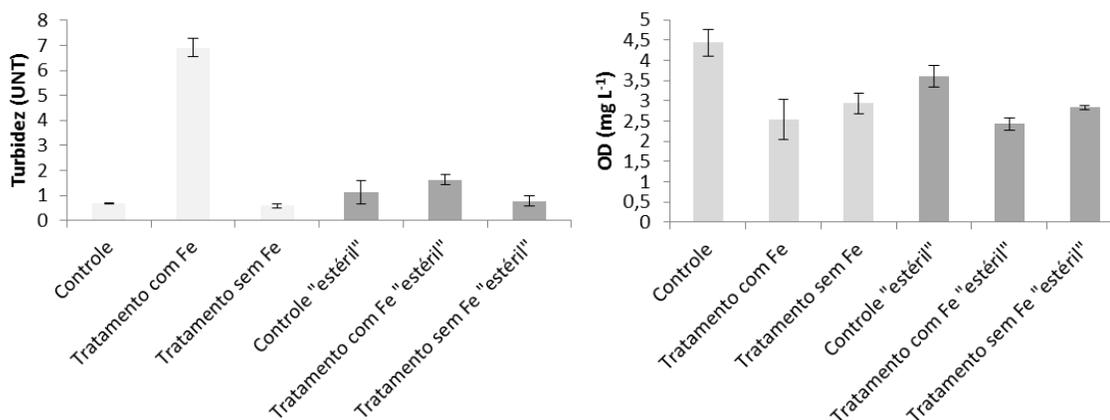


FIGURA 6.20 - Valores de turbidez (UNT) e oxigênio dissolvido (mg L⁻¹) na coluna de água dos microcosmos de Barra Bonita.

A turbidez foi significativamente ($p < 0,05$) maior nos microcosmos tratamento que continham ferro no saco preenchido com serragem para os dois experimentos (estéril e não estéril), isto possivelmente é decorrente da formação de sulfeto de ferro, denotada pela presença de precipitado preto na coluna de água. Neste caso vale mencionar que mesmo quando a concentração de sulfato é alto, parte deste pode ser reduzido a sulfeto gerando o precipitado acima mencionado.

O oxigênio dissolvido em ambos os microcosmos controle (estéril e não estéril), foi significativamente maior ($p < 0,05$) comparado ao microcosmo tratamento, isto ocorreu devido à oxidação da matéria orgânica presente nos sacos preenchidos com serragem colocados nos microcosmos tratamento.

Na FIGURA 6.21 estão ilustrados os valores E_H determinados na coluna de água, água intersticial e sedimento.

Observando os valores de potencial redox determinados na coluna de água do microcosmo não estéril é possível verificar que apenas o tratamento com ferro (260 mV) é significativamente ($p < 0,05$) maior do que o controle (172 mV). Já para o experimento estéril não há diferenças significativas entre os microcosmos controle e tratamento.

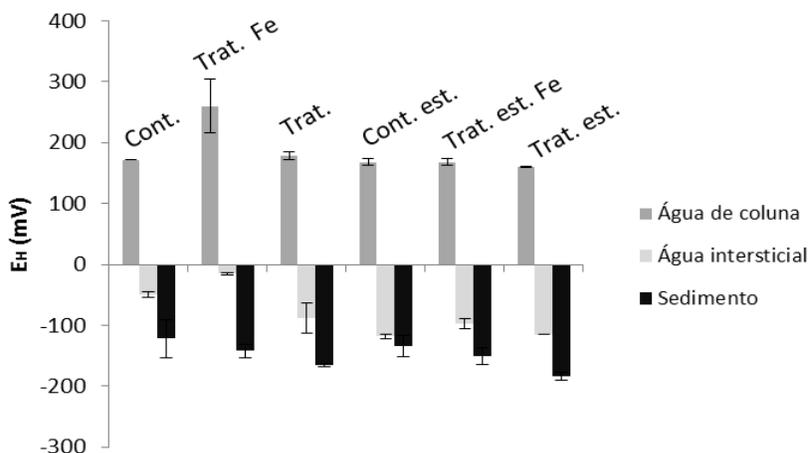


FIGURA 6.21 - Valores de potencial redox (mV) medidos na coluna de água, água intersticial e sedimento dos microcosmos de Barra Bonita.

Nas amostras de água intersticial dos microcosmos estéril e não estéril apenas o potencial redox no microcosmo tratamento contendo ferro diferiu significativamente ($p < 0,05$) do controle. Os valores de potencial redox determinado nas amostras de sedimento dos microcosmos tratamento não diferiram significativamente ($p < 0,05$) dos controles.

Vale destacar que as características de oxi-redução de campo foram mantidas durante o experimento, sendo isto confirmado por meio dos valores de potenciais redox mostrados na FIGURA 6.21.

A FIGURA 6.22 mostra os valores de pH determinado para coluna de água, água intersticial e sedimento.

Os valores de pH da coluna de água dos experimentos não estéril variaram de 6,09 a 6,14 para o microcosmo controle, de 4,84 a 5,36 para o microcosmo tratamento com ferro e 5,40 a 6,21 para o microcosmo tratamento

sem prévia adição de ferro. Apenas no tratamento com ferro no experimento não estéril foi significativamente ($p < 0,05$) menor do controle.

Já para a água intersticial os valores de pH foram significativamente menores ($p < 0,05$) do que o controle apenas para o tratamento com ferro nos experimento estéril e não estéril.

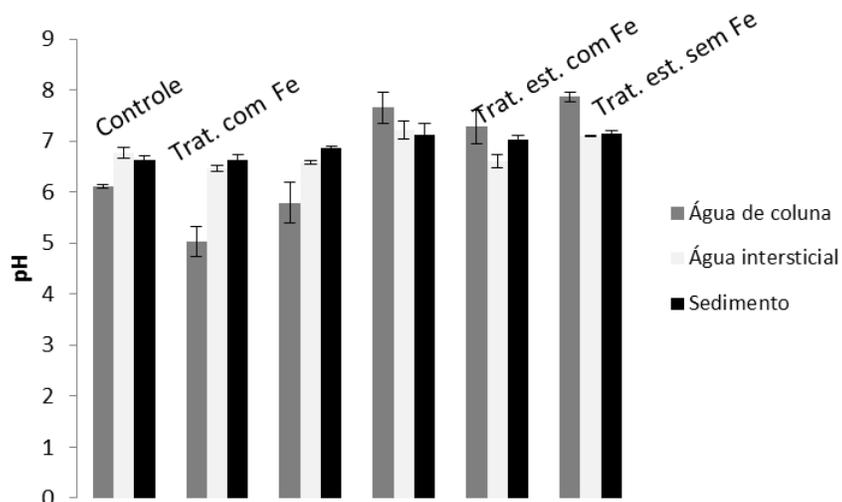


FIGURA 6.22 - Valores médio de pH determinados na coluna de água, água intersticial e sedimento dos microcosmos de Barra Bonita.

A análise estatística mostrou que o pH nos sedimentos dos microcosmos não estéril que não contém ferro previamente adicionado a serragem é significativamente ($p < 0,05$) maior do que os microcosmos controle. Já no experimento estéril não foi observado diferenças significativas nos valores de pH dos sedimentos tanto nos microcosmos que continham ferro previamente adicionado a serragem como nos que não continham.

6.4.2.2 - Determinação sulfato, COD e Fe(II)

Na FIGURA 6.23 é ilustrada a concentração de sulfato na coluna de água e na água intersticial.

Observando os resultados é possível verificar que a concentração de sulfato na coluna de água no microcosmo controle é significativamente ($p < 0,05$) menor quando comparado ao tratamento com ferro tanto no experimento

estéril como não estéril, isto ocorre devido às condições do meio que favorece a redução do sulfato a sulfeto. Não foram observadas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os microcosmos controle e tratamento sem ferro estéril e não estéril.

O maior valor de concentração de sulfato determinada na coluna de águas dos experimentos não estéril e estéril com ferro corrobora com os dados de pH, uma vez que, menores valores de pH favorecem oxidação de sulfeto a sulfato.

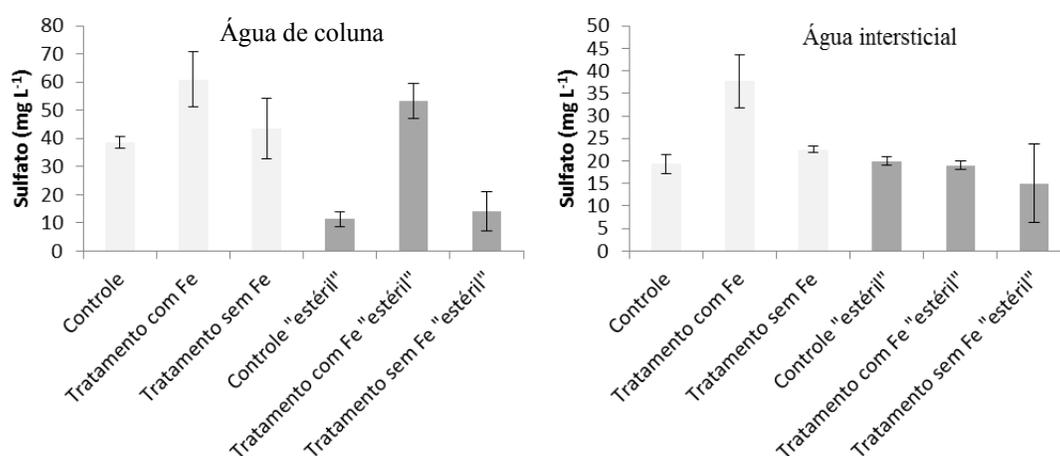


FIGURA 6.23 - Determinação de sulfato (mg L^{-1}) na (a) coluna de água e (b) água intersticial dos microcosmos de Barra Bonita.

Na água intersticial mesmo comportamento é observado, contudo a concentração deste é menor comparado a coluna de água devido às condições reduzidas do sedimento.

Na FIGURA 6.24 estão ilustrados os valores de carbono orgânico dissolvido na coluna de água e na água intersticial.

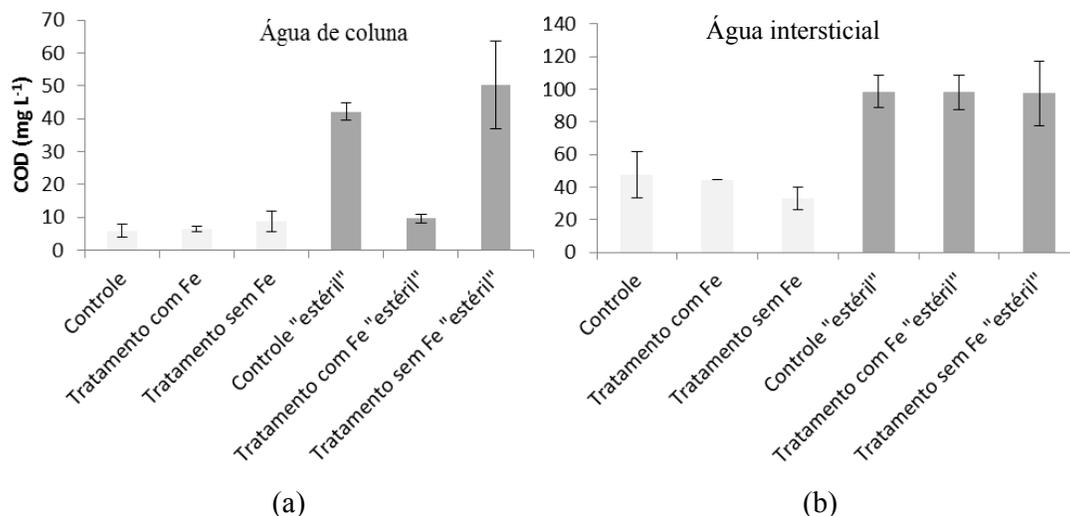


FIGURA 6.24 - Determinação de carbono orgânico dissolvido (mg L^{-1}) nas amostras de (a) coluna de água e (b) água intersticial dos microcosmos de Barra Bonita.

De forma geral a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) na coluna de água do microcosmo tratamento é maior no experimento estéril, isto ocorreu provavelmente devido a presença de uma menor população de bactérias que consomem o carbono orgânico. Apenas os microcosmos tratamento com ferro no experimento estéril apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) nas concentrações comparadas ao controle.

Observando os valores de COD na amostra de água intersticial foi possível verificar que não há variações significativas ($p < 0,05$) entre os microcosmos controle e tratamento para ambos os experimentos realizados, estéril e não estéril.

Na Figura 6.25 está ilustrado os valores de Fe(II) medidos na coluna de água e na água intersticial.

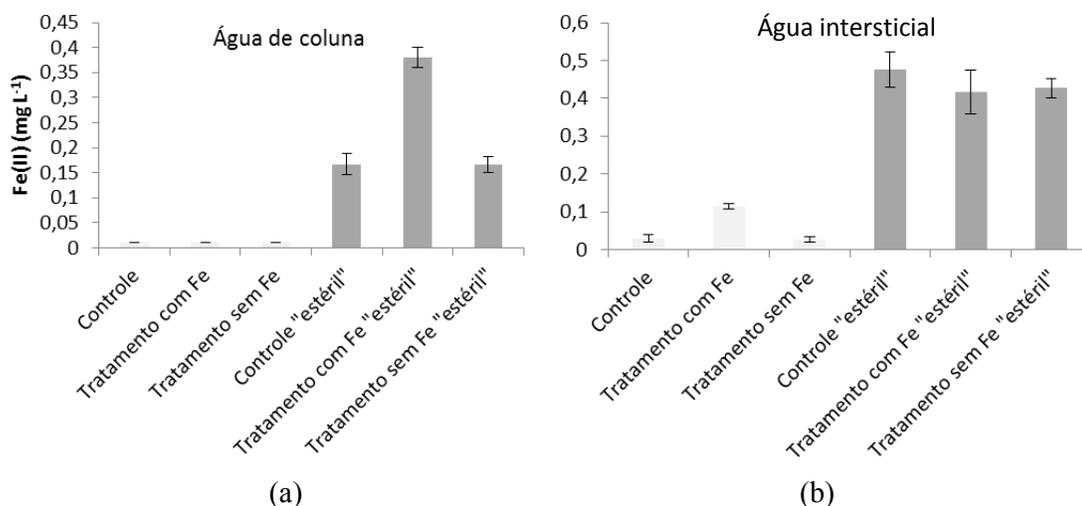


Figura 6.25 - Determinação de Fe(II) (mg L⁻¹) nas amostras de (a) coluna de água e (b) água intersticial dos microcosmos de Barra Bonita.

Os valores de Fe(II) determinados na coluna de água dos microcosmos não estéril são inferiores ao LQ determinado para método (0,02 mg L⁻¹) e não há diferença significativa ($p < 0,05$) entre os microcosmos controle e tratamento.

A concentração de Fe(II) na coluna de água dos microcosmos não estéril é menor do que nos microcosmos estéril, isto pode ser justificado pela presença de bactérias oxidantes de Fe(II) nos experimentos não estéril. Nos experimentos estéreis, houve diferença significativa ($p < 0,05$) apenas entre os microcosmos controle e tratamento com ferro.

Na água intersticial os valores de Fe(II) são menores nos microcosmos não estéril comparado aos microcosmos estéril, isto pode ser justificado pela presença de bactérias oxidantes de Fe(II) nos experimentos não estéril.

Nos experimentos estéreis nenhum tratamento proposto promoveu mudanças significativas ($p < 0,05$), já nos experimentos não estéril o tratamento proposto com a serragem que contem ferro provocou um aumento significativo ($p < 0,05$) na concentração de Fe(II).

A maior concentração de ferro encontrada na água intersticial comparado aos valores na coluna de água é justificada pela grande quantidade deste analito presente nos sedimentos.

6.4.2.3 - Determinação de nitrato, nitrito e amônio

Na Figura 6.26 é ilustrada a concentração de nitrito, nitrato e amônio na coluna de água e na água intersticial.

Observando os resultados constata-se que as maiores concentrações de nitrito e amônio foram medidas nos experimentos estéreis, os quais apresentavam as menores concentrações de nitrato.

Não há diferenças significativas ($p < 0,05$) nas concentrações de nitrato e nitrito entre os microcosmos controle e tratamento para as amostras de água intersticial dos experimentos estéreis.

Observando as concentrações de nitrato e amônio nas amostras de coluna de água não foram observadas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os microcosmos controle e tratamento.

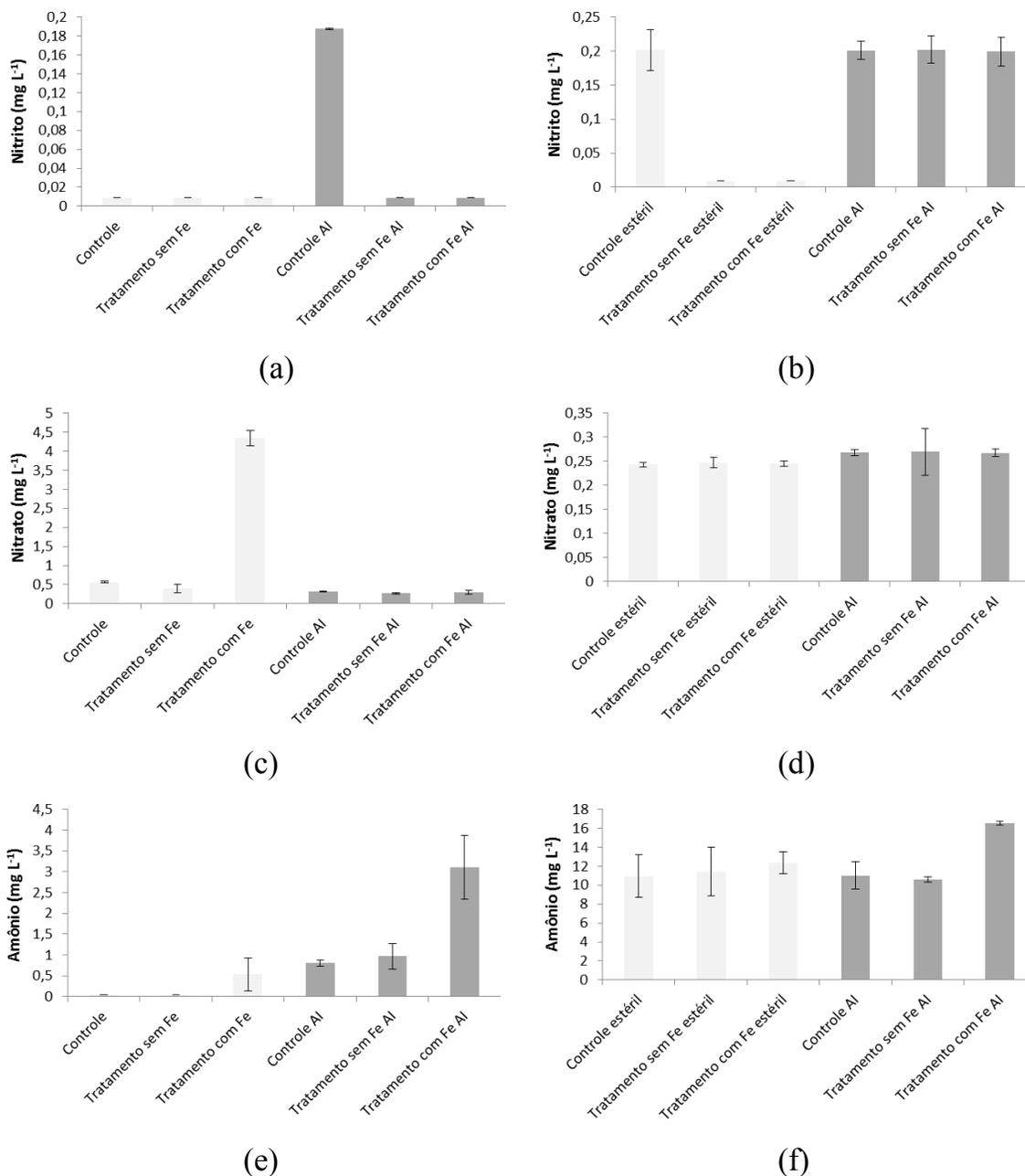


FIGURA 6.26 - Determinação de nitrito (mg L^{-1}) no experimento (a) não estéril e (b) estéril; nitrato (mg L^{-1}) no experimento (c) não estéril e (d) estéril e determinação de amônio (mg L^{-1}) no experimento (e) não estéril e (F) estéril. AI: água intersticial.

6.4.2.4 - Redução de ortofosfato na coluna de água

Na FIGURA 6.27 está ilustrada a concentração de ortofosfato na coluna de água e na água intersticial.

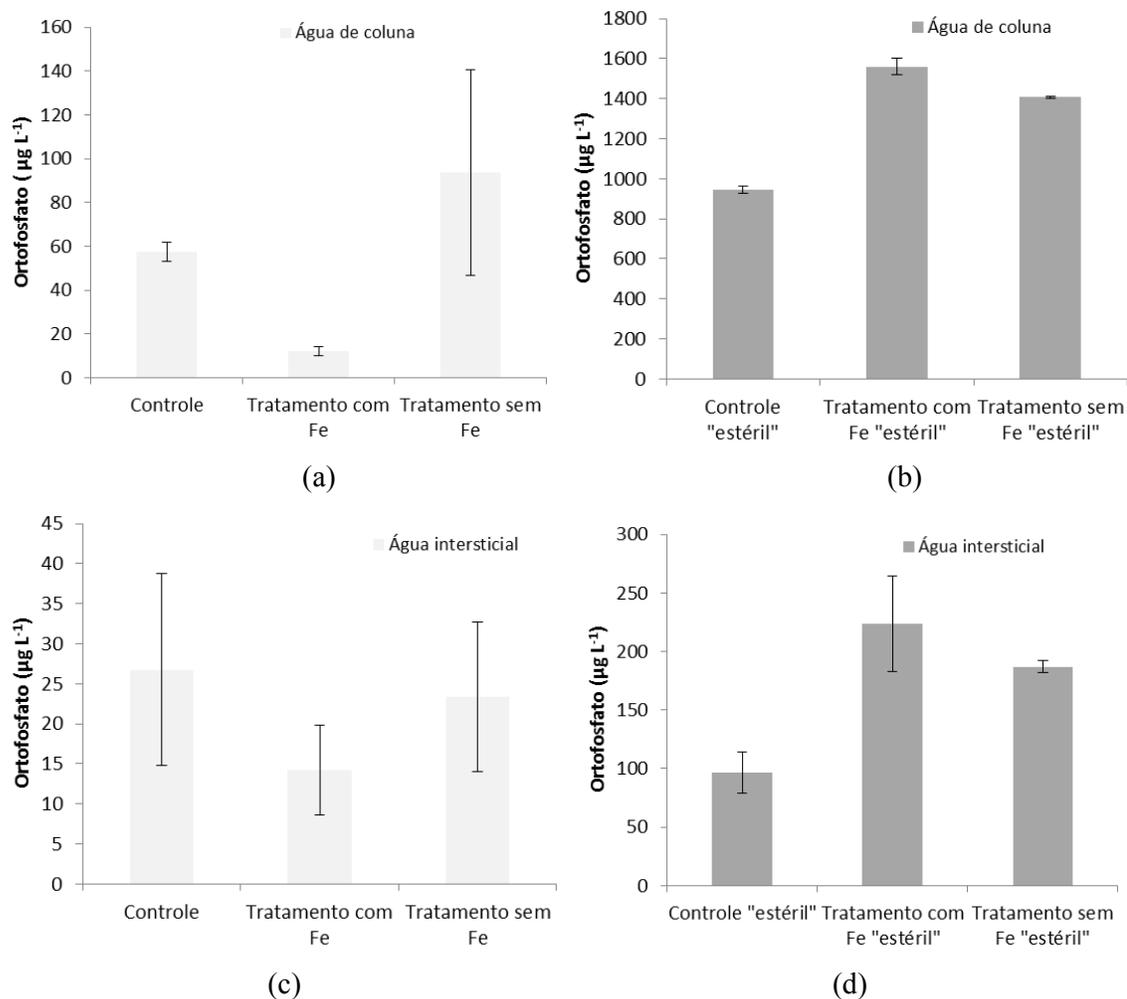


FIGURA 6.27 - Determinação de fósforo ($\mu\text{g L}^{-1}$) na forma de ortofosfato na (a) coluna de água não estéril, (b) coluna de água estéril, (c) água intersticial não estéril e (d) água intersticial estéril.

A concentração de ortofosfato na coluna de água e na água intersticial no experimento estéril foi significativamente ($p < 0,05$) maior do que no não estéril, isto pode ter ocorrido devido à autoclavagem das amostras de sedimento. A alta temperatura à alta pressão podem alterar as características de adsorção, o que pode promover um grande fluxo interno de fósforo do sedimento para a coluna de água.

Uma maior concentração de ortofosfato foi encontrada na coluna de água e na água intersticial dos microcosmos que não contem ferro no caso do

experimento não estéril, evidenciando um maior fluxo interno nesses microcosmos.

Nas amostras de coluna de água dos experimentos estéreis foi observada uma maior concentração de ortofosfato nos microcosmos que contem ferro, isto ocorreu, pois, não houve formação biogênica do biofilme devido a ausência de bactérias oxidantes de Fe(II), logo uma maior concentração de ferro previamente adicionado a serragem pode promover um deslocamento do equilíbrio, favorecendo a oxidação do ferro.

As análises estatísticas mostraram que o tratamento com ferro previamente adicionado à serragem promoveu mudanças significativas ($p < 0,05$) na concentração de ortofosfato presente na coluna de água dos experimentos estéril e não estéril. Já para as amostras de água intersticial nenhuma alteração significativa ($p < 0,05$) foi provocada pelos tratamentos propostos nos experimentos estéril e não estéril.

6.4.2.5 - Determinação de fósforo total em água e sedimento

Na FIGURA 6.28 estão apresentados os resultados de concentração de fósforo total na coluna de água e na água intersticial.

As maiores concentrações de fósforo total foram determinadas nos microcosmos estéreis, isto ocorreu devido ao maior fluxo interno como já mencionado. Nos microcosmos não estéreis não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre os microcosmos tratamento e o controle tanto para coluna de água como para água intersticial.

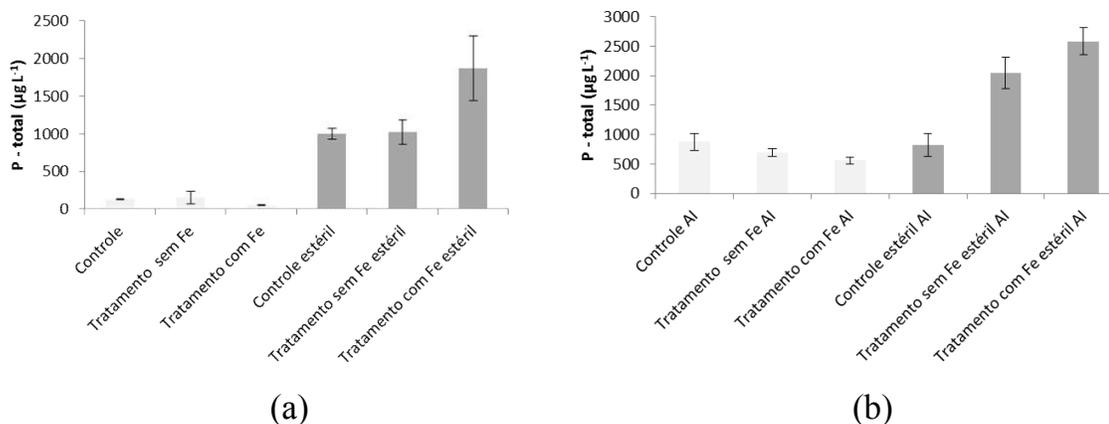


FIGURA 6.28 - Determinação de P-total ($\mu\text{g L}^{-1}$) na (a) coluna de água e (b) água intersticial (AI).

Nas amostras de coluna de água e água intersticial do microcosmo estéril no experimento com prévia adição de ferro, foram determinados valores de fósforo total significativamente maiores ($p < 0,05$) do que no controle, indicando possivelmente um maior fluxo interno nestes microcosmos comprado aos demais, corroborando com os dados de concentração de ortofosfato.

Na FIGURA 6.29 é ilustrada a concentração de fósforo total no sedimento dos microcosmos controle e tratamento.

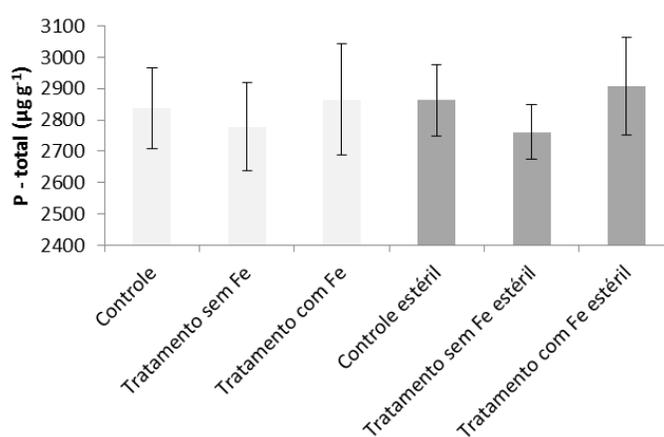


FIGURA 6.29 - Determinação de P-total ($\mu\text{g g}^{-1}$) no sedimento.

Os valores elevados de P total encontrados nos sedimentos do reservatório evidenciaram a eutrofização do reservatório estudado. A

concentração de fósforo total no sedimento não foi significativamente ($p < 0,05$) influenciada pelos tratamentos proposto.

Foi possível notar que mesmo após todo o período de incubação o sedimento continuou apresentando um grande estoque de fósforo, evidenciando desta forma que este compartimento ambiental poderá ser fonte de nutrientes para coluna de água por muito tempo mesmo após o abatimento de fontes externas de nutrientes.

6.4.2.6 - Metais nas amostras de água e sedimento

Na TABELA 6.13 estão apresentados os valores de concentrações dos metais presentes nas águas intersticiais de sedimentos.

Os valores de concentração para os metais Cd, Cr e Cu nos microcosmos controle e tratamento, tanto nos experimentos estéreis como não estéreis foram inferiores aos valores de LQ do método.

Nos experimentos estéreis a concentração do Ni é significativamente ($p < 0,05$) maior do que nos experimentos não estéreis tanto nos microcosmos com prévia adição de ferro como nos sem ferro, isto ocorreu no tratamento e controle.

Realizando a análise estatística com as concentrações de chumbo foi possível constatar que não há diferenças significativas entre os microcosmos estéreis e não estéreis, bem como não há diferenças entre os microcosmos tratamento com e sem adição de Fe.

Os valores de concentrações de zinco nas amostras de água intersticial não apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os experimentos estéreis e não estéreis, bem como entre os microcosmos com e sem prévia adição de ferro no biossorvente, logo neste caso o tratamento proposto não interfere nas concentrações do metal zinco.

TABELA 6.13 – Valores de concentração (mg L^{-1}) de metais dissolvidos nas amostras de água intersticial de sedimentos dos microcosmos controle (C) e tratamento (T).

Tempo		Metais (mg L^{-1})						
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe
240 dias com Fe	C	< 0,004	< 0,016	< 0,008	< 0,006	0,035 $\pm 0,002$	0,031 $\pm 0,006$	0,37 $\pm 0,04$
	T	< 0,004	< 0,016	< 0,008	0,007 $\pm 0,001$	0,038 $\pm 0,008$	0,053 $\pm 0,016$	0,52 $\pm 0,10$
240 dias sem Fe	C	< 0,004	< 0,016	< 0,008	< 0,006	0,035 $\pm 0,002$	0,031 $\pm 0,006$	0,37 $\pm 0,04$
	T	< 0,004	< 0,016	< 0,008	< 0,006	0,029 $\pm 0,005$	0,037 $\pm 0,004$	0,56 $\pm 0,28$
247 dias com Fe	C	< 0,004	< 0,016	< 0,008	0,014 $\pm 0,002$	0,042 $\pm 0,007$	0,038 $\pm 0,009$	2,53 $\pm 0,35$
	T	< 0,004	< 0,016	< 0,008	0,013 $\pm 0,001$	0,031 $\pm 0,002$	0,039 $\pm 0,011$	2,82 $\pm 0,68$
247 dias sem Fe	C	< 0,004	< 0,016	< 0,008	0,014 $\pm 0,002$	0,042 $\pm 0,007$	0,038 $\pm 0,009$	2,53 $\pm 0,35$
	T	< 0,004	< 0,016	< 0,008	0,011 $\pm 0,000$	0,031 $\pm 0,002$	0,047 $\pm 0,007$	0,34 $\pm 0,16$

Analisando os valores de concentração de ferro foi possível constatar que não há diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os microcosmos controle e tratamento nos experimentos não estéreis, porém nos experimentos estéreis os valores de concentração de ferro nos microcosmos tratamento são significativamente ($p < 0,05$) maiores do que nos controle. Os valores de concentração do metal ferro diferem significativamente ($p < 0,05$) nos

microcosmos estéreis e não estéreis, tanto nos experimentos com prévia adição de ferro quanto nos que não tiveram ferro adicionado ao biossorvente.

Na TABELA 6.14 estão apresentados os valores de concentração para os metais estudados nas amostras de coluna de água.

TABELA 6.14 – Valores de concentração (mg L^{-1}) de metais dissolvidos nas amostras de coluna de água dos microcosmos controle (C) e tratamento (T).

Tempo		Metais (mg L^{-1})						
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe
240 dias com Fe	C	< 0,004	< 0,016	< 0,008	< 0,006	0,036 $\pm 0,003$	0,015 $\pm 0,002$	0,026 $\pm 0,002$
	T	< 0,004	< 0,016	< 0,008	0,009 $\pm 0,003$	0,037 $\pm 0,000$	0,044 $\pm 0,020$	0,026 $\pm 0,004$
240 dias sem Fe	C	< 0,004	< 0,016	< 0,008	< 0,006	0,036 $\pm 0,003$	0,015 $\pm 0,002$	0,026 $\pm 0,002$
	T	< 0,004	< 0,016	< 0,008	0,008 $\pm 0,002$	0,028 $\pm 0,005$	0,018 $\pm 0,002$	0,69 $\pm 0,45$
247 dias com Fe	C	< 0,004	< 0,016	< 0,008	0,008 $\pm 0,002$	0,027 $\pm 0,002$	0,034 $\pm 0,008$	1,11 $\pm 0,55$
	T	< 0,004	< 0,016	< 0,008	0,012 $\pm 0,001$	0,036 $\pm 0,006$	0,050 $\pm 0,005$	11,41 $\pm 1,92$
247 dias sem Fe	C	< 0,004	< 0,016	< 0,008	0,008 $\pm 0,002$	0,027 $\pm 0,002$	0,034 $\pm 0,008$	1,11 $\pm 0,55$
	T	< 0,004	< 0,016	< 0,008	0,010 $\pm 0,000$	0,027 $\pm 0,006$	0,068 $\pm 0,022$	12,98 $\pm 1,92$

É possível observar que os valores de concentração para os metais Cd, Cr e Cu nos microcosmos controle e tratamento, tanto nos experimentos estéreis como não estéreis foram inferiores aos valores de LQ do método.

A partir das análises estatísticas é possível constatar que as concentrações dos metais níquel e chumbo nas amostras de coluna de água não são afetadas pelo tratamento proposto. Ainda é possível dizer que a prévia adição de ferro não altera significativamente a concentração destes metais, isto é observado nos microcosmos controle e tratamento em ambos os experimentos, estéreis e não estéreis.

Os valores de concentração do metal zinco nas amostras de coluna de água nos microcosmos tratamento estéreis com e sem prévia adição de ferro são significativamente ($p < 0,05$) maiores do que nos microcosmos controle, contudo a prévia adição de ferro no bioissorvente não alterou significativamente ($p < 0,05$) a concentração deste metal.

As concentrações de ferro nos microcosmos tratamento sem prévia adição de ferro no experimento não estéril são significativamente ($p < 0,05$) maiores do que no experimento sem ferro. Nos experimentos estéreis a concentração de ferro na coluna de água é influenciada pelo tratamento proposto nos microcosmos com e sem prévia adição de ferro ao bioissorvente.

Na TABELA 6.15 estão apresentados os valores de concentração para os metais estudados nas amostras de sedimento.

Os valores de concentração do elemento Cd nas amostras de sedimento não apresentaram variação estatística nos experimentos não estéreis. Para os microcosmos tratamento os valores variaram entre 1,37 e 1,44 mg kg⁻¹, já nos microcosmos controle essa variação foi de 1,25 a 1,44 mg kg⁻¹.

As concentrações de crômio nas amostras de sedimento nos microcosmos estéril com prévia adição de ferro são significativamente ($p < 0,05$) menores do que nos microcosmos sem ferro.

Os valores de concentração de cobre nos microcosmos controle estéreis diferem significativamente ($p < 0,05$) dos microcosmos tratamento com e sem prévia adição de ferro ao bioissorvente. Contudo não há diferenças significativas entre os experimentos estéreis e não estéreis.

TABELA 6.15 – Valores de concentração (mg kg^{-1}) de metais nas amostras de sedimento dos microcosmos controle (C) e tratamento (T).

Tempo		Metais (mg kg^{-1})						
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe
240 dias	C	1,47 $\pm 0,03$	34,82 $\pm 0,96$	51,06 $\pm 0,80$	46,86 $\pm 1,19$	15,61 $\pm 0,23$	0,015 $\pm 0,002$	53.805 ± 2.242
	com Fe T	1,42 $\pm 0,04$	35,75 $\pm 0,63$	49,92 $\pm 0,46$	47,11 $\pm 0,57$	15,86 $\pm 0,08$	0,044 $\pm 0,020$	52.460 ± 1.643
240 dias	C	1,47 $\pm 0,03$	34,82 $\pm 0,96$	51,06 $\pm 0,80$	46,86 $\pm 1,19$	15,61 $\pm 0,23$	0,015 $\pm 0,002$	53.805 ± 2.242
	sem Fe T	1,44 $\pm 0,02$	35,81 $\pm 0,40$	50,23 $\pm 0,06$	47,42 $\pm 0,03$	15,97 $\pm 0,24$	0,018 $\pm 0,002$	48.194 ± 2.005
247 dias	C	1,25 $\pm 0,17$	31,54 $\pm 3,84$	41,32 $\pm 0,47$	41,74 $\pm 6,38$	13,58 $\pm 2,42$	0,034 $\pm 0,008$	51.290 ± 1.894
	com Fe T	1,37 $\pm 0,03$	34,11 $\pm 0,25$	50,03 $\pm 0,40$	45,93 $\pm 0,12$	15,74 $\pm 0,01$	0,050 $\pm 0,005$	51.776 ± 3.050
247 dias	C	1,25 $\pm 0,17$	31,54 $\pm 3,84$	41,32 $\pm 0,47$	41,74 $\pm 6,38$	13,58 $\pm 2,42$	0,034 $\pm 0,008$	51.290 ± 1.894
	sem Fe T	1,37 $\pm 0,02$	34,88 $\pm 0,36$	50,68 $\pm 0,47$	46,98 $\pm 0,36$	15,66 $\pm 0,09$	0,068 $\pm 0,022$	54.377 ± 3.370

Os elementos Ni, Pb e Zn apresentaram valores que no decorrer do experimento não sofreram alterações significativas tanto nos experimento estéreis como não estéreis. Os valores de concentração nos microcosmos tratamento variam entre 45,93 e 47,42 mg kg^{-1} para Ni, 15,66 e 15,97 mg kg^{-1} para Pb, 0,018 e 0,068 mg kg^{-1} para Zn. Os valores de concentração nos microcosmos controle variaram entre 46,86 e 41,74 mg kg^{-1} para Ni, 13,58 e 15,61 mg kg^{-1} para Pb, 0,015 e 0,034 mg kg^{-1} para Zn.

Os valores de concentrações de ferro nos microcosmos não estéril com prévia adição de ferro ao bioissorvente são significativamente ($p < 0,05$) maiores do que nos microcosmos sem ferro.

Como descrito anteriormente os valores de concentração dos metais encontrados nos sedimentos serão comparados com os Valores Guia de Qualidade de Sedimentos (VGQS), descritos na TABELA 6.8. Ressaltando que os resultados mostrados na TABELA 6.15 são referentes à extração da fração de metais potencialmente biodisponíveis dos sedimentos.

Os valores de concentrações de Cd e Cu nos microcosmo controle e tratamento, bem como nos experimentos estéreis e não estéreis violaram o nível limiar de efeito (*TEL*), maiores concentrações de cobre podem estar relacionadas à aplicação de sulfato de cobre para controle de floração de cianobactérias.

Os valores de concentração do metal Ni apresentaram violações do PEL nos experimentos estéreis e não estéreis, tanto para os microcosmos controle quanto para os microcosmos tratamento. Os metais crômio, chumbo e zinco não tiveram concentrações que violassem os VGQS usados neste trabalho.

6.4.2.7 - Adsorção de fósforo na serragem

Na FIGURA 6.30 é apresentado o gráfico de P-total adsorvido na serragem.

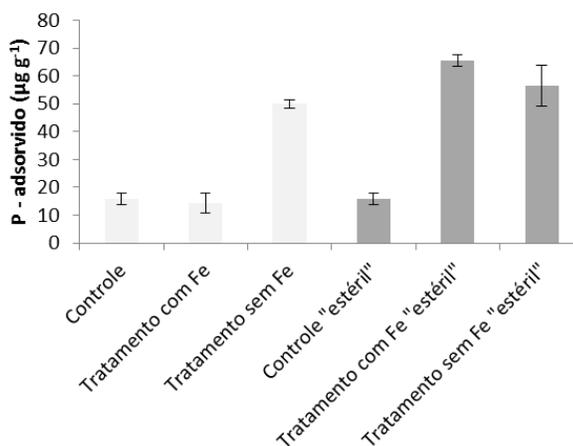


FIGURA 6.30 - Fósforo ($\mu\text{g g}^{-1}$) adsorvido no bioissorvente dos microcosmos de Barra Bonita.

Ao analisar os dados do experimento não estéril foi possível verificar que a adição de ferro na serragem não promoveu uma maior adsorção de fósforo, uma vez que a serragem sem prévia adição de ferro adsorveu $48,9 \mu\text{g g}^{-1}$ no período de 240 dias. Não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre o controle e o tratamento que continha a serragem com ferro previamente adicionado.

Nos experimentos estéreis há diferença significativa entre ambos os microcosmos tratamentos e o controle, sendo que uma maior adsorção ocorreu nos microcosmos que continham ferro previamente adicionado à serragem, neste houve uma adsorção de $66,9 \mu\text{g g}^{-1}$ no período de 247 dias.

Há indícios de que o ferro no experimento estéril pode favorecer a adsorção por meio do deslocamento do equilíbrio entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} como já descrito. Vale ressaltar que a adsorção de fósforo foi maior no experimento estéril, o que evidencia que as bactérias oxidantes de ferro pode não ser a principal via para adsorção de fósforo na serragem.

O valor de fósforo adsorvido na serragem deste experimento foi superior ao valor adsorvido no experimento realizado com amostras de água e sedimento do reservatório de Ibitité. Uma possível explicação para isto é o fato do segundo experimento ter duração de 240/247 dias, enquanto, o primeiro experimento teve duração de 159 dias. Postula-se que um maior tempo de exposição do biossorvente na coluna de água favoreça uma maior taxa de adsorção de fósforo.

Há evidências de que a serragem proposta como um biossorvente para fósforo pode ser considerado um material potencial uso, principalmente porque este é considerado resíduo para as indústrias madeireiras, de fácil aquisição e de baixo custo. Mais estudos se fazem necessários a fim de verificar as melhores condições para o uso desta técnica, como por exemplo, uso de uma serragem com maior tamanho nas partículas.

6.4.2.8 - Adsorção de metais na serragem

Na TABELA 6.16 estão apresentados os valores de concentração para os metais estudados nas amostras de bioissorvente presente nos microcosmos tratamento.

TABELA 6.16 – Valores de concentração (mg kg^{-1}) de metais nas amostras de bioissorvente dos microcosmos tratamento.

Tratamento	Metais (mg kg^{-1})						
	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe
Serragem <i>in natura</i>	< 0,36	< 1,77	1,24 $\pm 0,07$	0,77 $\pm 0,06$	< 1,68	5,47 $\pm 0,78$	157,31 $\pm 27,30$
Tratamento não estéril sem Fe	< 0,36	< 1,77	0,96 $\pm 0,23$	1,20 $\pm 0,12$	< 1,68	4,73 $\pm 0,53$	255,49 $\pm 47,14$
Tratamento não estéril com Fe	< 0,36	< 1,77	1,57 $\pm 0,25$	3,88 $\pm 1,38$	< 1,68	11,67 $\pm 1,05$	2.159 ± 147
Tratamento estéril sem Fe	< 0,36	< 1,77	1,22 $\pm 0,16$	1,16 $\pm 0,07$	< 1,68	7,08 $\pm 1,02$	1.793 $\pm 22,83$
Tratamento estéril com Fe	< 0,36	< 1,77	1,87 $\pm 0,03$	3,38 $\pm 0,29$	< 1,68	9,96 $\pm 0,85$	3.227 ± 580

Observando a TABELA 6.16 é possível verificar que os metais Cd, Cr e Pb apresentaram valores de concentrações inferiores aos valores de LQ, portanto esses metais não estão presentes originalmente na serragem bem como não foram adsorvidos pela mesma durante o tempo de incubação.

Os valores de concentração dos metais cobre e níquel no bioissorvente no microcosmo tratamento estéril com prévia adição de ferro são significativamente ($p < 0,05$) maiores do que no controle, bem como significativamente maiores do que no experimento estéril sem prévia adição de ferro a serragem.

Analisando as concentrações de zinco adsorvido na serragem é possível constatar que houve um aumento significativo ($p < 0,05$) deste metal apenas nos experimentos (estéril e não estéril) com prévia adição de ferro. Por fim o ferro, considerado um elemento de grande importância para bioadsorção de fósforo, a concentração deste aumentou significativamente ($p < 0,05$) ao longo de todos os experimentos, corroborando com os dados de adsorção de fósforo que possivelmente aumentam à medida que aumenta a formação de oxihidróxidos de Fe(III) no bioadsorvente. Ainda é possível constatar que no experimento estéril houve uma maior adsorção de ferro no experimento, indicando que neste poderá haver maior adsorção de fósforo.

Mediante a possibilidade de aplicação do bioadsorvente como um possível fertilizante, foi utilizado para critério de avaliação das concentrações desses metais presente no bioadsorvente a CONAMA nº 375/2006 (TABELA 6.12), nenhum metal teve concentrações superiores aos valores estabelecidos pela referida legislação, evidenciando desta forma o potencial uso da serragem como bioadsorvente quanto à presença de metais.

6.5 - Viabilidade do uso da serragem como bioadsorvente para fósforo

Na avaliação da tecnologia proposta para remediação de ambientes eutrofizados é preciso levar em consideração a relação custo – benefício bem como a viabilidade de aplicação da mesma. Um fator importante que deve ser considerado é a possível reutilização do fósforo recuperado na agricultura. O tratamento proposto consiste em uma nova técnica de remediação, e desta forma ainda não há relatos na literatura, acerca da sua aplicação.

O sucesso da aplicação de uma técnica de remediação *in situ* depende do abatimento de fluxos externos de fósforo, demandando conseqüentemente o controle das fontes de emissão de P. Foi possível estimar a quantidade necessária de serragem a ser utilizada na remediação bem como a

quantidade da mesma que seria necessária em uma aplicação como fertilizante tomando por base os experimentos em microcosmos.

Considerando um balanço de massas que leva em conta que a taxa de adsorção de fósforo na serragem no caso do experimento de Ibirité é de $16 \mu\text{g P g}^{-1}$, e que o volume total do reservatório é de $21,2 \times 10^9 \text{ L}$, com uma concentração média de $40 \mu\text{g P-PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ na coluna de água totaliza-se um estoque de 848 kg P disponível para remoção somente da coluna de água. Tal quantidade demandaria o uso de 53.000 t de serragem para a total remoção do P presente na coluna de água. Mediante este cenário, a idéia da aplicação da técnica proposta tão somente para a recuperação do reservatório não pareceria tão promissora.

Contundo, incluindo na ponderação a possibilidade de uso da serragem como possível fertilizante dentro de um panorama de escassez global algumas novas considerações podem ser apresentadas. Levando em conta uma cultura de feijão que necessita de $80 - 320 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$, quantidade esta variável em função do tipo de solo, ou seja, uma massa de $35 - 140 \text{ kg P ha}^{-1}$ seria necessária, demandando uma aplicação de aproximadamente $777 - 21.756 \text{ t}$ de serragem por ha de plantação de feijão (considerando valor disponível para plantas - $45 \mu\text{g P g}^{-1}$ serragem). Ponderando que um caminhão pode transportar cerca de 30 t de serragem seriam necessários de $26 - 725$ caminhões de serragem por hectare de plantação.

No caso de um balanço de massas para Barra Bonita, considerando as mesmas bases de cálculo, porém com uma adsorção na serragem de $49 \mu\text{g P g}^{-1}$, volume de $3,6 \times 10^{12} \text{ L}$ e concentração média de $40 \mu\text{g P L}^{-1}$ na forma de ortofosfato é possível calcular um estoque de 145 t P-PO_4^{3-} na coluna de água, que demandariam para remoção o uso de 2.950.000 t de serragem.

Considerando a mesma cultura de feijão anteriormente descrita e utilizando o biossorvente empregado nos microcosmos do experimento de Barra Bonita-SP (considerando uma taxa de adsorção de $67 \mu\text{g P g}^{-1}$), seria agora

necessária uma aplicação de 522 – 14.616 t de serragem por ha de plantação de feijão ou algo entre 18 – 502 caminhões de serragem por hectare de plantação.

Em ambos os casos os valores não mostram uma viabilidade imediata de aplicação. Contudo, mediante o esgotamento das jazidas de rocha fosfática, e conseqüente inviabilização da produção de fertilizantes, o uso da serragem como biossorvente para fósforo visando posterior reuso nas atividades agrícolas, pode ser considerada uma técnica com potencial uso mediante mais estudos, como por exemplo empregando serragem com diferenças físicas de dimensão dos fragmentos e até mesmo considerando a sua associação com outros tipos de fertilizantes.

7 - CONCLUSÕES

Os estudos conduzidos em microcosmos visando à determinação de uma nova técnica de remediação para ambientes eutrofizados permitiram algumas conclusões, que estão a seguir descritas:

- ✓ Foi possível constatar uma remoção de cerca de 90% de ortofosfato na coluna de água dos microcosmos montados com amostras do reservatório de Ibirité;

- ✓ Mesmo após o término do experimento o estoque de fósforo presente nos sedimentos continuou significativo, o que indica a provável manutenção de um fluxo interno durante muito tempo, mesmo após remoção de ortofosfato da coluna de água;

- ✓ Houve um aumento significativo na concentração de matéria orgânica nos microcosmos, contudo esta foi oxidada no decorrer do experimento pela presença de oxigênio;

- ✓ O tratamento provocou uma diminuição do oxigênio dissolvido na coluna de água, porém ao longo do experimento as concentrações

deste foram reestabelecidas, conforme demonstra a comparação entre controle e tratamento;

✓ O tratamento com o bioissorvente nas amostras de Ibirité promoveu uma mudança nas condições redox das amostras de coluna de água diminuindo significativamente os valores de potencial redox. Contudo, isto foi observado somente no início, quando ocorreu liberação de matéria orgânica a partir do bioissorvente. No decorrer dos experimentos este parâmetro foi reestabelecido, após a oxidação da matéria orgânica liberada;

✓ Foi possível mimetizar as condições de campo no experimento em laboratório, uma vez que as condições de potencial redox foram mantidas nos sedimentos e água intersticial;

✓ Houve uma maior retenção de P nos experimentos estéreis, o que indica que as bactérias oxidantes de ferro podem não ser fundamentais para o processo de adsorção, o que evidencia que este pode ocorrer de diversas maneiras;

✓ Nos experimentos não estéreis a prévia adição de ferro não promoveu uma maior adsorção de fósforo, denotando que esta não foi influenciada pela maior concentração de ferro no bioissorvente.

Sabendo que este trabalho objetivou estudar uma nova técnica de remediação de ambiente eutrofizados, a principal conclusão dos experimentos em microcosmos foi que, o uso do bioissorvente promoveu diminuição de ortofosfato na coluna de água, se mostrando uma técnica em potencial uso, que necessita, porém, de maiores estudos para que as melhores condições para aplicação desta sejam determinadas.

Ações urgentes devem ser direcionadas para minimizar os efeitos da eutrofização nos sistemas aquáticos, sobretudo quanto ao tratamento de esgotos domésticos, baseadas em programas estratégicos aliando conhecimento científico com políticas públicas. Essas ações já vêm sendo realizadas com

resultados positivos pela Comunidade Europeia, baseadas no estabelecimento de metas para melhorar a qualidade ecológica das águas.

Há diversas avaliações ainda não conclusivas com respeito à depleção das jazidas fosfáticas. Contudo, a despeito das dificuldades de estimar a quantidade de fósforo remanescente passível de ser extraído, é certo que este elemento é um recurso finito e extremamente importante para a manutenção da qualidade de vida da sociedade. Portanto, desenvolver métodos para a recuperação de fósforo presente em águas residuárias e corpos aquáticos eutrofizados, bem como aprimorar as práticas de aplicação dos fertilizantes, implementar o reuso seguro de resíduos orgânicos, esterco e excrementos de animais e humanos são medidas de extrema importância visando a segurança hídrica e alimentar global.

8 - NOVAS PERSPECTIVAS DE ESTUDOS

Mediante o estudo foi constatado que a serragem é um material promissor a ser usado na remediação de ambientes eutrofizados bem como na agricultura como fertilizante. Sugere-se que estudos complementares sejam realizados a fim de verificar a melhor condição de uso da serragem como bioissorvente:

- ✓ Realizar experimentos em microcosmos para avaliar a eficiência de uma serragem com tamanho de partícula maior como bioissorvente na retenção de ortofosfato presente na coluna de água e sedimentos de ambientes aquáticos eutrofizados;
- ✓ Aumentar a classe de contaminantes que podem ser adsorvidos na serragem, neste caso metais e contaminantes emergentes deverão ser avaliados no bioissorvente;
- ✓ Avaliar a viabilidade do uso do bioissorvente como um fertilizante na agricultura por meio de testes de toxicidade em culturas de cebola realizadas em laboratório;

✓ Avaliar a presença de eventuais patógenos presentes no biossorvente que poderiam ser prejudiciais se aplicado como fertilizantes em solos.

9 - REFERÊNCIAS

ABE, D. S.; SIDAGIS GALLI, C.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; TUNDISI, J. E. M.; GRIMBERG, D. E.; MEDEIROS, G. R.; TEIXEIRA-SILVA, V. & TUNDISI, J. G. “The effect of eutrophication on greenhouse gas emissions in three reservoirs of the Middle Tietê River, Southeastern Brazil”. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, **30**: 822, 2009.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13934: Determinação de ferro – Método colorimétrico da ortofenantrolina. Rio de Janeiro, 1997.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7181: Análise granulométrica de solos/ Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro, 1982.

AES – Eletropaulo, 2016 Disponível em: <http://www.aestiete.com.br/usinas/Paginas/Usinas.aspx>. Acessado em 28 de março de 2015.

ANDERSEN, J. M. “An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments”. *Water Res.*, **10**: 329, 1976.

APHA, Standard methods: for examination of water and wastewater. 18th Edition, 1992.

APHA, Standard methods: for examination of water and wastewater. 21th Edition, 2005.

ASHLEY, K.; CORDELL, D. & MAVINIC, D. “A brief history of phosphorus: From the philosopher’s stone to nutrient recovery and reuse”. *Chemosphere*, **84**: 737, 2011.

BAKER, L. A. “Can urban P conservation help to prevent the brown devolution?”. *Chemosphere*, **84**: 779, 2011.

BARBOSA, F. A. R. Projeto Ibitaré – Relatório 1 - A qualidade ambiental das sub-bacias dos Ribeirões Ibitaré e Pintados: Uma proposta integrada do reservatório de Ibitaré, Município de Ibitaré – MG. UFMG, Belo Horizonte – MG, 2008.

BARBOSA, F. A. R. Projeto Ibitaré – Relatório Final - Padrões de estratificação térmica/química e suas implicações para a estrutura da comunidade bentônica, qualidade da água e conservação da Represa Ibitaré - REGAP/Petrobrás, MG. UFMG, Belo Horizonte – MG, 2003.

BELLANGER, B.; HUONN S.; STEINMANN, P.; CHABAUX, F.; VELASQUEZ, F.; VALLÈS, V.; ARN, K.; CLAUER, N. & MARIOTTI, A. “Oxic–anoxic conditions in the water column of a tropical freshwater reservoir (Peña-Larga dam, NW Venezuela)”. *App. Geochem.*, **19**: 1295, 2004.

BENYOUCEF, S. & AMRANI, M. “Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution by chemically modified biosorbent”. *Desalination and Water Treatment.*, **44**: 306, 2012.

BICUDO, C. E. M.; TUNDISI, J. G. & SCHEUENSTUHL, M. C. B. Disponibilidade, poluição e eutrofização das águas. Instituto de botânica, São Paulo, 2011.

BUZELLI, G. M. & CUNHA-SANTINO, M. B. “Análise e diagnóstico da qualidade da água e estado trófico do reservatório de Barra Bonita, SP”. *Ambi-
agua*, 8(1): 186, 2013.

CALIJURI, M. C. & DOS SANTOS, A. C. A. “Temporal variations in phytoplankton primary production in a tropical reservoir (Barra Bonita, SP – Brazil)”. *Hydrobiologia*, **445**: 11, 2001.

CARPENTER, S. R. & BENNETT, E. M. “Reconsideration of the planetary boundary for phosphorus”. *Environ. Res. Lett.*, **6**: 1, 2011.

CCME – Canadian Council of Ministers of Environment. Canadian sediment guidelines for protections of aquatic life: Summary Table. Winnipeg, 2002.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo, 2014. Disponível em: <http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios-2/relatorios-de-qualidade>. Acessado 02 de junho de 2016.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatórios de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo, 2013. Disponível em: <http://www.cetesb.gov.br/agua/rios/publicacoes.asp>. Acessado 16 de novembro de 2015.

CODD, G. A.; AZEVEDO, S. M. F. O.; BAGCHI, S. N.; BURCH, M. D.; CARMICHAEL, W. W.; HARDING, W. R.; KAIA, K. & UTKILEN, H. C. “A global network for cyanobacterial bloom and toxin risk management. Initial situation assessment and recommendations”. IHP-VI, Technical documents in hydrology (76th ed.). Paris: UNESCO, 2005.

CONCEIÇÃO, F. T.; ANTUNES, M. L. P. & DURRANT, S. F. “Radionuclide concentrations in raw and purified phosphoric acids from Brazil and their processing wastes: implications for radiation exposures”. *Environ. Geochem. Health.*, **34**: 103, 2012.

CONLEY, D. J.; PAERL, H. W.; HOWARTH, R. W.; BOESCH, D. F.; SEITZINGER, S. P.; HAVENS, K. E.; LANCELOT, C. & LIKENS, G. E. “Controlling Eutrophication: Nitrogen and Phosphorus”. *Science*, 323(5917): 1014, 2009.

COOKE, G.D.; WELCH, E.; MARTIN, A.B.; FULMER, D.G.; HYDE, J.B. & SCHRIEVE, G.D. “Effectiveness of Al, Ca, and Fe salts for control of internal phosphorus loading in shallow and deep lakes”. *Hydrobiologia*, **253**: 323, 1993.

CORDELL, D. “The Story of Phosphorus: Sustainability implications of global phosphorus scarcity for food security”, *Doctoral thesis*, Linköping University, Suécia, 2010.

CORDELL, D.; DRANGERT, J. & WHITE, S. “The story of phosphorus: Global food security and food for thought”. *Global Environ. Change*, 19(2): 292, 2009.

CORDELL, D.; JACKSON, M. & WHITE, S. “Phosphorus flows through the Australian food system: Identifying intervention points as a roadmap to phosphorus security”. *Environ. Sci. and Policy*, **87**: 102, 2013.

CORDELL, D.; ROSEMARIN, A.; SCHRODER, J. J. & SMIT, A. L. “Towards global phosphorus security: a systems framework for phosphorus recovery and reuse options”. *Chemosphere*, 84(6): 747, 2011.

CORDELL, D. & WHITE, S. “Tracking phosphorus security: indicators of phosphorus vulnerability in the global food system”. *Food security*, 7(2): 337, 2015.

CORDELL, D. & WHITE, S. “Life's Bottleneck: Sustaining the World's Phosphorus for a Food Secure Future”. *Annu. Rev. Environ. Res.*, **39**: 161, 2014.

CORDELL, D. & WHITE, S. “Peak Phosphorus: Clarifying the Key Issues of a Vigorous Debate about Long-Term Phosphorus Security”. *Sustainability*, **3**: 2027, 2011.

CUNHA, D. G. F.; CALIJURI, M. C. & LAMPARELLI, M. C. “A trophic state index for tropical/subtropical reservoirs (TSIts_r)”. *Ecol. Eng.*, **60**: 126, 2013.

DESMIDT, E.; GHYSELBRECHT, K.; ZHANG, Y.; PINOY, L.; BRUGGEN, B. V. D.; VERSTRAETE, W.; RABAEY, K. & MEESCHAERT, B. “Global

phosphorus scarcity and full scale P-recovery techniques: a review". *Environ. Sci. Technol.*, 45(4): 336, 2015.

DIJK, K. C.; LESSCHEN, J. P. & OENEMA, O. "Phosphorus flows and balances of the European Union Member States". *Sci Total Environ.*, **542**: 1078, 2016.

DOUGLAS, G. B.; ADENEY, J. A. & ROBB M. S. "A novel technique for reducing bioavailable phosphorus in water and sediments". *Int. Association Water Quality Conference on Diffuse Pollution*, 517, 1999

EEA, 2001. Eutrophication in Europe's coastal waters. Topic report 7/2001, European Environment Agency, Copenhagen.

EGEMOSE, S.; KASPER R.; ANDERSEN, F. Ø. & FLINDT, M. R. "Chemical Lake Restoration Products: Sediment Stability and Phosphorus Dynamics". *Environ. Sci. Technol.*, **44**: 985, 2010.

ESTEVEZ, F. A. *Fundamentos de Limnologia*. 2ª Ed., Rio de Janeiro-RJ, Interciência, 1998, 602p.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). *The State of the World's Land and Water Resources: Managing Systems at Risk*. London/Rome, Earthscan/FAO, 2011.

FOY, R. H. "Suppression of phosphorus release from lake sediments by addition of nitrate". *Water Res.*, 20(11): 1345, 1986.

FRICKE, A., KOPPRIO, G. A., ALEMANY, D., GASTALDI, M., NARVARTE, M., PARODI, E. R., et al. "Changes in Coastal Benthic Algae Succession Trajectories and Assemblages Under Contrasting Nutrient and Grazer Loads". *Estuaries and Coasts*, **39**: 462, 2016.

GAFSI, M.; KETLAB, A.; DJEHICLE, A. & GOTEICHA, K. "Study of efficiency of hypolimnetic aeration process on the preservation of the thermal stratification". *Desalination and Water Treatment*, 57(13), 6017-6023, 2016.

GARCIA, F. C.; BARBOSA, F. A. R.; BRAZ, S.; PETRUCIO, M. M. & FARIA, B. M. "Water Quality of an Urban Reservoir Subjected to Periodic Applications of Copper Sulphate: The Case of Ibirité Reservoir, Southeast Brazil". *Acta Limnol. Bras.*, 21(2): 235, 2009.

GAULT, A. G.; IBRAHIM, A.; LANGLEY, S.; RENAUD, R.; TAKAHASHI, Y.; BOOTHMAN, C.; LLOYD, J. R.; CLARK, I. D.; FERRIS, F. G. & FORTIN, D. "Microbial and geochemical features suggest iron redox cycling within bacteriogenic iron oxide-rich sediments". *Chem. Geol.* 28(1-2): 41-51, 2011.

HALLEGRAEFF, G. M. "A review of harmful algal blooms and their apparent global increase". *Phycologia* 32(2): 79, 1993.

HOAGLAND, P.; ANDERSON, D. M.; KAORU, Y. & WHITE, A. W. "The Economic Effects of Harmful Algal Blooms in the United States: Estimates, Assessment Issues, and Information Needs". *Estuaries* 25(4b): 819, 2002.

HUBBERT, M. K. "Energy from Fossil Fuels". *Science*, 109(2823): 103, 1949.

ISSA, S. A. M.; MOSTAFA, A. M. A. & LOTFY, A. E. M. "Radiological impacts of natural radioactivity in phosphate rocks from El-Sibaiya and Red Sea coast mines, Egypt". *J. Radioanal Nucl. Chem.*, **303**: 53, 2015.

JASINSKI, S. M. Phosphate rock. In: *Mineral Commodity Summaries 2015*. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 2015.

JEPPESEN, E.; SØNDERGAARD, M.; JENSEN, J. P.; HAVENS, K. E.; ANNEVILLE, O.; CARVALHO, L.; COVENEY, M. F.; et al. "Lake responses to reduced nutrient loading - an analysis of contemporary long-term data from 35 case studies". *Freshwater Biol.*, 50(10): 1747, 2005.

JÜRGENS, P. "A contaminação da praia da Barra da Tijuca e a poluição das lagoas". *FAPERJ*, 2007. Disponível em: <http://www.faperj.br/?id=915.2.4> acessado 29 outubro 2015.

KOREIVIENĖ, J.; ANNE, O.; KASPEROVIČIENĖ, J. & BURŠKYTĖ, V. “Cyanotoxin management and human health risk mitigation in recreational waters”. *Environ. Monit. Assess.* 186(7), 4443, 2014.

KUMMU, M.; DE MOEL, H.; PORKKA, M.; SIEBERT, S.; VARIS, O. & WARD, P. J. “Lost food, wasted resources: Global food supply chain losses and their impacts on freshwater, cropland, and fertilizer use”. *Sci. Total Environ.*, **438**: 477, 2012.

KUROKI, V.; BOSCO, G. E.; FADINI, P. S.; MOZETO, A. A.; CESTARI, A. R. & CARVALHO, W. A. “Use of a La(III)-modified bentonite for effective phosphate removal from aqueous media”. *J. Hazard. Mater.*, **274**: 124, 2014.

LAMPERT, W. & SOMMER, U. *Limnoecology: The ecology of lakes and streams*. 2ed. Oxford University Press, New York, 2007.

LEE, T. A.; ROLLWAGEN-BOLLENS, G. & BOLLENS, S. M. “The influence of water quality variables on cyanobacterial blooms and phytoplankton community composition in a shallow temperate lake”. *Environ. Monit. Assess.*, 187(6), 315, 2015.

LEONARDO, L.; DAMATTO, S. R.; GIOS, B. R. & MAZZILLI, B. P. “Lichen specie *Canoparmelia texana* as bioindicator of environmental impact from the phosphate fertilizer industry of São Paulo, Brazil”. *J. Radioanal Nucl. Chem.*, **299**: 1935, 2014.

LI, R. H.; LIU, S. M.; ZHANG, G. L.; REN, J. L. & ZHANG, J. “Biogeochemistry of nutrients in an estuary affected by human activities: The Wanquan River estuary, eastern Hainan Island, China”. *Cont. Shelf Res.*, **57**: 18, 2012.

LOBO, E. A.; SCHUCH, M.; HEINRICH, C. G.; COSTA, A. B.; DÜPONT, A.; WETZEL, C. E. & ECTOR, L. “Development of the Trophic Water Quality Index (TWQI) for subtropical temperate Brazilian lotic systems”. *Environ. Monit. Assess.*, 187(6), 354, 2015.

LONGPHUIRT, S. NÍ.; O'BOYLE, S.; WILKES, R.; DABROWSKI, T. & STENGEL, D. B. "Influence of Hydrological Regime in Determining the Response of Macroalgal Blooms to Nutrient Loading in Two Irish Estuaries". *Estuaries and Coasts*, **39**: 478, 2016.

MACDONALD, D.D., IGERSELL, C.G. & BERGER, T.A. "Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems". *Arch. Environm. Contam. Toxicol.*, **39**: 20, 2000.

MCINTOSH, J. Phoslock Application – Lake Okareka Final Report. Environment Bay of Plenty. Environmental Publication, 2007.

Ministério do Meio Ambiente. Levantamento sobre a geração de resíduos provenientes da atividade madeireira e proposição de diretrizes para políticas, normas e condutas técnicas para promover o seu uso adequado. Curitiba, 2009.

MOLISANI, M. M.; ESTEVES, F. A.; LACERDE, L. D.; REZENDO, C. E. "Emissões naturais e antrópicas de nitrogênio, fósforo e metais para a bacia do rio Macaé (Macaé, RJ, Brasil) sob influência das atividades de exploração de petróleo e gás na Bacia de Campos". *Quim. Nova*, 36(1): 27, 2013.

MOZETO, A. A. "Coleta de Sedimentos de Ambientes Aquáticos Continentais, Extração de Águas Intersticiais e Determinação Granulométrica". *IN: Métodos de Coleta, Análises Físico-químicas e Ensaio biológicos e Ecotoxicológicos de sedimento de água doce*. MOZETO, A. A.; UMBBUZEIRO, G. A. & JARDIM, W. F. (Eds.). Editora Cubo Multimídia, 2006. p. 25-36.

MOZETO, A. A. Projeto Ibirité – Relatório nº 6 – Relatório Final. Parte I: Biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes da represa do Ibirité. Parte II: Origem e geocronologia de sedimentos da represa do Ibirité (MG). Laboratório de Biogeoquímica Ambiental. DQ/UFSCar. São Carlos - SP. 116 p, 2003.

MOZETO, A. A.; YAMADA, T. M.; DE MORAIS, C. R.; NASCIMENTO, M. R. L.; FADINI, P. S.; TORRES, R. J.; SUEITT, A. P. E. & DE FARIA, B. M.

“Assessment of organic and inorganic contaminants in sediments of an urban tropical eutrophic reservoir”. *Environ. Monit. Assess.*, **186**: 815, 2014.

MURPHY, T. P.; LAWSON, A.; KUMAGAI, M. & BABIN, J. “Review of emerging issues in sediment treatment”. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, **2**: 419, 1999.

NISTI, M. B.; CAMPOS, M. P. & MAZZILLI, B. P. “Natural radionuclides content and radon exhalation rate from Brazilian phosphogypsum piles.” *J. Radioanal Nucl. Chem.*, **299**: 261, 2014.

PAERL, H. W. “Controlling Eutrophication along the Freshwater–Marine Continuum: Dual Nutrient (N and P) Reductions are Essential”. *Estuaries and Coasts*, **32**(4): 593, 2009.

PAN, G.; YANG, B.; WANG, D.; CHEN, H.; TIAN, B.; ZHANG, M.; YUAN, X. & CHEN, J. “In-lake algal bloom removal and submerged vegetation restoration using modified local soils”. *Ecol. Eng.*, **37**: 302, 2011.

PANTANO, G.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A. & FADINI, P. S. “Sustentabilidade no uso do fósforo: uma questão de segurança hídrica e alimentar”. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160086>

PARKER, K. A.; BECK, B. M. “Iron reduction and phosphorus release from lake sediments and BT horizon soil: incubation studies to explore phosphorus cycling”. In *Proceedings of the 2003 Georgia Water Resources Conference*, Institute of Ecology, T. U. O. G., Athens, Georgia, Ed. The University of Georgia, 2003.

PINTO-COELHO, R. M.; BRIGHENTI, L. S.; BEZERRA-NETO, J. F.; MORAIS J. R., C. A. & GONZAGA, A.V. “Effects of sampling effort on the estimation of spatial gradients in a tropical reservoir impacted by an oil refinery”. *Limnologica*, **40**(2): 126, 2010.

POURIA, S.; DE ANDRADE, A.; BARBOSA, J.; CAVALCANTI, R. L.; BARRETO, V. T.; WARD, C. J.; PREISER, W.; POON, G. K.; NEILD, G. H. & CODD, G. A. "Fatal microcystin intoxication in haemodialysis unit in Caruaru, Brazil". *Lancet*, 352(9121): 21, 1998.

PREPAS, E. E. & CHARETTE, T. "Worldwide Eutrophication of Water Bodies: Causes, Concerns, Controls". *IN: Treatise on Geochemistry*. HOLLAND, H.D. & TUREKIAN, K.K. Elsevier, 2003. p. 311-331.

QUINTÃO, J. M. B. Decomposição de macrófitas aquáticas em reservatórios com diferentes graus de trofia. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2012.

RAIZEN, 2016. Disponível em: <http://www.raizen.com/sobre-raizen/raizen-em-numeros>. Acessado 16 de junho de 2016.

RENTZ, J. A.; TURNER, I. P. & ULLMAN, J. L. "Removal of phosphorus from solution using biogenic iron oxides". *Water Res.*, 43(7): 2029, 2009.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. & MELO, L. F. C. "Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos". *Quim. Nova*, 27(5): 771, 2004.

RITTMANN, B. E.; MAYER, B.; WESTERHOFF, P. & EDWARDS, M. "Capturing the lost phosphorus". *Chemosphere*, 84(6): 846, 2011.

ROSS, C.; PETZOLD, H.; PENNER, A. & ALI, G. "Comparison of sampling strategies for monitoring water quality in mesoscale Canadian Prairie watersheds". *Environ. Monit. Assess.*, 187(7), 395, 2015.

RULKENS, W. "Introduction to the treatment of polluted sediments". *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.*, 4: 213, 2005.

RULLEY, J. E. & RUSCH, K. A. "An assessment of long-term post-restoration water quality trends in a shallow, subtropical, urban hypereutrophic lake". *Ecol. Eng.*, 19: 265, 2002.

SÁNCHEZ-ROMÁN, R. M.; FOLEGATTI, M. V. & ORELLANA-GONZÁLEZ, A. M. G. “Situação dos recursos hídricos nas bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí utilizando modelo desenvolvido em dinâmica de sistemas”. Eng. Agríc. Jaboticabal, 29(4): 578, 2009.

SANTOS, A. J. G.; SILVA, P. S. C.; MAZZILLI, B. P. & FÁVARO, D. I. T. “Radiological characterisation of disposed phosphogypsum in Brazil: evaluation of the occupational exposure and environmental impact”. Radiat. Prot. Dosim., **121**: 179, 2006.

SAUEIA, C. H. R.; MAZZILLI, B. P. & TADDEI, M. H. T. “Sequential radioanalytical method for the determination of U and Th isotopes, ^{226}Ra and ^{210}Po using alpha spectrometry in samples of the Brazilian phosphate industry”. J. Radioanal Nucl. Chem., **281**: 201, 2009.

SCHMIDT, C.; BEHRENS, S. & KAPPLER, A. “Ecosystem functioning from a geomicrobiological perspective - a conceptual framework for biogeochemical iron cycling”. Environ. Chem., 7(5): 399, 2010.

SCHOLZ, R. W. & WELLMER, F. “Approaching a dynamic view on the availability of mineral resources: What we may learn from the case of phosphorus?”. Global Environ. Change, 23(1): 11, 2013.

SEYHAN, D.; WEIKARD, H. & IERLAND, E. “An economic model of long-term phosphorus extraction and recycling”. Resources, Conservation and Recycling, **61**: 103, 2012.

SHINY, K. J.; REMANI, K. N.; NIRMALA, E.; JALAJA, T. K. & SASIDHARAN, V. K. “Biotreatment of wastewater using aquatic invertebrates, *Daphnia magna* and *Paramecium caudatum*”. Biosource Technol., 96(1): 55, 2005.

SILVA, G. S. & JARDIM, W. F. “Um novo índice de qualidade das águas para proteção da vida aquática aplicado ao rio Atibaia, região de Campinas/Paulínia - SP”. *Quim. Nova*, **29**: 689, 2006.

SILVÉRIO, P. F.; NASCIMENTO, M. R. L.; MOZETO, A. A. “Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos de Ambientes Aquáticos Continentais e Valores de Referência de Metais e Metalóides em Sedimentos”. *IN: Métodos de Coleta, Análises Físico-químicas e Ensaio biológicos e Ecotoxicológicos de sedimento de água doce*. MOZETO, A. A.; UMBBUZEIRO, G. A. & JARDIM, W. F. (Eds.). Editora Cubo Multimídia, 2006. p. 71-89.

SMELTZER, E. “A successful Alum/Aluminate Treatment of Lake Morey, Vermont”. *Lake and Reservoir Manage.*, 6(1): 9, 1990.

SMIL, V. “Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences”. *Annu. Rev. Energy Environ.*, **25**: 53, 2000.

SOARES, A. & MOZETO, A. A. “Water quality in the Tietê River reservoirs (Billings, Barra Bonita, Bariri and Promissão) and nutrient fluxes across sediment-water interface at Barra Bonita reservoir (SP-Brazil)”. *Acta Limnol. Bras.*, 18(3): 247, 2006.

STEEN, I. “Phosphorus availability in the 21st Century: Management of a non-renewable resource”. *Phosphorus and Potassium*, **217**: 25, 1998.

STUMM, W. & MORGAN, J. J. “Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters”, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.

SUEITT, A. P.; YAMADA, T. M.; OLIVEIRA, A. F.; BOTTA, C. M. R.; FADINI, P. S.; NASCIMENTO, M. R. L.; FARIA, B. M. & MOZETO, A. A. “Ecotoxicological risks of calcium nitrate exposure to freshwater tropical organisms: Laboratory and field experiments”. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **117**: 155, 2015.

- TAKEDA, I.; SOMURA, H. & MORI, Y. "Recovery of phosphorus from water bodies using iron-oxidizing bacteria and Woody biomass". *Ecol. Eng.*, **36**: 1064, 2010.
- TOWNSEND, A. R. & PORDER, S. "Agricultural legacies, food production and its environmental consequences". *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 109(16): 5917, 2012.
- TUNDISI, J. G. & MATSUMURA-TUNDISI, T. "Limnology and eutrophication of Barra Bonita Reservoir, S. Paulo State, Southern, Brazil". *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.*, 33(1): 661, 1990.
- TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. & ABE, D. S. "The ecological dynamics of Barra Bonita (Tietê River, SP, Brazil) reservoir: implications for its biodiversity". *Braz. J. Biol.*, 68(4): 1079, 2008.
- TURNER, R. E. & RABALAIS, N. N. "Coastal eutrophication near the Mississippi river delta". *Nature*, **368**: 619, 1994.
- ULRICH, A. E. Taking Stock: "Phosphorus Supply from Natural and Anthropogenic Pools in the 21st Century". *Sci Total Environ.*, **542**: 1005, 2016.
- USEPA - Environmental Protection Agency. Method 3050B - Acid digestion of sediments, sluges and soil, 1996.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. ARCS Remediation Guidance Document. EPA 905-B94-003. Great Lakes National Program Office, 1994.
- VACCARI, D. A. & STRIGUL, N. "Extrapolating phosphorus production to estimate resource reserves". *Chemosphere*, 84(6): 792, 2011.
- VALLENTYNE, J. R. *The Algal Bowl*: Environment Canada, Miscellaneous Special Publication, Ottawa, Ontario, 1974.
- VAN KAUWENBERGH, S. "World phosphate rock reserves and resources". Washington: International Fertilizer Development Centre (IFDC), 2010.

VAN VUUREN, D. P. P.; BOUWMAN, A. F. & BEUSEN, A. H. W. “The phosphorus (P) cycle has been significantly altered by human activities. For this paper, we explored the sustainability of current P flows in terms of resource depletion and the ultimate fate of these flows”. *Global Environ. Change*, 20(3): 428, 2010.

VON SPERLING, E.; FERREIRA, A. C. S. & GOMES, L. N. L. “Comparative eutrophication development in two Brazilian water supply reservoirs with respect to nutrient concentrations and bacteria growth”. *Desalination*, 226(1-3): 169, 2008.

WANG, Z.; FAN, YI.; LI, Y.; QU, F.; WU, D. & KONG, H. “Synthesis of zeolite/hydrous lanthanum oxide composite from coal fly ash for efficient phosphate removal from lake water”. *Microporous and Mesoporous Materials* **222**: 226, 2016

WELLMER, F.-W. Reserves and resources of the geosphere, terms so often misunderstood. Is the life index of reserves of natural resources a guide to the future? *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften*, 159(4): 575, 2008.

WILLIAMS, J. D. H.; SHEAR H. & THOMAS, R. L. “Availability to *Scenedesmus yuadricauda* of different forms of phosphorus in sedimentary materials from the Great Lakes”. *Limnol. Oceanogr.*, 25(1):1, 1980.

WHITE, S.; CORDELL, D.; NESET, T. S.; DRANGERT, J. O.; ROSEMARIN, A.; SMIT, A. L.; SCHRÖDER, J. J.; MAVINIC, D. & ASHLEY, K. Phosphorus Future. *Global Phosphorus Research*. Disponível em: <www.phosphorusfutures.net>. Acessado 29 de outubro 2015.

WWAP (World Water Assessment Programme). *The United Nations World Water Development Report 1: Water and Energy*. Paris, 2014.

XU, H.; ZHANG, J. & GAO, Y. “Experiment Study on the Removal of Phosphorus in Eutrophic Water Bodies by the Utilization of Mineral Calcite”. *Earth Sci. Front.*, 15(4):138, 2008.

YAMADA, T.M. Remediação de sedimentos eutróficos da Represa Ibirité (MG) pela adição de nitrato de cálcio e phoslockTM: Experimentos em laboratório. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2010.

YAMADA-FERRAZ, T.M.; SUEITT, A.P.; OLIVEIRA, A.F.; BOTTA, C.M.R.; FADINI, P.S.; NASCIMENTO, M.R.L.; FARIA, B.M. & MOZETO, A.A. “Assessment of Phoslock[®] application in a tropical eutrophic reservoir: An integrated evaluation from laboratory to field experiments”. *Environ. Technol. Innovation*, 4: 194, 2015.

APÊNDICES

APÊNDICE I

TABELA I.1 – Valores de concentração para testes de adição e recuperação de fósforo em amostras de serragem.

Serragem	Valor adicionado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor recuperado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% Recuperação
1	500	480,0	96,0
2	500	468,7	93,7
3	500	473,1	94,6
4	500	427,4	85,5
5	500	461,0	92,2
6	500	458,5	91,7

APÊNDICE II

TABELA II.1 – Valor certificado e valor recuperado para metais no material Sediment sample SED 001 – LABMAN/PUC-RIO usado em exercícios interlaboratoriais.

Metais	Valor certificado (mg kg⁻¹)	Valor recuperado (mg kg⁻¹)
Cd	0,75 ± 0,7	0,70 ± 0,0
Cr	63,1 ± 11,8	53,5 ± 2,0
Cu	45,47 ± 8,2	56,16 ± 1,1
Ni	17,36 ± 4,3	14,53 ± 0,7
Pb	31,85 ± 12,3	26,28 ± 1,2
Zn	144,3 ± 23,9	124,9 ± 3,1
Fe	32802 ± 5173	32498 ± 688