



# ESTUDO DA HUMIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS DE AMBIENTE AQUÁTICO EUTROFIZADO TRATADOS COM NITRATO DE CÁLCIO EM MICROCOSMOS

Marina Colzato<sup>1</sup>, Thaís Mariana Yamada<sup>1</sup>, Daniele Alves de Souza Beraldo<sup>1</sup>, Marcelo Luiz Simões<sup>2</sup>, Ladislau Martin Neto<sup>2</sup>, Antonio Aparecido Mozeto<sup>1</sup>

## Resumo

A represa de Ibirité (Betim, MG) tem recebido, historicamente, significativos aportes de efluentes urbanos e industriais, caracterizando-se como um corpo de água altamente eutrofizado com sedimentos fortemente enriquecidos em nutrientes. A degradação da qualidade deste ecossistema aquático deve-se à descarga de esgotos urbanos não tratados e à liberação de nitrogênio (ion amônio) e fósforo (ortofosfato) dos sedimentos. Experimentos em laboratório visando a remediação dos sedimentos deste ambiente foram realizados em microcosmos através da adição de nitrato de cálcio para a retenção do fósforo. Os microcosmos tratados com nitrato foram incubados por diferentes períodos até um máximo de 135 dias. Este trabalho tem por objetivo identificar possíveis alterações na matéria orgânica resultantes do incremento na taxa de desnitrificação decorrentes deste tratamento. Amostras de água da coluna d'água e intersticiais dos sedimentos dos microcosmos foram analisadas através da espectroscopia de fluorescência molecular. Os resultados preliminares indicam que a adição de nitrato promoveu um consumo ou transformação de matéria orgânica humificada na água intersticial dos sedimentos e um aumento de matéria mais humificada na água da coluna d'água dos microcosmos.

## Introdução

A matéria orgânica dos ambientes aquáticos está presente em altos teores na forma sólida nos sedimentos e na forma dissolvida nas águas de coluna d'água e intersticiais dos sedimentos. A decomposição da matéria orgânica presente nos sedimentos pode ocorrer por processos aeróbios ou anaeróbios e os nutrientes nela presentes, tais como nitrogênio, fósforo, cátions, entre outros, são liberados novamente para o meio aquoso, processo chamado de mineralização da matéria orgânica. Assim, a dinâmica de degradação da matéria orgânica influencia de forma direta a ciclagem dos nutrientes através da disponibilização de formas prontamente utilizáveis destes elementos para a biota do ecossistema e de forma indireta, através do consumo de oxigênio e redução do potencial redox ( $E_H$ ) da água da interface coluna d'água e sedimentos (Billon et al., 2002).

O presente trabalho refere-se a um estudo em laboratório sobre a remediação da Represa de Ibirité (Betim, MG), um reservatório de água construído pela Petrobras nos anos 60 para seus processos industriais. Esta represa localiza-se em uma área densamente povoada e industrializada e apesar de ser um ecossistema aquático artificial relativamente jovem, sofre um processo avançado de eutrofização. A principal causa da degradação de sua qualidade é o aporte contínuo de esgotos domésticos e industriais não tratados via Ribeirão Ibirité, que levaram a uma considerável carga interna nos sedimentos amônia e ortofosfato.

Como forma de remediação dos sedimentos da represa adicionou-se uma solução de nitrato de cálcio, uma vez que o nitrato é usado pelos organismos aeróbicos como receptor de

<sup>1</sup> Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, DQ-UFSCar: mcolzato@yahoo.com.br; thais\_yamada@yahoo.com.br; danieleasb@yahoo.com.br; amozeto@dq.ufscar.br

<sup>2</sup> Embrapa Instrumentação Agropecuária: marcelo@cnpdia.embrapa.br, martin@cnpdia.embrapa.br

elétrons secundários, na ausência de oxigênio dissolvido. A adição de nitrato incrementa a taxa natural de desnitrificação, processo que promove a oxidação da matéria orgânica usada como fonte de carbono para os microrganismos. Este processo, por promover a oxidação dos sedimentos, leva à oxidação do ferro (II) à oxi-hidroxi de ferro (III) sólido, que reduz a concentração de íons ortofosfato por processos de adsorção, controlando o processo da eutrofização. A oxidação dos sedimentos abate também altas concentrações de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA).

Dessa forma, o estudo da transformação da matéria orgânica, avaliada pela sua humificação, reflete os processos biogeoquímicos que ocorrem naturalmente e a influência sobre estes processos da adição de nitrato como tecnologia de remediação.

Na caracterização da matéria orgânica, as espectroscopias avaliaram a humificação do material, já que identificam a substituição e condensação dos anéis aromáticos e a insaturação das cadeias alifáticas (Fuentes et al., 2006).

## Material e métodos

As amostras de sedimento e água foram coletadas na represa de Ibirité (Betim, MG) e foram utilizadas na montagem de 28 experimentos em microcosmos. Foi colocado aproximadamente 1 kg de sedimento por microcosmo. Em seguida, os sedimentos de 21 microcosmos receberam aplicação de 20 mL de solução de nitrato de cálcio tetrahidratado que corresponderam a uma dosagem de  $140 \text{ g N m}^{-2}$  (determinada com base em Rippl, 1976 e em nossos estudos preliminares). Após a homogeneização dos sedimentos com a solução de nitrato, 4 L de água da coluna d'água da represa foram acrescentados aos 28 microcosmos. Todo este procedimento foi realizado sob atmosfera de nitrogênio gasoso para minimizar a oxidação do material, mantendo as condições iniciais do mesmo.

Os microcosmos foram fechados e cobertos com folhas de papel alumínio para evitar a entrada de luz e mantidos com temperatura ambiente monitorada em aproximadamente  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 1,0$ ).

Foram determinados sete períodos para abertura dos microcosmos:  $t = 0$ , no mesmo dia de montagem,  $t = 5, 10, 25, 50, 85$  e  $135$  dias após a montagem. Desta forma, para cada período, foram desmontados um microcosmo-controle (sem adição do nitrato) e três microcosmos-tratamento (com adição de nitrato) montados e mantidos nas mesmas condições experimentais.

Os espectros de fluorescência das amostras de água de coluna e água intersticial dos sedimentos foram obtidos em um espectrofotômetro de fluorescência molecular da Perkin Elmer, modelo LS-50B da Embrapa Instrumentação Agropecuária (São Carlos, SP). As análises foram realizadas no modo de varredura sincronizada com  $\Delta\lambda = 55 \text{ nm}$  (Kalbitz et al., 1999).

## Resultados e discussão

Nos espectros de fluorescência de varredura sincronizada, pôde-se observar que houve alteração no perfil espectral. Algumas bandas se tornaram mais intensas além de apresentarem algum deslocamento para maiores comprimentos de onda, o que indica um aumento de estruturas mais aromáticas e condensadas, refletindo assim, a humificação do material (Milori et al., 2002).

Na Figura 1a são apresentados os espectros de varredura sincronizada de água da coluna d'água dos microcosmos controle e tratamento dos tempos 0 e 135 dias. Observou-se que as águas dos microcosmos controle e do tratamento com  $t=0$  apresentaram perfil semelhante. O espectro após 135 dias de tratamento apresentou um deslocamento para

maiores comprimentos de onda, que é um indicativo de aumento da humificação devido ao tratamento, ou seja, havia estruturas mais complexas na coluna d'água após o tratamento do que inicialmente.

Com base nos espectros mostrados na Figura 1b pode-se notar um aumento de substâncias com estruturas mais simples nas águas intersticiais dos sedimentos. Assim como para as águas de coluna d'água, o perfil espectral dos controles de 0 e 135 dias foi semelhante, mas após os 135 dias de incubação o perfil foi bem diferente: pode-se notar que a banda mais intensa está em menores comprimentos de onda. Isso pode ser explicado pelo aumento da taxa de desnitrificação promovido pela adição de nitrato, biodegradando principalmente aquelas moléculas orgânicas com estruturas mais simples, mas também as mais complexas e humificadas. Assim, a matéria orgânica pode ter sido mineralizada, bem como, transformada em estruturas mais simples.

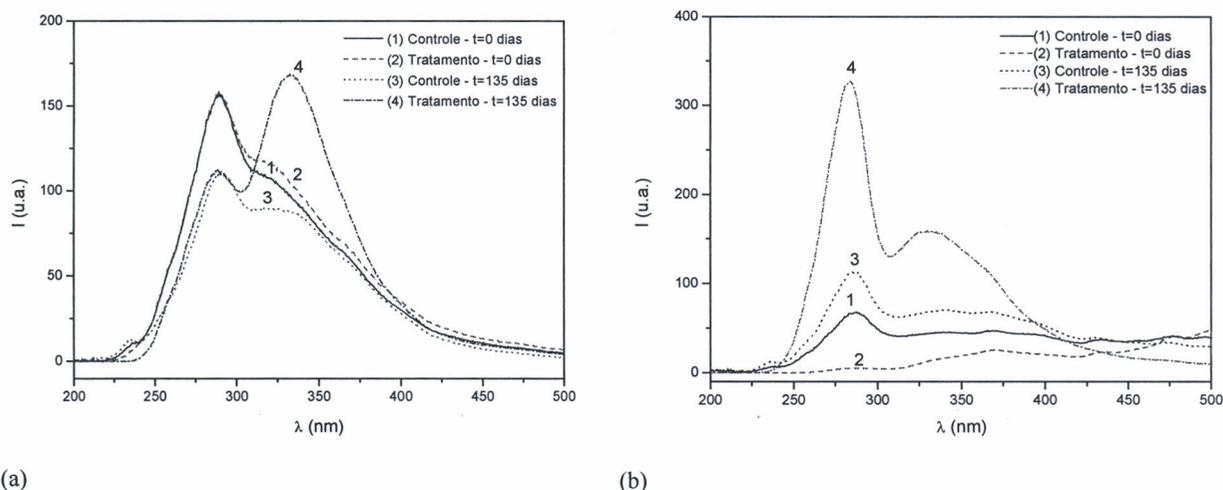


Figura 1. Espectros de varredura sincronizada com  $\Delta\lambda=55$  nm de (a) água de coluna d'água e (b) intersticiais dos sedimentos de microcosmos controle e tratamento.

Os resultados das análises químicas indicaram abatimento de SVA próximo de 100% e retenção de ortofosfato na coluna d'água de aproximadamente 50% da concentração. Assim, estes estudos puderam demonstrar o efeito desta tecnologia de remediação na matéria orgânica, porém o nível de retenção de fósforo desejável para a Represa de Ibirité não foi alcançado.

## Conclusões

Apesar do caráter inicial dos estudos, os resultados obtidos permitiram identificar o consumo ou transformação da matéria orgânica presente nas águas intersticiais dos sedimentos, bem como, aumento de material humificado nas águas de coluna d'água dos microcosmos. Assim, pode-se concluir que a adição da solução de nitrato de cálcio como tecnologia de remediação de sedimentos eutrofizados da represa Ibirité altera a qualidade da matéria orgânica humificada, ou seja, essa classe de matéria orgânica, considerada recalcitrante, participa efetivamente dos processos biogeoquímicos dos ambientes submetidos ao tratamento.

## **Agradecimentos**

À CAPES pela bolsa de estudos à primeira autora; à Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos-SP, pela concessão do uso do espectrofotômetro de fluorescência molecular (marca Perkin Elmer, modelo LS-50B) e à Petrobrás-REGAP pelo financiamento do projeto.

## **Referências**

- BILLON, G.; OUDDANE, B.; RE COURT, P.; BOUGHRIET, A. 2002. Depth variability and some geochemical characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in anoxic sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine Coastal Shelf Science*, 55:167-181.
- FUENTES, M. GONZÁLEZ-GAITANO. G.; GARCÍA-MINA, J. M. 2006. The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopy to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. *Sciencedirect*, 37: 1949-1959.
- KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. 1999. Spectroscopic properties of dissolved humic substances – a reflection of land use history in a fen area. *Biogeochemistry*, 47: 219-238.
- MILORI, D., MARTIN-NETO, L., BAYER, C., MIELNICZUK, J., VAGNATO, V. 2002. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Science*, 167: 739-749.
- RIPL, W. 1976. Biochemical oxidation of polluted lake sediment with nitrate - a new lake restoration method. *Ambio*, 5 : 132-135.