

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

Anna Cláudia Morashashi

**Formação de biofilme sobre filme polimérico
biodegradável: contribuição para o desenvolvimento
de tecnologia mitigadora do processo de eutrofização**

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Tatiane Araújo de Jesus
Coorientador: Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

Dissertação

Santo André
2019

Anna Cláudia Morashashi

**Formação de biofilme sobre filme polimérico
biodegradável: contribuição para o desenvolvimento de
tecnologia mitigadora do processo de eutrofização**

Dissertação de mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal do ABC, como requisito para obtenção de grau de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental. Linha de pesquisa: Tecnologias Ambientais

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tatiane Araújo de Jesus

Coorientador: Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

Santo André

2019

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Morashashi, Anna Cláudia

Formação de biofilme sobre filme polimérico biodegradável :
contribuição para o desenvolvimento de tecnologia mitigadora do
processo de eutrofização / Anna Cláudia Morashashi. — 2019.

133 fls.

Orientadora: Tatiane Araújo de Jesus

Coorientador: Derval dos Santos Rosa

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Santo André,
2019.

1. Ecossistemas aquáticos. 2. Remoção de fósforo. 3. Material
suporte biodegradável. 4. Biofilme. 5. Sistema de Engenharia
Ecológica. I. Araújo de Jesus, Tatiane. II. dos Santos Rosa, Derval.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) orientador(a).

Santo André/SP



10 de julho de 2019

Assinatura do(a) autor(a):

Ana Cláudia Morabito

Assinatura do(a) orientador(a):

[Assinatura]



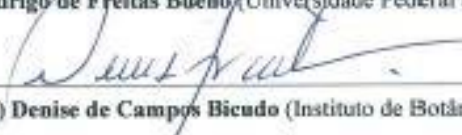
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 - Fone: (11) 4996-0017
pgcta@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Anna Cláudia Morashashi, realizada em 21 de maio de 2019:


Prof.(a) Dr.(a) **Tatiane Araujo de Jesus** (Universidade Federal do ABC) – Presidente


Prof.(a) Dr.(a) **Rodrigo de Freitas Bueno** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular


Prof.(a) Dr.(a) **Denise de Campos Bicudo** (Instituto de Botânica) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Ricardo Hideo Taniwaki** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Ilka Schincariol Verecchino** (Centro universitário São Camilo) – Membro Suplente

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof^ª Dr^ª Tatiane Araújo de Jesus, pelos ensinamentos, pela confiança, pelo encorajamento e incentivo, pela força sempre transmitida, pela paciência, pela dedicação, pelo apoio incondicional, pelas conversas sobre a profissão e sobre a vida e pela oportunidade de aprendizado e formação.

Ao meu coorientador, Prof^º Dr^º Derval dos Santos Rosa, pelos ensinamentos, pelo incentivo, pelas valiosas contribuições, pelo acolhimento, pela paciência e disponibilidade ao longo da pesquisa.

À Prof^ª Dr^ª Denise de Campos Bicudo (Instituto de Botânica) pelas contribuições valiosas no presente trabalho, pelo fornecimento dos dados do monitoramento da qualidade da água do Lago das Garças e pela generosidade em estender o período de monitoramento.

Ao Prof^º Dr^º Rodrigo de Freitas Bueno pelas valiosas contribuições no exame de qualificação e na versão final do presente trabalho.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental pela contribuição em minha formação.

Ao Prof^º Dr^º Renato A. Antunes pela disponibilidade e auxílio com o uso do microscópio confocal de varredura a laser.

Ao Dr^º Julio Harada pelo fornecimento dos filmes poliméricos biodegradáveis, pela confiança e contribuições.

Aos meus familiares Flávio K. Morashashi, Maria de Fátima S. G. Morashashi, Akkie Morashashi, Kazuko Morashashi, Mirna L. Mori, Mariana Mori e Marília Mori e ao Zach B. Thomas pela fundamental contribuição e disponibilidade na construção dos aparatos utilizados no presente estudo, pela ajuda nas atividades experimentais e em campo, pelo apoio emocional e financeiro, pelo incentivo e por sempre acreditarem em mim.

Ao Instituto de Botânica pelo apoio institucional.

Aos pesquisadores e funcionários do Núcleo de pesquisa em Ecologia do Instituto de Botânica em especial a Krysna S. M. Morais, Simone A. de Oliveira, Camila B. de Araújo,

Elton Lehmkuhl, Angela M. da Silva Lehmkuhl, Samantha B. Faustino, Dora Pinto pela fundamental ajuda em campo e nas análises de laboratório.

Aos estagiários: Ana C. N. dos Santos, Letícia O. Scabora, Paloma A. Rocha, Rachel Bolchi, Isabela Maia, Isabela B. Gomes, Tércila O. de Miranda, Rodolfo F. Ceburca, Leandro S. Foltran, Therrése T. Torres, Ellen S. R. S. Cavalcanti, Tomaz A. da Silva, Everton Lucas, Jacqueline H. S. Assumpção, Lucas Felix e Izaías Silva pelas horas de dedicação ao trabalho em campo e nas atividades do laboratório e pela amizade.

Aos colegas e amigos dos Laboratórios de Análises Ambientais, Caracterização de Matrizes Ambientais e Processamento de Materiais (LPMat): Aldrey A. Baldovi, Bruna Chyoshi, Jamile Gonçalves, Leonardo Zanata, Rodrigo Ragio, Nicolas Andrade, Márcio Kohatsu, Thaís Goya, Barbara S. Ferreira, Ana C. R. da Costa, Milena E. Matsubara, Juliana Martins, Aline Sanchez, Ana C. Santana, Diogo E. Kuribayashi, Leonardo Berlofa, Lilian C. S. Silva, Alana G. de Souza, Daniel B. da Rocha, Sueli A. de Oliveira, Paulo H. Camani, Rennan F. da Silva Barbosa, Letícia Cuebas, Priscila L. Campini, Alexandre Picchi e Cristina G. da Silva pelos ensinamentos, pelas contribuições ao longo do estudo, pela cooperação, pela ajuda em campo e nas atividades de laboratório, pelo companheirismo e pelo apoio e incentivo.

Aos técnicos Ernani Meira e Jane Honda pela ajuda na preparação do solo simulado para a análise de biodegradação.

À Central Experimental Multiusuário da UFABC pelo suporte experimental.

À Estação Meteorológica do Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo pela disponibilização dos dados climáticos.

À Universidade Federal do ABC pela infraestrutura e por todas as experiências e oportunidades proporcionadas ao longo de dez anos.

Aos funcionários administrativos da Universidade Federal do ABC pela disposição em auxiliar os alunos.

Aos amigos Leandro Watanabe, Deise A. Koreeda, Juliana Marin e Fernanda S. Suzuki pela ajuda em campo e nas atividades de laboratório, pelo companheirismo e pelo incentivo.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que este estudo pudesse ser realizado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES)- Código de Financiamento 001.

RESUMO

A eutrofização é um fenômeno que acarreta em consequências indesejáveis para o ecossistema aquático e afeta diversos mananciais no Brasil e no mundo. Assim, medidas mitigadoras são urgentes e necessárias para melhorar a qualidade da água e reduzir os custos relacionados ao seu tratamento. O presente estudo teve como objetivo avaliar o uso de filmes poliméricos biodegradáveis como material suporte para a formação de biofilme e consequente remoção de fósforo de ambiente aquático hipereutrofizado. Para tanto foram testados ($n = 3$) como material suporte para a formação do biofilme 9 filmes poliméricos biodegradáveis (Denominados por A0 a A8) contendo diferentes composições, vidro e polietileno por um período de 12 meses em um lago hipereutrofizado (IET = 71,4), Lago das Garças, SP. Foram realizadas análises dos teores de carbono total, fósforo total e nitrogênio total no biofilme formado, bem como o monitoramento dos parâmetros de qualidade da água do ambiente em que foram instalados os filmes poliméricos. Além disso, foi feita a caracterização dos materiais suportes (ângulo de contato, rugosidade e área superficial) e a análise de biodegradação em solo simulado. Dentre os principais resultados, destaca-se que o ângulo de contato variou de $39,9 \pm 6,9^\circ$ (vidro) a $73,1 \pm 2,6^\circ$ (A1). A rugosidade média variou de $0,0038 \pm 0,0004 \mu\text{m}$ (vidro) a $0,5076 \pm 0,0452 \mu\text{m}$ (A3). A área superficial variou de $271.336,9 \mu\text{m}^2$ (vidro) a $505.627,6 \mu\text{m}^2$ (A3). A concentração de carbono total variou de $5,07 \pm 2,40\%$ a $53,85 \pm 2,23\%$, sendo que os maiores valores foram obtidos em mar/18 e os menores em set/18. A análise ANOVA *two-way* mostrou que não houve diferença significativa na concentração de carbono total no biofilme entre os materiais ($p = 0,8946$) e nem entre os meses ($p = 0,2624$). Os teores de nitrogênio total no biofilme variaram de $2,9\%$ (vidro) a $5,3\%$ (polietileno). A taxa de acumulação de fósforo apresentou média de $4,75 \pm 2,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para o período úmido e $1,46 \pm 2,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ para o período seco, sendo que os meses que apresentaram a menor e a maior taxa de acumulação de fósforo foram fev/18 e set/18, respectivamente. A análise ANOVA *two-way* mostrou que não houve diferença significativa na taxa de acumulação de fósforo no biofilme formado nos materiais ($p = 0,5366$), mas houve diferença entre os meses ($p = 0,01231$). O ensaio de biodegradação em solo simulado mostrou que a média da variação de massa foi maior para os materiais com biofilme ($91,9 \pm 6,7\%$) do que com os materiais sem biofilme ($93,9 \pm 6,4\%$) e os materiais com as maiores variações de massa foram A7 com biofilme ($79,9 \pm 5,4\%$) e A4 sem biofilme ($74,5 \pm 8,4\%$). A análise ANOVA *two way* mostrou que houve diferença significativa tanto entre os materiais ($p = 1,21 \cdot 10^{-8}$) quanto entre os tratamentos ($p = 1,69 \cdot 10^{-5}$). A simulação da aplicação do sistema em escala real mostrou que seriam necessários 1 ano e 1 mês ocupando 10% da área do Lago das Garças para que este se tornasse oligotrófico e 10 meses para que se tornasse mesotrófico desconsiderando fontes internas e externas de fósforo. Dessa forma, a tecnologia se mostrou eficiente e promissora na mitigação do processo de eutrofização.

Palavras-chave do Projeto: *Ecossistema aquático; remoção de fósforo; material suporte biodegradável; biofilme; sistema de engenharia ecológica.*

ABSTRACT

Eutrophication is a phenomenon that leads to undesirable consequences for the aquatic ecosystem and affects several sources in Brazil and in the world. Thus, mitigating measures are urgent and necessary to improve water quality and reduce costs related to its treatment. The present study aimed to evaluate the use of biodegradable polymeric films as support material for the formation of biofilm and consequent removal of phosphorus from a hypereutrophic aquatic environment. For this propose, biodegradable polymer films (A0 to A8) containing different compositions, glass and polyethylene were tested as biofilm support material for a period of 12 months in a hypereutrophic lake (TSI = 71.4), Garças Lake, SP. Analyzes of the total carbon, total phosphorus and total nitrogen contents of the biofilm were carried out, as well as the monitoring of the water quality parameters of the environment in which the polymer films were installed. In addition, it was made the characterization of the support materials (contact angle, roughness and surface area) and the biodegradation analysis in simulated soil. Among the main results, the contact angle ranges from $39.9 \pm 6.9^\circ$ (glass) to $73.1 \pm 2.6^\circ$ (A1). The average roughness ranged from $0.0038 \pm 0.0004 \mu\text{m}$ (glass) to $0.5076 \pm 0.0452 \mu\text{m}$ (A3). The surface area varied from $271,336.9 \mu\text{m}^2$ (glass) to $505,627.6 \mu\text{m}^2$ (A3). The total carbon concentration ranged from $5.07 \pm 2.40\%$ to $53.85 \pm 2.23\%$, with the highest values being obtained in Mar/18 and the lowest Sep/18. Two-way ANOVA showed no significant difference between the materials ($p = 0.8946$) and nor between the months ($p = 0.2624$) for the concentration of carbon total in the biofilm. The total nitrogen contents in the biofilm ranges from 2,9% (glass) to 5,3% (polyethylene). The phosphorous accumulation rate presented a mean of $4,75 \pm 2,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for wet period and $1,46 \pm 2,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for dry period, and the months that presented the lowest and highest phosphorus accumulation rates were Feb/18 and Sep/18, respectively. Two-way ANOVA showed no significant difference in the rate of phosphorus accumulation in the biofilm formed in the materials ($p = 0.5366$), but there was a difference between the months ($p = 0.01231$). The biodegradation test in simulated soil showed that the average mass variation was higher for materials with biofilm ($91.9 \pm 6.7\%$) than with materials without biofilm ($93.9 \pm 6.4\%$) and the materials with the greatest mass variations were A7 with biofilm ($79.9 \pm 5.4\%$) and A4 without biofilm ($74.5 \pm 8.4\%$). Two-way ANOVA showed that there was a significant difference between the materials ($p = 1.21.10^{-8}$) and between treatments ($p = 1.69.10^{-5}$). The simulation of the application of the real-scale system showed that it would take 1 year and 1 month occupying 10% of the area of Garças Lake in order to lake become oligotrophic and 10 months to become mesotrophic. In this way, the technology proved to be efficient and promising in mitigating the eutrophication process.

Keywords: Aquatic ecosystem; phosphorus removal; biodegradable support material; biofilm; ecological engineering system.

Índice de Figuras

Figura 1: Ilustração do ciclo simplificado do Carbono em ambiente lacustre.	- 9 -
Figura 2: Ilustração do ciclo do nitrogênio em ambiente lacustre simplificado.....	- 11 -
Figura 3: Ilustração do ciclo do fósforo em ambiente lacustre simplificado.	- 14 -
Figura 4: Diagrama com a classificação dos polímeros biodegradáveis.	- 28 -
Figura 5: Curva do crescimento microbiano e o processo de biodegradação.	- 32 -
Figura 6: Ilustração do local onde foram realizados os ensaios: (a) Mapa do Brasil com destaque para o Estado de São Paulo, (b) Cidade de São Paulo com a localização do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) e (c) PEFI com a localização do Lago das Garças e a Estação Meteorológica do Parque Cientec.	- 37 -
Figura 7: Mapa batimétrico do Lago das Garças com a localização das entradas de efluentes e saída do sistema.....	- 38 -
Figura 8: Mapa batimétrico do Lago das Garças com a representação do local onde o experimento foi instalado, ilustrado pelos retângulos azuis.	- 39 -
Figura 9: Fotografia das estruturas flutuantes instaladas na região pelágica do Lago das Garças....	- 40 -
Figura 10: Materiais suportes utilizados com suas respectivas composições (%). NF: negro de fumo, S: Sílica e CO: composto orgânico.....	- 41 -
Figura 11: (a) Aparato completo para fixação das lâminas; (b) detalhe para o suporte onde as lâminas foram dispostas.....	- 43 -
Figura 12: Etapas do experimento.....	- 44 -
Figura 13: Ilustração do ângulo de contato formado em superfícies com diferentes graus de molhabilidade.	- 48 -
Figura 14: Ilustração do ensaio de biodegradação em solo simulado (a) Disposição das amostras em solo simulado; (b) bandeja montada para o ensaio de biodegradação em solo simulado.	- 52 -
Figura 15: Médias diárias da temperatura do ar (°C) (linha contínua) e precipitação (mm) (colunas) para o período entre agosto de 2017 a setembro de 2018 com a indicação dos dias em que houve a instalação das lâminas (seta para baixo) e dos dias de coleta (seta para cima) e dias que houve a coleta e a instalação no mesmo dia (seta para cima e para baixo).	- 55 -
Figura 16: Média mensal e desvio padrão da irradiação solar (MJ m^{-2}) para a área de estudo durante o período de agosto de 2017 a setembro de 2018.....	- 56 -
Figura 17: Valores médios dos principais parâmetros de qualidade da água para o período entre ago/17 a set/18 com seus respectivos valores padrões de qualidade de água doce classe 1, segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005 (): (a) Temperatura da água (°C); (b) pH; (c) Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$); (d) Oxigênio dissolvido (mg L^{-1}); (e) Fósforo total ($\mu\text{g L}^{-1}$); (f) Nitrogênio total ($\mu\text{g L}^{-1}$); (g) Transparência (m); e (h). Clorofila- <i>a</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$);	- 57 -
Figura 18: Índice do Estado Trófico do Lago das Garças de Agosto de 2017 a Setembro de 2018 e respectivas classificações.	- 62 -
Figura 19: Imagens dos ângulos de contato dos diferentes materiais suportes.	- 63 -
Figura 20: Valores médios do ângulo de contato (°) dos diferentes materiais suportes (n = 15).....	- 64 -
Figura 21: <i>Boxplot</i> do ângulo de contato (°) para os diferentes materiais com Teste de Tukey ANOVA <i>one-way</i> ($p < 0,05$). As letras sobre os valores indicam os grupos estatisticamente diferentes entre si... -	65 -
Figura 22: Valores médios e desvio padrão da rugosidade média (μm) da superfície dos diferentes materiais.	- 66 -
Figura 23: Rugosidade máxima (μm) da superfície dos materiais.....	- 66 -
Figura 24: <i>Boxplot</i> do R_a (μm) para os diferentes materiais com Teste de Tukey ANOVA <i>one-way</i> ($p < 0,05$). As letras sobre os valores indicam os grupos estatisticamente diferentes entre si.	- 67 -

Figura 25: Fotografia dos materiais em diferentes processos com ampliação 200. Os locais onde é possível verificar rachaduras foi indicado pela seta vermelha ().	- 68 -
Figura 26: Área superficial (μm^2) dos diferentes materiais suportes.	- 74 -
Figura 27: Massa seca, MS, (g) acumulada do biofilme formado nos diferentes materiais suportes ao longo do período do estudo.	- 76 -
Figura 28: <i>Boxplot</i> da massa seca, MS (g) obtida ao longo dos meses para o biofilme formado sobre os diferentes materiais suportes com ANOVA <i>one-way</i> ($p < 0,05$) e teste de Tukey. Diferentes letras sobre os valores indicam os grupos estatisticamente diferentes entre si.	- 80 -
Figura 29: Teor de Carbono total (%) no biofilme formado sobre os diferentes materiais suportes ao longo do período de estudo.	- 81 -
Figura 30: <i>Boxplot</i> do CT (%) formado sobre os diferentes materiais em duas épocas distintas: úmido (U) e seco (S).	- 83 -
Figura 31: Teores de nitrogênio total (%) no biofilme formado sobre os diferentes materiais para os meses de jan/18 e fev/18.	- 85 -
Figura 32: Concentrações de fósforo total por massa seca (mg g^{-1}) do biofilme formado sobre os diferentes materiais ao longo do período de estudo	- 87 -
Figura 33: Concentrações de fósforo total por área (mg m^{-2}) ao longo do período de estudo para os biofilmes formados sobre os diferentes materiais suportes	- 90 -
Figura 34: Taxa de acumulação de fósforo, TAP ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) ao longo do período de estudo para os biofilmes formados sobre os diferentes materiais suportes.	- 94 -
Figura 35: <i>Boxplot</i> da taxa de acumulação de fósforo ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) com o Teste de Tukey ANOVA <i>one-way</i> ($p < 0,05$). As letras sobre os valores indicam os grupos estatisticamente diferentes entre si.	- 97 -
Figura 36: Análise de componentes principais (ACP) das variáveis: carbono total (CT), taxa de acumulação de fósforo (TAP), área superficial (AS), rugosidade (RG) e ângulo de contato (AC) para todos os materiais.	- 99 -
Figura 37: Variação de massa do material suporte padrão, do material suporte com biofilme de jan/18 e de mai/18 ao longo de 210 dias.	- 102 -
Figura 38: Ilustração dos filmes poliméricos biodegradáveis com biofilme ao final do ensaio de biodegradação em solo simulado.	- 104 -

Índice de Tabela

Tabela 1: Classificação do Índice de Estado Trófico.	- 18 -
Tabela 2: Classificação do Estado Trófico segundo índice de Carlson Modificado por Lamparelli (2004).	- 19 -
Tabela 3: Índice de cristalinidade e Composição (%) dos filmes poliméricos biodegradáveis e do polietileno.	- 42 -
Tabela 4: Metodologias utilizadas nas análises físicas e químicas realizadas <i>in situ</i> e nas amostras de água.	- 46 -
Tabela 5: Métodos utilizados para as análises das amostras.	- 47 -
Tabela 6: Taxa média de acumulação de fósforo ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) obtida no presente estudo para os diferentes materiais e dados disponíveis na literatura.	- 98 -
Tabela 7: Correlação das variáveis com os componentes principais 1 e 2.	- 100 -
Tabela 8: Parâmetros do solo simulado no início do ensaio de biodegradação.	- 100 -
Tabela 9: Tempo para a remoção de fósforo (meses) necessária para atender aos parâmetros de qualidade de água de acordo com a classificação do Lago das Garças utilizando diferentes áreas superficiais do espelho do lago ocupado com o biofilme.	- 107 -

Sumário

1.	Introdução	- 1 -
2.	Objetivos	- 7 -
2.1.	Objetivos Gerais	- 7 -
2.2.	Objetivos Específicos	- 7 -
3.	Revisão Bibliográfica	- 8 -
3.1.	Ciclos biogeoquímicos no ambiente lacustre	- 8 -
3.1.1.	Ciclo do Carbono	- 8 -
3.1.2.	Ciclo do Nitrogênio	- 10 -
3.1.3.	Ciclo do Fósforo	- 13 -
3.2.	Eutrofização	- 15 -
3.3.	Biofilme	- 19 -
3.4.	Biofilme no controle do processo de eutrofização	- 21 -
3.5.	Materiais suportes	- 27 -
3.6.	Filmes poliméricos biodegradáveis	- 27 -
3.7.	Biodegradação	- 29 -
3.8.	Sistemas de Engenharia Ecológica	- 32 -
3.9.	Tecnologias de remediação de ambiente eutrofizados	- 33 -
3.9.1.	Métodos Físicos	- 34 -
3.9.2.	Métodos Químicos	- 34 -
3.9.3.	Métodos Biológicos	- 35 -
4.	Metodologia	- 37 -
4.1.	Área de Estudo	- 37 -
4.2.	Delineamento Experimental	- 39 -
4.3.	Dados Climáticos	- 45 -
4.4.	Dados da qualidade da água	- 45 -
4.5.	Metodologias analíticas	- 46 -
4.5.1.	Análise dos materiais	- 47 -
4.5.2.	Análise da composição química do biofilme	- 48 -
4.5.3.	Biodegradação em solo simulado	- 50 -
4.6.	Simulação da aplicação do biofilme em escala real	- 52 -
4.7.	Análises dos resultados	- 53 -
5.	Resultados e discussão	- 54 -
5.1.	Variáveis climáticas	- 54 -
5.2.	Variáveis limnológicas	- 56 -
5.3.	Índice de estado trófico	- 61 -

5.4.	Caracterização do material suporte	- 63 -
5.5.	Massa seca.....	- 76 -
5.6.	Composição química do Biofilme	- 80 -
5.6.1.	Carbono Total.....	- 80 -
5.6.2.	Nitrogênio Total	- 85 -
5.6.3.	Fósforo Total	- 86 -
5.6.4.	Taxa de acumulação de fósforo.....	- 94 -
5.6.5.	Análise de componentes principais	- 99 -
5.6.6.	Ensaio de Biodegradação	- 100 -
5.6.7.	Simulação de aplicação do sistema em escala real.....	- 105 -
6.	Considerações Finais.....	- 109 -
7.	Referências Bibliográficas	- 111 -

1. Introdução

A eutrofização é um dos principais problemas ambientais da atualidade e pode ser definida como o aumento da produção de biomassa de produtores primários em decorrência do aumento das concentrações de nutrientes, principalmente, fósforo e nitrogênio, levando ao desequilíbrio do ecossistema aquático (JEPPESEN et al., 2012; MARONEZE, 2014; VINÇON-LEITE & CASENAVE, 2019). O processo se mostra relevante às questões ambientais tendo em vista a projeção para 2050, onde o número de pessoas afetadas por este fenômeno aumentará para um terço da população mundial (ONU, 2016).

As principais consequências da eutrofização para o meio ambiente são: o aumento da biomassa do fitoplâncton e de macrófitas aquáticas, aumento da biomassa dos consumidores, crescimento de espécies de algas potencialmente tóxicas, crescimento da biomassa de algas bentônicas e epifíticas, alterações na composição de espécies de macrófitas, aumento da frequência de mortandade de peixes, diminuição da biomassa de peixes e moluscos cultiváveis, redução da diversidade de espécies, redução da transparência da água, gosto e odor e problemas no tratamento de água para abastecimento, depleção dos níveis de oxigênio dissolvido e redução do valor estético do corpo de água (GALLI & ABE, 2010).

O aumento da produtividade dos produtores primários é influenciado por diversos fatores, mas principalmente pela elevada concentração de fósforo e nitrogênio. Assim, com vistas à contenção do processo de eutrofização, deve ser feito o controle das concentrações dos nutrientes, removendo primeiramente as fontes externas como lançamento de efluente no corpo d'água. E, em seguida, tratar o sedimento, que é uma fonte interna de nutrientes quando os níveis de oxigênio dissolvido forem baixo, visto que tem a capacidade de armazenar e liberar os nutrientes para a coluna d'água (KHAN & MOHAMMAD, 2014).

Alguns estudos indicam que o nitrogênio é o nutriente que deve ser controlado visando à diminuição do processo da eutrofização (PETZOLDT & UHLMANN, 2006; MOSS et al., 2013), visto que em algumas épocas do ano e para alguns lagos o nitrogênio é o elemento limitante. Isso ocorre quando há maior disponibilidade de fósforo na água do que de nitrogênio ou, ainda, devido a altas temperaturas que podem fazer com que haja perda de nitrogênio para a atmosfera pelo processo de desnitrificação (WETZEL, 2001).

No entanto, comumente o fósforo é o elemento químico controlado, uma vez que para a realização da fotossíntese é necessário oito vezes mais átomos de nitrogênio do que de fósforo e ao fato de que o nitrogênio apresenta maior disponibilidade e mobilidade no ambiente em comparação ao fósforo (PETZOLDT & UHLMANN, 2006, TUNDISI & TUNDISI, 2008; ESTEVES & TUNDISI, 2011). Além disso, inexitem fontes atmosféricas de fósforo e ainda algumas espécies de algas podem fixar o nitrogênio atmosférico (ESTEVES & TUNDISI, 2011).

Desse modo, com vistas à contenção do processo de eutrofização destaca-se o controle das concentrações de fósforo, uma vez que este é considerado, na maioria dos casos, o elemento limitante para a produção primária, e, por conseguinte, do processo de eutrofização (JOBGEN, PALM & MELKONIAN, 2004; FERRAGUT & BICUDO, 2009; SCHINDLER et al., 2016).

As fontes naturais de fósforo são baixas uma vez que suas frações estão geralmente imobilizadas em rochas. Este elemento também é encontrado em águas residuais domésticas e industriais, bem como em fertilizantes, pesticidas e detergentes, que, quando não incorporados ao produto final, geram resíduos com substanciais concentrações de fósforo, que acabam se tornando uma fonte do elemento (GALLI & ABE, 2010).

Existem muitas tecnologias que têm por finalidade controlar as concentrações de fósforo na coluna d'água de ecossistemas aquáticos de maneira a reduzir o nível trófico dos corpos hídricos. Essas tecnologias podem ser divididas em: métodos físicos, químicos e biológicos.

Em relação aos métodos físicos tem-se a dragagem de sedimentos, que apresenta como desvantagens: a necessidade de se destinar os sedimentos contaminados, altos custos relacionados à remoção mecânica e ao transporte, bem como pode ocasionar perturbação ao sistema aquático (ESTEVES & TUNDISI, 2011; ZAMPARAS & ZACHARIAS, 2014; TEKILE, KIM & KIM, 2015). A aeração hipolimnética artificial é outra tecnologia empregada, mas que pode causar distúrbio para o fundo do ambiente (TEKILE, KIM & KIM, 2015).

Quanto aos métodos químicos têm-se o capeamento de sedimento, que pode ser feito com a utilização do *Phoslock*[®]. Entretanto, após a aplicação, requer um longo período de monitoramento, uma vez que os contaminantes e poluentes permanecem no ambiente. Além

disso, fortes correntes de água e eventuais manutenções podem danificar o capeamento do sedimento (ZAMPARAS & ZACHARIAS, 2012; SILVA et al., 2016; LI et al., 2017). Outra tecnologia desse grupo é a precipitação química, que é sensível à variação do pH da água. Além disso, alguns dos precipitadores podem gerar substâncias químicas tóxicas ao ambiente e aos seres vivos (ZAMPARAS et al., 2012; SILVA et al., 2016; LI et al., 2017). Como por exemplo, íons de alumínio (Al^{+3}) dissolvido e cobre (COOKE, WELCH & PETERSON, 2005; ZAMPARAS & ZACHARIAS, 2014).

Já em relação às tecnologias biológicas tem-se o manejo de macrófitas aquáticas. O estudo realizado por Wang et al. (2013) monitorou o Lago Caohai, China, que é ultra-eutrofizado, onde foram implementadas *Eichhornia crassipes* e após seis meses obtiveram a remoção de 761t de nitrogênio total, que representou 64% de remoção.

Apesar da eficiência da utilização das macrófitas aquáticas na recuperação de lagos eutrofizados, a tecnologia apresenta a desvantagem da necessidade de se fazer o manejo periódico para evitar a proliferação descontrolada das plantas. Tal medida é essencial para o sucesso do controle do processo de eutrofização como mostrou o estudo realizado por Bicudo et al. (2007), em que o excessivo crescimento das macrófitas aquáticas trouxe um impacto negativo na qualidade da água do Lago das Garças, mas a remoção abrupta das macrófitas também gerou consequências ao sistema devido aos mecanismos internos de *feedback*, como a autofertilização do Lago das Garças, que favoreceram as constantes florações de cianobactérias. Além disso, a utilização de macrófitas está sujeita à dependência dos fatores climáticos e limnológicos (SALATI, SALATI & SALATI, 2003).

Outra tecnologia biológica é a biomanipulação, que se utiliza de herbívoros e agentes patogênicos: como zooplâncton, moluscos e peixes. Tais organismos são utilizados no controle das algas e de macrófitas aquáticas. Entretanto se mal manejada, pode levar ao desequilíbrio da cadeia alimentar e é suscetível aos parâmetros físicos e químicos da água (CARPENTER et al., 1995; JEPPESEN et al., 2007).

Assim, com exceção da dragagem de sedimentos, do manejo controlado de macrófitas e da biomanipulação biológica, as outras tecnologias apenas removem ou imobilizam o fósforo dissolvido na coluna d'água não sendo suficiente para conter a eutrofização, pois o elemento é resiliente na natureza, uma vez que, mesmo cessando as suas fontes externas, ele

ainda pode ser liberado no sistema devido à presença do fósforo no sedimento (JEPPESEN et al., 2012).

Nesse contexto, a utilização do biofilme para o controle da eutrofização torna-se uma oportunidade. O biofilme (perifíton) é definido como uma complexa comunidade de microbiota constituída por algas, bactérias, fungos, animais e detritos orgânicos e inorgânicos, que se encontram associados a substratos submersos orgânicos ou inorgânicos, vivos ou mortos (WETZEL, 2001; CALIJURI & CUNHA, 2013).

Várias razões levaram à utilização do biofilme na remoção de fósforo e, por conseguinte, na melhoria da qualidade da água, tais como: a capacidade de remoção de nutrientes da coluna d'água, diminuição do fluxo de nutrientes entre a interface da coluna d'água e do sedimento, capturar nutrientes difusos oriundos dos sedimentos bentônicos, criação de condições bioquímicas que favorecem a deposição de fósforo e capacidade de capturar materiais particulados da coluna d'água (DODDS, 2003; LU et al., 2016a). Assim, pesquisas com o biofilme vêm demonstrando o seu potencial como tecnologia mitigadora do processo de eutrofização pela sua capacidade em acumular fósforo (JÖBGEN et al., 2004; PEI, WANG & LIU, 2015; CHEN et al., 2017).

Jöbgen, Palm & Melkonian (2004) utilizaram placas de polipropileno submersas em ambiente mesotrófico de clima temperado por um período de colonização de 4 meses. Os autores obtiveram taxas de acumulação de fósforo da ordem de $0,8 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Pei, Wang & Liu (2015) utilizaram pedras de granito como material suporte, as quais foram submersas em 4 lagos temperados rasos da China com diferentes estados tróficos por um período de 48 dias com o propósito de avaliar se o biofilme seria capaz de acumular fósforo em ambiente eutrófico. Os resultados demonstraram que em águas com altas concentrações de fósforo $0,79 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,23 \text{ mg L}^{-1}$ as taxas de acumulação de fósforo total (PT) foram altas, da ordem de $22 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ e $13 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectivamente.

O estudo realizado por Chen et al. (2017) também demonstrou que a utilização do biofilme em água eutrofizada é capaz de reduzir a concentração de fósforo total. O estudo foi realizado em mesocosmos com a utilização de fibras de carbono como material suporte e a água utilizada no experimento foi retirada do Lago Moshui, localizado em Wuham, China. A concentração de PT na água antes do experimento era de $1,29 \text{ mg L}^{-1}$ e após 9 dias a concentração de PT era próxima a zero.

Além do biofilme apresentar bons resultados na remoção do fósforo, ele também é capaz de sequestrar o carbono do ambiente, uma vez que as algas e as bactérias presentes no biofilme fixam o CO₂ da água pelo seu consumo, proporcionando que mais gás carbônico atmosférico seja dissolvido (VIDAL et al., 2005). Além disso, o biofilme tem a habilidade de responder rapidamente às alterações da disponibilidade de nutrientes, atuando como um eficiente catalizador para transformar e mineralizar o carbono do ambiente, diminuindo a sua liberação para a atmosfera (BESTER et al., 2010).

O desenvolvimento do biofilme em substrato artificial depende de alguns fatores, tais como: disponibilidade de nutrientes, temperatura, irradiação solar, velocidade e fluxo da água (DOODS, 2003; JOBGEN, PALM & MELKONIAN et al., 2004; OLIVEIRA, FERRAGUT & BICUDO, 2010; MAHDY et al., 2015).

No entanto, apesar de existirem estudos que avaliem os mecanismos de acumulação de fósforo em biofilme sobre substrato artificial (JOBGEN, PALM & MELKONIAN et al., 2004; OLIVEIRA, FERRAGUT & BICUDO, 2010; MAHDY et al., 2015; PEI, WANG & LIU., 2015; LU et al., 2016a) ainda há pouca informação sobre a influência do tipo de substrato artificial para a formação do biofilme, sendo que a maioria dos trabalhos costuma utilizar lâminas de vidro, que é um material inerte, já que os estudos têm finalidades ecológicas. Sendo assim, pensando na posterior reciclagem dos nutrientes, o uso desse tipo de substrato seria um entrave, já que exigiria etapa mecânica de remoção do biofilme, uma vez que o material não é biodegradável.

Assim, considerando que o filme polimérico biodegradável pode ser biodegradado com facilidade em solo (COUTINHO et al., 2004) ou por compostagem (FUNABASHI, NINOMIYA & KUNIOKA., 2009), sua utilização como material suporte para a formação de biofilme em ambiente eutrofizado apresenta o potencial de recuperação de recursos (nutrientes) sem a necessidade da remoção mecânica do biofilme formado, como é o caso do vidro e do polietileno (PE). Além disso, se acredita que o filme polimérico biodegradável contendo o biofilme poderão ser biodegradados conjuntamente em uma composteira.

Desse modo, o uso do filme polimérico biodegradável traz praticidade, maior agilidade ao processo e promove potencial reciclagem de nutrientes, em especial do fósforo, cujas fontes são limitadas e a expectativa para que suas reservas naturais se esgotem é de 50 a 100 anos (CORDELL, DRANGERT & WHITE, 2009).

Os filmes poliméricos biodegradáveis utilizados no presente estudo possuem diferentes proporções de composto orgânico e sílica, que foram obtidos por meio da recuperação de resíduo. Tais substâncias poderão ser disponibilizadas ao meio e serem consumidas pelos microrganismos formadores do biofilme.

Ressalta-se que, apesar da utilização do biofilme para o controle do processo de eutrofização apresentar vantagens como a não formação de compostos químicos, a não necessidade da utilização de substâncias químicas e a não geração de lodo, ela também apresenta algumas desvantagens, como: a necessidade do manejo do material suporte e a susceptibilidade aos parâmetros físico-químicos da água (VERCELLINO, 2007). Além disso, o uso exclusivo da tecnologia não é capaz de remediar um ambiente eutrofizado sem que as fontes externas, ricas em nutrientes, não sejam cessadas.

Nesse contexto, o presente estudo se propôs a contribuir com o desenvolvimento de tecnologia mitigadora do processo de eutrofização utilizando materiais suportes inovadores que promoverá o reaproveitamento de recursos, ao avaliar o uso de filmes poliméricos biodegradáveis para a formação de biofilme e conseqüente acúmulo, remoção e reciclagem de fósforo.

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

O objetivo principal desse estudo foi avaliar, experimentalmente, a utilização de filmes poliméricos biodegradáveis como material suporte para a formação de biofilme e consequente acumulação de fósforo, com vistas ao desenvolvimento de tecnologia mitigadora do processo de eutrofização e recuperação de fósforo.

2.2. Objetivos Específicos

Os principais objetivos específicos desse estudo foram:

- Avaliar a influência da composição de diferentes filmes poliméricos biodegradáveis e da sazonalidade sobre a formação do biofilme visando à remoção de fósforo;
- Avaliar a influência dos parâmetros limnológicos para a formação do biofilme e eficiência na acumulação de fósforo;
- Avaliar a decomposição dos filmes poliméricos biodegradáveis contendo biofilme por ensaio de biodegradação com solo simulado; e
- Simular a aplicação do sistema em escala real.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Ciclos biogeoquímicos no ambiente lacustre

Os ciclos biogeoquímicos são modelos dos fluxos dos elementos químicos entre os diferentes compartimentos do sistema, bióticos e abióticos, e foram criados para descrever o comportamento dos nutrientes na natureza (DERISIO, 2017).

Os principais ciclos biogeoquímicos no ambiente lacustre são os dos nutrientes importantes para os seres vivos, tais como: o do carbono, o do nitrogênio e o do fósforo, por fazerem parte de seu metabolismo e estrutura celular (TUNDISI & TUNDISI, 2008).

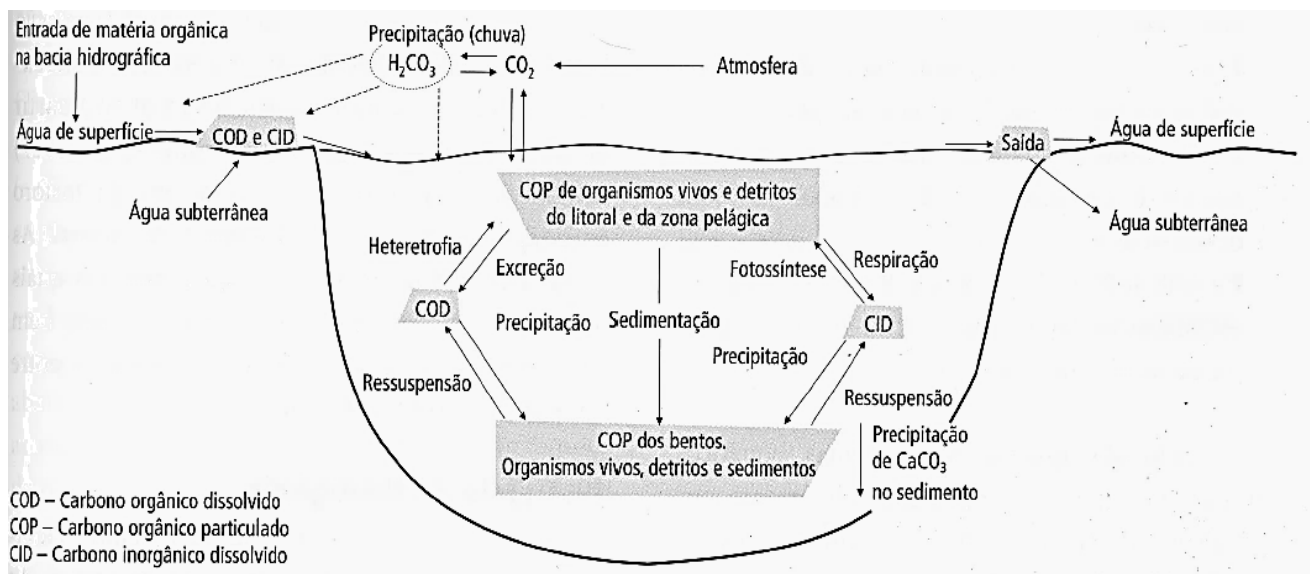
Tais elementos se apresentam em diversas formas químicas e estão distribuídos de forma heterogênea nos compartimentos, nos quais ocorrem constantes trocas. Essas transações promovem a reciclagem dos nutrientes, que dependem das inter-relações entre as misturas vertical e horizontal e a atividade dos organismos aquáticos (KRAPIVIN & VAROTSOS, 2008). A distribuição vertical de nutrientes está relacionada com a circulação vertical do ambiente lântico e depende do tipo de circulação e sua frequência. Além disso, os microrganismos também são importantes para os ciclos biogeoquímicos pelas suas características fisiológicas e bioquímicas. (TUNDISI & TUNDISI, 2008).

Outro compartimento importante para o fluxo de nutrientes é o sedimento do fundo dos corpos hídricos por ser um reservatório de nutrientes, no qual a liberação ou deposição dos mesmos é feita por meio dos processos de oxirredução e das camadas anóxicas ou óxicas do sedimento (JILBERT, 2016).

3.1.1. Ciclo do Carbono

O carbono apresenta especial capacidade de formar anéis e cadeias covalentes longas e estáveis, e está presente na grande maioria das moléculas responsáveis pela estrutura e pelo metabolismo dos seres vivos (VIDAL et al., 2005). Além disso, em ambientes lacustres, moléculas de carbono são responsáveis pela determinação da alcalinidade da água (TUNDISI & TUNDISI, 2008). Tais características tornam o seu ciclo complexo e abrangente, conferindo importância para o entendimento da dinâmica de ambientes lacustres (VIDAL et al., 2005). A Figura 1 ilustra o ciclo simplificado do carbono em ambiente lacustre.

Figura 1: Ilustração do ciclo simplificado do Carbono em ambiente lacustre.



Fonte: TUNDISI & TUNDISI (2008).

No ambiente lacustre o carbono é encontrado tanto na forma orgânica como inorgânica e ainda pode ser classificado em particulado e dissolvido. O carbono inorgânico dissolvido (CID) compreende o carbono livre composto pelo gás carbônico e o ácido carbônico ($CO_2 + H_2CO_3$), carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) (ESTEVES & TUNDISI, 2011). Já o carbono orgânico dissolvido (COD) é constituído, principalmente, por proteínas, carboidratos, lipídios e compostos húmicos, que são biopolímeros contendo grupos fenólicos e carboxílicos com baixo número de grupos alifáticos (TUNDISI & TUNDISI, 2008). Já o carbono orgânico particulado (COP) é composto por detritos orgânicos oriundos de organismos e biomassa de organismos vivos do plâncton (VIDAL et al., 2005).

Os principais reservatórios do carbono para a coluna d'água de ambiente lacustre são: atmosfera, água superficial, biota e sedimentos. Na atmosfera o carbono é dissolvido na coluna d'água pelo processo de difusão do CO_2 na superfície da água e também pela precipitação do ácido carbônico, oriundo da reação entre o gás carbônico e a água (VIDAL et al., 2005). Já as águas superficiais têm a entrada do carbono orgânico dissolvido e do carbono inorgânico dissolvido em decorrência da lixiviação das margens. Outra fonte de carbono para o sistema é o sedimento, que é composto, principalmente, por carbono orgânico particulado advindo da precipitação e sedimentação dos organismos e detritos, que são devolvidos ao sistema pela movimentação da água ou bioturbação (VIDAL et al., 2005).

Apesar de o COD ser inserido no sistema pelas águas superficiais e subterrâneas, ele também é formado pela excreção de organismos do plâncton e da decomposição do COP pela ressuspensão do sedimento. Além disso, também é incorporado à fração particulada pelos metabolismos heterotróficos e pela precipitação (ESTEVEES & TUNDISI, 2011).

Já o estoque de CID é fomentado por processos respiratórios, de decomposição e fotossíntese (VIDAL et al., 2005). Sua inclusão se dá pelos processos de fotossíntese e pela precipitação.

O COP é formado pelos processos de heterotrofia e fotossíntese a partir do COD e CID, respectivamente, e é incorporado ao sistema pelos processos de sedimentação e precipitação, o qual ocorre por forças da gravidade (VIDAL et al., 2005). O processo de sedimentação é muito importante para o sistema, pois ele promove a remoção de nutrientes inorgânicos devido à adsorção em partículas minerais de fina granulometria, que levam ao aumento da transparência da água, e também a ciclagem de outros nutrientes (VIDAL et al., 2005).

Além dos processos de sedimentação e precipitação, o carbono orgânico dissolvido pode sofrer o processo de coprecipitação por meio da adsorção dos compostos orgânicos aos cristais de bicarbonato de cálcio (CaCO_3), formando um precipitado, o qual, posteriormente, pode ser degradado por bactérias bentônicas (ESTEVEES & TUNDISI, 2011).

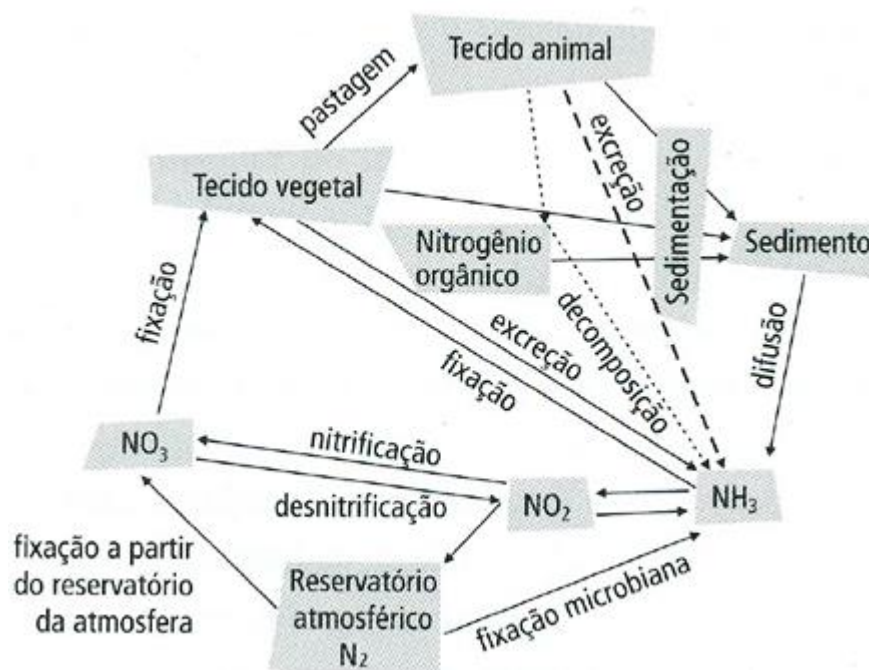
A disposição das formas de carbono ao longo da coluna d'água é fortemente relacionada ao pH e à temperatura do meio (VIDAL et al., 2005). Enquanto as altas temperaturas favorecem a rápida decomposição da matéria orgânica, sobretudo daquela acumulada sobre o sedimento, o pH pode ser alterado pelos processos bióticos que irão regular a maior ou menor produção de íons de hidrogênio ou hidroxilas para o meio (VIDAL et al., 2005).

3.1.2. Ciclo do Nitrogênio

O nitrogênio é um elemento essencial para os seres vivos, uma vez que constitui as células, moléculas de ácido desoxirribonucleico (DNA) e ácido ribonucleico (RNA) e proteínas (ESTEVEES & TUNDISI, 2011). Por ser essencial aos seres vivos, quando presente em baixas concentrações no ecossistema aquático, ele pode se tornar um nutriente limitante na

produção primária (ENRICH-PRAST, 2005). A Figura 2 ilustra, de forma simplificada, o ciclo do nitrogênio no ambiente lacustre.

Figura 2: Ilustração do ciclo do nitrogênio em ambiente lacustre simplificado.



Fonte: modificado de TUNDISI & TUNDISI, 2008.

As principais fontes naturais de nitrogênio são: compostos nitrogenados dissolvidos, como ureia e aminoácidos livres e peptídeos, chuva, material orgânico e inorgânico de origem alóctone. Já as principais fontes antropogênicas são águas residuais, industriais e insumos agrícolas (TUNDISI & TUNDISI, 2008).

A disponibilização do nitrogênio atmosférico para a coluna d'água se dá pela fixação do nitrogênio gasoso (N₂), o qual é reduzido à amônia (NH₃). Esse processo é catalisado pela enzima nitrogenase presente em procariontes autótrofos e heterótrofos (ESTEVES & TUNDISI, 2011). Nos seres heterótrofos os elétrons utilizados vêm de compostos orgânicos, já nos autótrofos, da fotossíntese (ENRICH-PRAST, 2005). Os processos de fixação de N₂ são regulados pela disponibilidade de carbono orgânico, luz, temperatura, pH, oxigênio e nitrogênio inorgânico dissolvido (ENRICH-PRAST, 2005).

Em ecossistemas aquáticos a amonificação é um processo responsável pela formação de nitrogênio amoniacal (NH₃ e NH₄⁺) que ocorre durante a decomposição da matéria

orgânica dissolvida e particulada por diversos gêneros de fungos e bactérias (ESTEVEES, 2008). Outra forma da disponibilização da amônia no ambiente é por meio da excreção dos animais aquáticos, no entanto, isso ocorre em quantidades insignificantes (ENRICH-PRAST, 2005). Dessa forma a amonificação é importante para o ciclo do nitrogênio, uma vez que o íon amônio, que é produzido a partir da conversão por hidratação da amônia, é uma das formas de assimilação do elemento pelos seres vivos (ENRICH-PRAST, 2005). Os principais fatores reguladores desse processo são o aporte e a qualidade da matéria orgânica (ENRICH-PRAST, 2005).

Outro processo no qual há disponibilização do nitrogênio para os seres vivos é a nitrificação, onde ocorre a oxidação do amônio em nitrito e de nitrito a nitrato (TUNDISI & TUNDISI, 2008). Esse processo é importante, pois o nitrato, assim como o íon amônio, é uma fonte de nitrogênio para os seres vivos (ENRICH-PRAST, 2005). A realização dessas reações ocorre em condições aeróbias com a ajuda de dois grupos de bactérias denominadas quimiolitotróficas, por obter energia da oxidação de compostos inorgânicos (TUNDISI & TUNDISI, 2008).

Os gêneros *Nitrosospira* e *Nitrosomonas* são responsáveis pela oxidação do amônio a nitrito (ESTEVEES & TUNDISI, 2011). Já a principal bactéria responsável por oxidar o nitrito em nitrato é a *Nitrobacter spp* (ESTEVEES & TUNDISI, 2011). Os fatores que regulam o processo são: temperatura, pH, concentrações de íons amônio, oxigênio, gás carbônico, salinidade, luz, compostos inibitórios e a presença de algas e macrófitas aquáticas (ENRICH-PRAST, 2005). Além disso, a concentração de carbono orgânico presente no sistema também afeta a nitrificação, uma vez que, em elevadas quantidades, estimula o desenvolvimento das bactérias heterotróficas que, por sua vez, entram em competição com as bactérias nitrificantes pelo oxigênio e amônio (ENRICH-PRAST, 2005).

Outra importante etapa para o ciclo do nitrogênio é a desnitrificação, em que ocorre a redução do nitrato em nitrogênio gasoso e óxido nitroso (TUNDISI & TUNDISI, 2008). O processo acontece em condições anaeróbias por meio de bactérias anaeróbias facultativas, que, na ausência de oxigênio, utilizam o nitrato como aceptor de elétrons e carbono orgânico como doador de elétrons (ESTEVEES & TUNDISI, 2011). Em ambientes aquáticos, o principal local de sua ocorrência é o sedimento, devido às baixas condições de oxigenação e grande quantidade de substrato orgânico (ENRICH-PRAST, 2005).

A importância da desnitrificação consiste na diminuição da quantidade de nitrogênio no ambiente, uma vez que, o produto desse processo são gases que posteriormente são difundidos para a atmosfera (TUNDISI & TUNDISI, 2008). Em ambientes eutrofizados que apresentem elevadas concentrações de compostos nitrogenados, a desnitrificação acaba por controlar tal processo (ESTEVES & TUNDISI, 2011). Os fatores que regulam a desnitrificação são: temperatura, salinidade, pH, disponibilidade de carbono orgânico e, na ausência de O_2 , disponibilidade de NO_3^- e NO_2^- (ENRICH-PRAST, 2005).

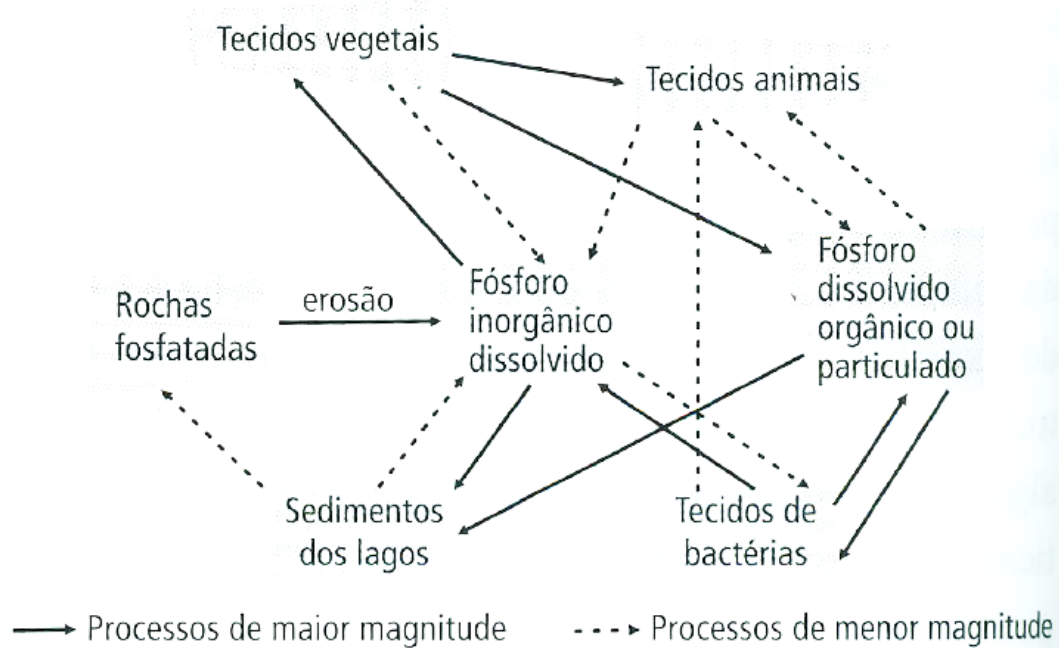
3.1.3. Ciclo do Fósforo

O fósforo é considerado um elemento essencial para os seres vivos, uma vez que participa tanto da estrutura quanto das diversas funções bioquímicas e fisiológicas das células. A principal função no organismo é a formação da estrutura óssea no desenvolvimento e manutenção do esqueleto animal. Além disso, age sobre o equilíbrio ácido-base dos fluidos por meio do sistema tampão fosfato. O fósforo atua como constituinte das membranas celulares, importantes para a absorção, movimentação, deposição e utilização das gorduras no organismo. Ele também participa do processo de liberação de energia na adenosina trifosfato (ATP), do metabolismo de proteínas e de outros minerais e é componente dos ácidos nucleicos (DNA e RNA) (FERREIRA et al., 2005).

O fósforo é considerado o 13º elemento mais abundante no Universo, no entanto, sua concentração na crosta terrestre é relativamente baixa, pois suas frações estão geralmente imobilizadas em rochas. Este elemento também é encontrado em águas residuais domésticas e industriais, bem como em fertilizantes, pesticidas e detergentes, que, quando não incorporados ao produto final, geram resíduos com substanciais concentrações de fósforo, que acabam se tornando uma fonte do elemento (GALLI & ABE, 2010).

O ciclo do fósforo (Figura 3) pode ser dividido em dois ciclos: interno e externo. O primeiro é controlado biologicamente e o segundo por reações físico-químicas, sendo que o interno ocorre de maneira mais rápida que o externo (ESTEVES & TUNDISI, 2011). As principais maneiras de transformação do fósforo são através dos processos de mobilização, transporte e deposição, que está relacionada a outros ciclos de nutrientes, como os do carbono e do nitrogênio (FERREIRA et al., 2005).

Figura 3: Ilustração do ciclo do fósforo em ambiente lacustre simplificado.



Fonte: TUNDISI & TUNDISI (2008).

Diferentemente dos ciclos do carbono e do nitrogênio, o ciclo do fósforo não tem um componente gasoso. Assim, as principais fontes naturais de fósforo são as rochas fosfatadas e o sedimento dos corpos hídricos (ESTEVEES & TUNDISI, 2011). O ciclo do fósforo é controlado pela fotossíntese, que promove a incorporação do elemento à biomassa, respiração e de decomposição, o qual permite a conversão do fósforo orgânico à forma inorgânica (TUNDISI & TUNDISI, 2008).

O fósforo inorgânico dissolvido é disponibilizado pelo sistema a partir do processo de erosão das rochas seguido da lixiviação. As principais formas que o fósforo assume quando dissolvido na coluna d'água são polifosfatos e ortofosfato, que são importantes para os organismos fitoplanctônicos, macrófitas aquáticas e outros produtores primários e também são conhecidos como fósforo solúvel reativo (FERREIRA et al., 2005). Já as formas particuladas são compostas por formas minerais ou adsorvidas a complexos metálicos (FERREIRA et al., 2005).

Quando o fósforo inorgânico não é incorporado aos tecidos vegetais ou de bactérias ele é sedimentado, por meio da formação de complexos com íons férricos ou pela adsorção em argilas (ESTEVEES & TUNDISI, 2011). Em pH neutro e na presença de oxigênio

dissolvido, o fosfato é adsorvido ao hidróxido de ferro hidratado, que é insolúvel e precipita (FERREIRA et al., 2005). E, pelo fato do complexo ser insolúvel em água, forma-se uma barreira química que diminui a liberação do fósforo sedimentar para a coluna d'água (ESTEVES & TUNDISI, 2011). Já quando a água apresenta pH ácido, o fosfato adsorve à argilas (FERREIRA et al., 2005).

O fósforo orgânico dissolvido é oriundo dos produtos de excreção dos organismos planctônicos e da decomposição da matéria orgânica particulada (TUNDISI & TUNDISI, 2008). As formas particuladas são provenientes de agregados adsorvidos a partículas minerais e de fosfato incorporado à biomassa de organismos (ESTEVES & TUNDISI, 2011). E, assim como ocorre com o fósforo inorgânico, o fósforo orgânico quando não assimilado pelos tecidos animais, vegetais ou bacteriano sofre complexação e sedimenta (ESTEVES & TUNDISI, 2011).

Desse modo, o sedimento é um compartimento chave para o ciclo do fósforo, uma vez que regula a liberação do fósforo para a coluna d'água, bem como faz a ciclagem do elemento (FERREIRA et al., 2005). A liberação do fósforo na interface sedimento-água depende dos processos de circulação e oxirredução (FERREIRA et al., 2005).

3.2. Eutrofização

A eutrofização é caracterizada pelo aumento da biomassa dos produtores primários em consequência das altas concentrações de nutrientes, fósforo e nitrogênio, o qual acarreta no desequilíbrio do sistema (WETZEL, 2001).

Esse fenômeno pode ser tanto natural quanto artificial (ou antrópico). Quando ocorre de forma natural o processo é lento e contínuo, e, por isso, muitas vezes é denominado de “envelhecimento” do corpo hídrico (ESTEVES & TUNDISI, 2011). Já o processo antrópico é caracterizado pelo dinamismo e velocidade em que ocorrem grandes modificações nas comunidades aquáticas, nos parâmetros limnológicos e no nível de produção do sistema, podendo ser considerada uma forma de poluição (ESTEVES & TUNDISI, 2011).

As fontes de nutrientes que desencadeiam a eutrofização natural são as chuvas e as águas superficiais que lixiviam os nutrientes da superfície terrestre (ZAMPARAS & ZACHARIAS, 2014). Com relação às fontes de nutrientes que desencadeiam a eutrofização

artificial, podemos citar: efluentes domésticos, efluentes industriais e efluentes de atividades agrícolas (KHAN & MOHAMMAD, 2014).

Os produtos de limpeza sintéticos têm como objetivo solubilizar gorduras e impurezas, e, para isso, utilizam-se substâncias que apresentam polifosfatos, carbonatos e silicatos (ESTEVES & TUNDISI, 2011). Outra fonte de nutrientes encontrado nas águas residuárias domésticas são os excrementos, os quais apresentam consideráveis concentrações de fósforo e nitrogênio (ZAMPARAS & ZACHARIAS, 2014). No caso das indústrias, a do setor de alimentos é a que mais contribui para a eutrofização, pois as cargas de matéria orgânica e nutrientes são elevadas (ESTEVES & TUNDISI, 2011).

Já no caso dos resíduos agrícolas, a principal fonte está no uso de fertilizantes ricos em nutrientes, que entram para o sistema lacustre pela lixiviação da superfície e também pela percolação dos nutrientes solúveis para as águas subterrâneas (ESTEVES & TUNDISI, 2011). Além disso, lagos próximos a rodovias ou vias movimentadas podem receber nutrientes trazidos pelas chuvas (ESTEVES & TUNDISI, 2011).

Segundo Dorgham (2014), Esteves & Tundisi (2011) e Galli & Abe (2010), os efeitos da eutrofização para o meio ambiente são diversos e acometem não apenas as características físicas e químicas da água, mas também, distintas comunidades aquáticas. Devido ao aumento das concentrações de nutrientes no sistema, há maior produção de biomassa fitoplanctônica e de macrófitas aquáticas. Também pode haver o aumento da densidade de cianobactérias, que podem produzir substâncias potencialmente tóxicas, o que, conseqüentemente, aumenta a mortalidade de outros seres vivos como peixes e moluscos cultiváveis; bem como problemas com o tratamento das águas para o abastecimento público. Além disso, como o aumento da biomassa de algas, há maior quantidade de partículas suspensas na coluna d'água que, por conseguinte, diminuem a sua transparência. Por reduzir a incidência da radiação solar nas camadas mais profundas da coluna d'água, há a redução da produtividade da vegetação aquática submersa e, assim, a disponibilização de oxigênio dissolvido, levando à morte das comunidades bentônicas, o que acaba por reduzir a biodiversidade.

Outra consequência da redução da concentração de oxigênio dissolvido na coluna d'água é a criação de regiões anóxicas próximas ao sedimento, que, por sua vez, acaba interferindo nos ciclos biogeoquímicos dos nutrientes. Além disso, outro fator que provoca alteração dos processos bioquímicos é a acidificação das águas em decorrência do aumento da

produção de gás carbônico em resposta à maior atividade de decomposição da matéria orgânica (DORGHAM, 2014).

Outros efeitos indesejáveis da eutrofização para os corpos d'água são os problemas de odor e gosto, redução do valor estético do ambiente e aumento dos custos para o tratamento de água para abastecimento (GALLI & ABE, 2010).

A eutrofização pode ocorrer em diversos níveis, os quais recebem o nome de grau de trofia e, segundo Wetzel (2001), são categorizados em: oligotrófico, mesotrófico, eutrófico e hipereutrófico. O estado oligotrófico refere-se à água com baixo enriquecimento de nutrientes, pouca produtividade primária e elevada concentração de oxigênio (WETZEL, 2001). No estado mesotrófico há moderado enriquecimento de nutrientes e produtividade primária (WETZEL, 2001). O estado eutrófico é caracterizado pelo elevado enriquecimento de nutrientes, alta produtividade primária e baixos níveis de oxigênio dissolvido (WETZEL, 2001). E, por fim, o estado hipereutrófico é aquele em que há o enriquecimento máximo de nutrientes, número excessivo de algas e plantas aquáticas (ESTEVES & TUNDISI, 2011).

A fim de se avaliar o estado trófico foi elaborado o Índice do Estado Trófico (IET), que é calculado a partir de indicadores ambientais. Os parâmetros comumente utilizados para a realização do cálculo do IET são: concentração de nutriente (fósforo total e ortofosfato); clorofila-*a*; e transparência da água pelo desaparecimento do disco de Secchi, que mede a atenuação da radiação solar devido à concentração de material suspenso na coluna d'água (TUNDISI & TUNDISI, 2008).

Para se calcular o IET primeiramente conferem-se um valor numérico a esses indicadores de acordo com as características do lago, que posteriormente são colocados em uma fórmula empírica. Após o cálculo se compara o valor obtido do IET com valores de referência, e assim, o estado trófico é determinado (TUNDISI & TUNDISI, 2008).

Existem diversos métodos para calcular o IET como o Índice de Estado Trófico desenvolvido por Carlson (1977) para lagos temperados, em que se utilizou a relação entre transparência, clorofila-*a* e concentração de fósforo total. Como este índice foi calculado para ambientes temperados, Toledo et al. (1983) fizeram uma modificação do índice desenvolvido por Carlson para ambientes lênticos tropicais utilizando os mesmos parâmetros utilizados por Carlson.

Cunha (2012) propôs um novo índice para reservatórios subtropicais baseado nos dados (1996-2009) de 18 reservatórios de São Paulo. O índice foi aplicado no reservatório de Ituparanga, localizado em São Paulo. O IET empregado no estudo utiliza os parâmetros: fósforo total e clorofila-*a*.

A classificação do IET de Cunha (2012) é feita de acordo com os intervalos apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação do Índice de Estado Trófico.

Estado Trófico	Ponderação
Ultraoligotrófico	$IET \leq 51,1$
Oligotrófico	$51,2 < IET \leq 53,1$
Mesotrófico	$53,2 < IET \leq 55,7$
Eutrófico	$55,8 < IET \leq 58,1$
Supereutrófico	$IET \geq 54$

Fonte: CUNHA (2012).

O método de Carlson modificado por Lamparelli (2004) é outra metodologia que pode ser empregada para o cálculo do IET em reservatórios. Levam-se em consideração as seguintes variáveis determinados na superfície da coluna d'água: fósforo total, clorofila-*a* e transparência. A metodologia foi validada em ambientes tropicais. As modificações permitiram que novos critérios de classificação (supereutrófico e ultraoligotrófico) fossem estabelecidos, trazendo maior sensibilidade para a metodologia.

O IET desenvolvido por Lamparelli (2004) é calculado pela média entre o IET correspondente ao fósforo (Equação 5), à clorofila-*a* (Equação 6) e à transparência (Equação 7).

$$IET(PT) = 10x\left(6 - \left(1,77 - \frac{0,42x(\ln PT)}{\ln 2}\right)\right) \quad \text{Equação 1}$$

$$IET(CL) = 10 * \left(6 - \left(\frac{0,92 - 0,34 * (\ln CL)}{\ln 2}\right)\right) \quad \text{Equação 2}$$

$$IET(S) = 10 * \left(6 - \left(\frac{(\ln S)}{\ln 2}\right)\right) \quad \text{Equação 3}$$

Após o cálculo o valor é classificado de acordo com o índice de Carlson modificado por Lamparelli (2004) (Tabela 2).

Tabela 2: Classificação do Estado Trófico segundo índice de Carlson Modificado por Lamparelli (2004).

Estado Trófico	Ponderação	Fósforo total ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ultraoligotrófico	$\text{IET} \leq 47$	$\text{P} \leq 13$
Oligotrófico	$47 < \text{IET} \leq 52$	$13 < \text{P} \leq 35$
Mesotrófico	$52 < \text{IET} \leq 59$	$35 < \text{P} \leq 137$
Eutrófico	$59 < \text{IET} \leq 63$	$137 < \text{P} \leq 296$
Supereutrófico	$63 < \text{IET} \leq 67$	$296 < \text{P} \leq 640$
Hipereutrófico	$\text{IET} > 67$	$640 < \text{P}$

Fonte: LAMPARELLI (2004).

Essa metodologia é relevante, uma vez que a CETESB a utiliza para classificar o nível de trofia dos reservatórios do Estado de São Paulo. No entanto, a instituição não considera a variável transparência, pois os reservatórios apresentam tempo de residência hídrica maior que a encontrada para lagos naturais e é menor que para rios. Essa característica está relacionada com a taxa de sedimentação do material em suspensão. De modo que, quanto maior o tempo de residência maior a sedimentação do material abiogênico em suspensão, logo, maior a transparência (LAMPARELLI, 2004). Portanto, não se leva em consideração a transparência da coluna d'água, uma vez que a variável para reservatórios pode ser afetada pelo material mineral em suspensão e não apenas pela densidade de organismos planctônicos (CETESB, 2017).

3.3. Biofilme

O biofilme pode ser definido como uma complexa comunidade de microbiota, incluído bactérias, fungos, algas e protozoário; detritos orgânicos e inorgânicos, que podem estar aderidos a qualquer substrato seja ele natural ou artificial, vivo ou morto (WETZEL, 1983). Outro termo utilizado para o biofilme é perifiton, no entanto, o primeiro termo é mais comumente utilizado quando aplicado à engenharia (WETZEL, 2001).

O desenvolvimento do biofilme pode ser descrito em duas fases, na primeira há o crescimento exponencial até chegar ao pico e a maturação, em seguida, ocorre a etapa de perda, em que há a morte dos microrganismos que compõe o biofilme (LU et al., 2016 b). Os fatores que influenciam no desenvolvimento do biofilme são: disponibilidade de nutrientes, temperatura, irradiação solar, velocidade e fluxo da água (DOODS, 2003; JOBGEN, PALM & MELKONIAN et al., 2004; OLIVEIRA, FERRAGUT & BICUDO, 2009; MAHDY et al., 2015).

A importância do biofilme para o ecossistema aquático está na sua contribuição para a produção primária, cadeia alimentar, ciclagem de nutrientes, em especial para o ciclo do fósforo e, também serve como *habitat* para muitos organismos (FRANÇA, LOPES & FERRAGUT, 2009; OLIVEIRA, FERRAGUT & BICUDO, 2010; MARTINS & FERNANDES, 2011; LU et al., 2016b).

Inúmeros fatores colaboraram para a utilização do biofilme em estudos ambientais. Os principais são: capacidade de converter formas inorgânicas em orgânicas; modo de vida sésil e com curto ciclo de vida, permitindo que o biofilme tenha resposta rápida às alterações ocorridas no meio; apresenta diversidade de espécies, o que traz muitas informações ecológicas; e, por apresentar tempo curto de geração e ser uma comunidade compactada, serve de modelo para estudos de processos ecológicos (VERCELLINO, 2007; FERRAGUT & BICUDO, 2009).

Devido a tais fatores, o biofilme foi utilizado em alguns estudos como bioindicador do processo de eutrofização, bem como, aos efeitos dos pulsos de nutrientes para a comunidade aquática (FERRAGUT & BICUDO, 2009; FRANÇA, LOPES & FERRAGUT, 2011; NARANJO et al., 2019).

A exemplo do uso do biofilme como bioindicador tem-se o estudo conduzido por Vercellino (2007), que avaliou a contribuição do biofilme em relação a outros compartimentos biológicos (água e sedimento) na retenção de fósforo. O experimento foi realizado em mesocosmos localizados dentro de uma represa tropical rasa (Lago das Ninféias, São Paulo, Brasil). Como material suporte foram utilizadas lâminas de vidro. Utilizaram-se três tratamentos: mesotrófico, eutrófico e hipereutrófico. Os resultados mostraram que houve a retenção de fósforo pelo biofilme, reforçando, assim, a utilização do biofilme na detecção do processo de eutrofização e também do papel na dinâmica do fósforo em ecossistemas lacustres tropicais.

Outro estudo que avaliou a formação do biofilme em resposta aos níveis excessivos de nutrientes foi o experimento realizado por Ferragut & Bicudo (2009), que avaliou o efeito de diferentes níveis de enriquecimento por fósforo sobre a estrutura da comunidade do biofilme em represa oligotrófica tropical. Foram utilizados três tipos de tratamento: Controle, $P_1 = 0,1 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$ e $P_2 = 0,5 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$. Como material suporte foi utilizada uma malha de *nylon* de abertura de 20 μm . Dentre os principais resultados, foi constatado que o estado nutricional do biofilme demonstrou a limitação pelo fósforo. E que a variação das concentrações de

nutrientes e da biomassa do biofilme é influenciada pela sazonalidade, bem como, pelo tempo em que o biofilme permanece no ambiente.

Além do uso do biofilme como bioindicador ele também vem sendo muito estudado no controle do processo de eutrofização, uma vez que apresenta capacidade de remoção de nutrientes da coluna d'água, diminuição do fluxo de nutrientes entre a interface da coluna d'água com o sedimento, captura nutrientes difusos oriundos dos sedimentos bentônicos, cria condições bioquímicas que favorecem a deposição de fósforo e capacidade de capturar materiais particulados da coluna d'água (DODDS, 2003 e PEI, WANG & LIU., 2015).

Lu et al. (2016a) estudaram a influência do fósforo em diferentes compartimentos (água e sedimento) na formação do biofilme, a fim de avaliar a alteração da concentração e das formas de fósforo na água e no sedimento na presença de biofilme; estudar a contribuição do biofilme para a migração do fósforo entre a água e o sedimento; e explicar as formas de fósforo presentes no biofilme. Os resultados mostraram que a concentração de fósforo para todas as espécies encontradas na água diminuíram com a presença do biofilme, enquanto houve o aumento da concentração de fósforo total oriunda do sedimento no ensaio onde não havia a presença de biofilme. Também se verificou que o biofilme aumentou significativamente o pH da água, de 7,5 para 10, em decorrência do aumento da atividade fotossintética, que por conseguinte, diminui a concentração de CO₂ dissolvido. E, dessa forma, favoreceu a precipitação do fósforo e sais metálicos, como o carbonato de cálcio. Assim, o estudo sugere que o biofilme seja capaz de capturar o fósforo dissolvido em água e favorecer a sua precipitação pela mudança do pH do meio.

3.4. Biofilme no controle do processo de eutrofização

A aplicação do biofilme no controle do processo de eutrofização vem sendo estudada, assim como os fatores que influenciam seu desenvolvimento, de forma a contribuir para o melhor entendimento e aprimoramento da tecnologia.

Um dos primeiros estudos que testaram o biofilme visando o controle da eutrofização foi o desenvolvido Jobgen, Palm & Melkonian. (2004), em que os autores avaliaram o uso de placas de polipropileno (PP) submersas em ambiente mesotrófico com vistas à formação do biofilme. O estudo foi conduzido em um lago temperado chamado Fuhlinger que fica na Alemanha. Os autores obtiveram acumulação de fósforo total de $1,05 \cdot 10^{-2}$ mg cm⁻² de placa

de PP, durante um período de 4 meses contínuos de colonização, o que resulta em taxa de acumulação de $0,8 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Dessa forma, o estudo concluiu que, apesar da necessidade de validação de um experimento em grande escala, o método pode ser aplicado como técnica de captação de fósforo em coluna d'água.

Pei, Wang & Liu. (2015) utilizaram pedras de granito ($15 \times 8 \times 1 \text{ cm}$) como material suporte com vistas à formação de biofilme e acumulação de fósforo em 4 lagos temperados rasos da China com diferentes estados tróficos: Nanhu, Donghu, Liangzihu e Niuchaohu. O tempo de colonização do biofilme foi de 48 dias. A clorofila-*a* variou de $1,03 \cdot 10^{-1} \text{ mg cm}^{-2}$ a $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mg cm}^{-2}$ e a acumulação de PT variou de $1,29 \cdot 10^{-1} \text{ mg cm}^{-2}$ a $2,10 \cdot 10^{-3} \text{ mg cm}^{-2}$, o que resulta em taxas de acumulação de PT de $22 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ a $3,6 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. O estudo mostrou forte correlação entre os níveis de clorofila-*a* do biofilme e a concentração de fósforo total no lago, indicando que a habilidade de retenção de fósforo pelo biofilme aumenta com o aumento da concentração de clorofila-*a*, que foi o parâmetro utilizado para determinar o crescimento do biofilme. Além disso, os dados dos lagos em que o processo de eutrofização é mais avançado, Nanhu e Donghu, demonstraram uma rápida e abundante taxa de remoção de fósforo disponível na coluna d'água (Nanhu: $22 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, Donghu: $13 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Também se verificou que a maior quantidade de fósforo retida no biofilme está ligada ao Fe ou Al. Dessa forma, o estudo concluiu que o biofilme pode reter uma quantidade considerável de fósforo.

Chen et al. (2017) avaliaram a influência do fluxo de água na formação do biofilme com vistas à melhoria da qualidade da água em lagos eutrofizados. Os autores utilizaram como material suporte fibras de carbono dispostas horizontalmente lado a lado a fim de formar um leito para colonização ($45 \text{ cm} \times 45 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$). Tais dispositivos foram instalados em mesocosmos que simulavam as condições de um lago eutrófico raso, com a introdução da água e sedimento do lago Moshui, localizado em Wuham, China. No sistema também foram utilizadas bombas para promover a circulação da água e o controle do fluxo. A concentração de fósforo total na água era de $1,29 \text{ mg L}^{-1}$ e a de amônia $13,1 \text{ mg L}^{-1}$. Os resultados mostraram que, em média, após 9 dias, as concentrações de fósforo total na água eram próximas a zero e para que a amônia chegasse a essa mesma concentração o tempo foi de 60 dias. Vale ressaltar que no estudo apenas foram monitoradas as concentrações de nutrientes na água e não em outros compartimentos. Com relação ao fluxo, verificou-se que grandes circulações provocam a ciclagem dos nutrientes, o que seria positivo em relação à

disponibilidade dos nutrientes para os organismos. E para fluxos mais baixos não há grandes alterações nas condições hidráulicas, o que pode afetar a quantidade de fitoplâncton.

Ma et al. (2019) também testaram a capacidade do biofilme em remover nutrientes em ambiente eutrófico com o intuito de promover a melhora na qualidade da água. Para isso foram construídos microcosmos (3 m x 1 m x 2 m) contendo um sistema de circulação de água e o material suporte utilizado foram esponjas de poliuretano (0,45 m x 0,45 m x 0,02 m) com área superficial de 4000 m² m⁻³. Os intervalos dos parâmetros iniciais foram: a turbidez variou de 0,91 a 1,43 UNT; a temperatura da água variou de 30,3 a 34,9 °C, para a concentração de fósforo total a variação foi de 3,37 mg L⁻¹ a 3,61 mg L⁻¹; e para a concentração de nitrogênio total 7,91 mg L⁻¹ a 8,11 mg L⁻¹. Ao final do experimento, após 22 dias, as concentrações de nitrogênio total variaram entre 3,59 mg L⁻¹ a 4,93 mg L⁻¹ e a de fósforo total entre 1,90 mg L⁻¹ a 2,92 mg L⁻¹. A taxa de remoção de fósforo foi estimada baseada na concentração de fósforo total na água e na área superficial do material suporte. A taxa de acumulação calculada foi de 0,0246 mg m⁻² d⁻¹. Assim, o estudo concluiu que a remoção de P pelo biofilme pode ser utilizada para a recuperação de lagos eutrofizados.

O estudo realizado por Peng et al. (2018) também avaliou o uso biofilme na recuperação de águas eutrofizadas, mas diferentemente dos autores supracitados ao invés de avaliar o uso da tecnologia em lagos, o intuito foi de estudá-la em reservatório. Foram confeccionadas plataformas flutuantes (6 m x 11 m) com fios elásticos feitos de PVC de 1,5 m de comprimento e 0,16 m de diâmetro. Posteriormente, as estruturas foram instaladas no reservatório Wujia, em 4 mesocosmos (8 m x 6 m x 3 m) que continha água do reservatório. Com relação aos parâmetros limnológicos a temperatura da água variou de 16,45 °C a 17,49 °C, a concentração de nitrogênio total foi de aproximadamente 1,2 mg L⁻¹ e de fósforo total 0,08 mg L⁻¹. Entre os resultados encontrados destaca-se que após 25 dias de experimento houve a remoção média de 86,2 % de fósforo total e 79,3 % de nitrogênio total para os mesocosmos. Ressalta-se que essa remoção não foi mensurada diretamente no biofilme, e por isso uma parte do fósforo pode ter sedimentado como ocorreu no estudo de Vercellino (2007), dessa forma, o valor da remoção pode estar superestimado.

Além de haver estudos que avaliaram a viabilidade do uso do biofilme para a recuperação de águas poluídas, existem outros estudos que tiveram como finalidade identificar os fatores que influenciam a formação do biofilme, como é o caso dos estudos

conduzidos por Liboriussen & Jeppesen (2006), Oliveira, Ferragut & Bicudo (2010), Mahdy et al. (2015).

Liboriussen & Jeppesen (2006) buscaram compreender os efeitos de diferentes concentrações de nutrientes e profundidades para o crescimento do biofilme. Para isso, fitas adesivas (Max Co. Ltd) foram instaladas na região pelágica de 13 lagos rasos da Dinamarca por um período de 2 meses. A variação da concentração de fósforo total entre os lagos foi de 0,01 mg L⁻¹ a 0,54 mg L⁻¹. Já a variação da transparência foi de 0,2 m a 5,3 m e de temperatura de 16 °C a 21 °C. Os principais resultados encontrados foram de que a biomassa do biofilme está correlacionada positivamente com a concentração de fósforo total da coluna d'água e que tende a aumentar ao longo do tempo em lagos ricos em nutrientes, no entanto, o mesmo não ocorre para lagos com baixas concentrações de fósforo total. Os autores apontaram que a faixa de concentração de fósforo total ótima para se ter tal correlação é de 0,06 mg L⁻¹ a 0,20 mg L⁻¹. Apesar da concentração do nutriente estar relacionada com o crescimento do biofilme, ela sozinha não foi capaz de prever o desenvolvimento do biofilme, uma vez que foi constatado que em regiões mais profundas dos lagos com as maiores concentrações de fósforo apresentaram valores baixos de biomassa. Dessa forma, concluiu-se que para ambientes com níveis intermediários de fósforo (0,60 mg L⁻¹ a 0,20 mg L⁻¹) as variáveis transparência e concentração de fósforo, juntas, explicam o crescimento do biofilme.

Oliveira, Ferragut & Bicudo (2010) avaliaram os fatores relacionados às variações sazonais da biomassa do biofilme e dos nutrientes (fósforo e nitrogênio) presentes em ambiente tropical raso hipereutrófico (Lago das Garças). Os autores utilizaram lâminas de vidro como material suporte, as quais foram instaladas a 20 cm da superfície da água na região pelágica do lago. O experimento teve duração de 1 ano sendo que o período de incubação do biofilme foi de 28 dias. As médias das variáveis limnológicas para o período de estudo foram: para a temperatura da água foi de 21,4°C, a transparência foi de 0,4 m, nitrogênio total 2,49 mg L⁻¹ e para o fósforo total 0,21 mg L⁻¹. Os resultados mostraram que houve maior tendência de aumento de biomassa durante épocas onde a transparência da água era maior, sendo que o valor máximo obtido foi de 0,6 m. Com relação à concentração de fósforo total na coluna d'água constatou-se que quando houve aumento da concentração do nutriente de 0,10-0,20 mg L⁻¹ (dezembro a julho) para 0,30-0,40 mg L⁻¹ (agosto a novembro) houve a diminuição da biomassa do biofilme. Já com relação à concentração de fósforo total no biofilme verificou-se que essa variável era mais alta durante o período em que a

transparência da água era menor, sendo que o mínimo valor encontrado foi de 0,2 m. No entanto, a biomassa do biofilme foi mais elevada no período de maior transparência. Dessa forma, o estudo sugere que o desenvolvimento do biofilme é limitado muito mais pela luminosidade, que por sua vez, é controlada no lago pelos eventos de floração de cianobactérias, do que pela disponibilidade de fósforo.

Já no estudo realizado por Mahdy et al. (2015), os autores avaliaram a colonização do biofilme em cinco lagos europeus localizados na Estônia, Alemanha, República Checa, Turquia e Grécia. O material suporte utilizado para a formação do biofilme foram tiras de polipropileno, as quais foram expostas a 50 cm da superfície da água. O experimento foi realizado em mesocosmos, sem o contato direto com a coluna d'água ou sedimento dos lagos. De forma que, foi adicionada a água do lago e, posteriormente o sedimento, macrófitas e peixes. Além disso, a água dos mesocosmos era bombeada para que houvesse sua circulação. Com relação às concentrações de nutrientes foram criadas duas condições distintas, mesotrófico (PT: 0,03 mg L⁻¹; NT: 0,5 mg L⁻¹) e eutrófico (PT: 0,20 mg L⁻¹; NT: 2,0 mg L⁻¹). O experimento teve duração de 1 mês e a variação de temperatura da água foi entre 20,0 °C a 28,3 °C e a da temperatura do ar entre 17 °C e 27,3 °C. Comparando as concentrações dos nutrientes na coluna d'água no início e ao final do experimento, notou-se que as de fósforo total apresentaram queda e variaram entre 0,01 mg L⁻¹ a 0,08 mg L⁻¹ para o tratamento mesotrófico e eutrófico, respectivamente. Já a concentração de nitrogênio total na coluna d'água apresentou, de forma geral, um aumento, variando entre 0,4 a 3,4 mg L⁻¹, para os tratamentos mesotrófico e eutrófico, respectivamente. A massa seca livre de cinzas do biofilme foi o parâmetro utilizado para verificar o desenvolvimento do biofilme, desta forma, o local que apresentou a maior massa foi na Grécia (9,2 g m⁻²) e a menor foi na República Checa (0,5 g m⁻²). De acordo com os resultados obtidos, a variável que apresentou maior influência para o crescimento do biofilme foi a temperatura. As concentrações dos nutrientes não apresentaram influência significativa, uma vez que não havia níveis de limitação de nutrientes e a diferença entre os tratamentos foi baixa. Além disso, verificou-se que a presença de animais afeta o crescimento do biofilme por haver perda de biofilme em decorrência do contato dos animais com o biofilme.

Além dos estudos que avaliam as variáveis climáticas e limnológicas que afetam o desenvolvimento do biofilme estudos como de Souza & Ferragut (2012) e Venable & Podbielski (2019) verificaram a influência do substrato para o crescimento do biofilme.

Souza & Ferragut (2012) investigaram a influência da rugosidade do material suporte para a estrutura da comunidade formadora do biofilme. Para isso, os autores utilizaram placas de polietileno (0,26 m x 0,76 m x 0,0012 m) com três graus de rugosidade diferentes: baixa (5,08 μm), média (10,19 μm) e alta (15,61 μm). Posteriormente, as placas foram instaladas a 30 cm da superfície em dois lugares distintos na região litorânea do Lago das Ninféias, que fica localizado no Jardim Botânico de São Paulo, por um período de 30 dias (junho a julho). Os valores das médias dos parâmetros limnológicos para ambos os lugares foram respectivamente de: 4,9 mg L^{-1} e 2,8 mg L^{-1} para nitrogênio total; 0,16 mg L^{-1} e 0,15 mg L^{-1} para fósforo total; e 26 °C para a temperatura. Os resultados quanto ao crescimento de biofilme mensurados através da massa seca livre de cinzas por metro quadrado mostraram que não houve diferença significativa entre os tratamentos de forma que o valor médio obtido foi por volta de 2 g m^{-2} .

O estudo realizado por Venable & Podbielski (2019) também avaliou a influência do substrato para o crescimento do biofilme, no entanto, diferente do estudo de Souza & Ferragut (2012) o experimento foi realizado para águas residuárias e não para lagos naturais. Outro fato importante a ser destacado é que o intuito do estudo foi o desenvolvimento de um filtro. Assim, houve a passagem forçada da água pelo biofilme, gerando abrasão. Os materiais suportes utilizados foram musselina, olefina, pellon (acrílico), dois tipos de poliéster e dois tipos de *nylon*. Após 28 dias, mediu-se a biomassa seca do biofilme formado no biofilme e constatou-se que a maior massa foi obtida no biofilme formado sobre a olefina (~0,7 g), posteriormente no *nylon* (~0,4 g) e poliéster (~0,4 g), por fim o pellon (0,2 g) e a musselina, a qual se desintegrou ao longo do experimento. Dois fatores foram levantados para tal resultado: (1) a diferença entre o ângulo de contato entre os materiais, sendo que quanto maior o ângulo mais hidrofóbico é o material; (2) a textura do material. No entanto, quando verificado o ângulo de contato dos materiais: olefina (91,5), *nylon* (59,6), poliéster (82,7) e pellon (76,8), não foi verificada tal relação. Dessa forma, o estudo indica que a textura do material seria o fator que poderia explicar o resultado obtido, entretanto, não foi apresentado nenhum resultado que mensurasse esse parâmetro no estudo, apenas foram apresentadas imagens microscópicas das tramas dos materiais.

3.5. Materiais suportes

O material suporte serve de apoio para o desenvolvimento do biofilme, por isso suas características físicas e químicas acabam influenciando o crescimento e a estrutura da comunidade do biofilme (SCHWARZBOLD, 1990).

Os substratos podem ser artificiais ou naturais. Dentre os substratos naturais estão: rochas e macrófitas. Já os principais materiais artificiais utilizados para os estudos de biofilme são: madeira, cerâmica, cortiça, plásticos diversos e vidro (SOUZA & FERRAGUT, 2012).

Os principais fatores relacionados ao material suporte e que influenciam na colonização do biofilme são: composição química, posição em que o material é inserido no ambiente, grau de rugosidade, que consiste na irregularidade na superfície do substrato (SCHWARZBOLD, 1990). A irregularidade da superfície pode minimizar o fluxo de água ao redor do substrato, modificando as camadas limites de difusão. No entanto, a comunidade do biofilme pode produzir material gelatinoso que pode minimizar esse efeito (SOUZA & FERRAGUT, 2012).

3.6. Filmes poliméricos biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis podem ser agrupados em duas classes principais: naturais e sintéticos. Os polímeros naturais são aqueles sintetizados a partir de processos metabólicos dos seres vivos (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006). Podem ser classificados a partir de sua origem, como produtos agrícolas ou de microrganismos (CHIN & UEMATSU, 2011). Os polímeros sintéticos são aqueles produzidos artificialmente e podem ser categorizados em: produzidos a partir da utilização de biotecnologia ou de produtos petroquímicos (CHIN & UEMATSU, 2011).

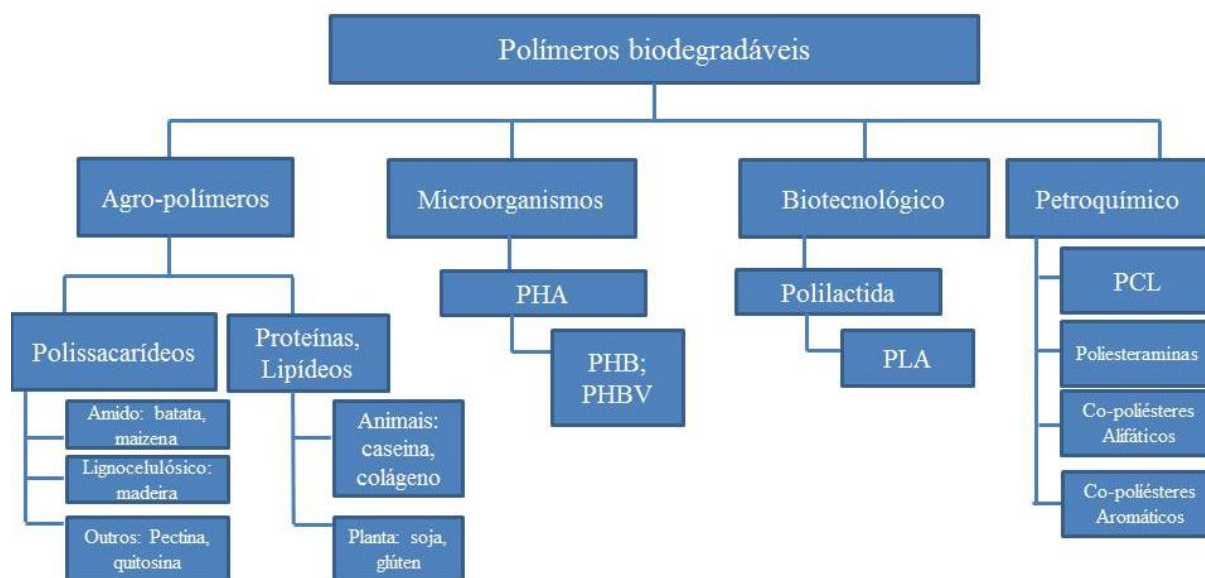
Os naturais advindos de produtos agrícolas são os polissacarídeos como o amido, a celulose e a quitosana (CHIN & UEMATSU, 2011). Esses polímeros são formados a partir de unidades básicas de glicose ligadas a anéis de grupos acetais, conferindo à molécula um grande número de hidroxilas, tornando a molécula hidrofílica (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006). As proteínas e lipídeos também são polímeros biodegradáveis naturais, que têm como origem plantas e animais, a exemplo: caseína, colágeno, gelatina, soja e glúten (CHIN & UEMATSU, 2011).

Já os sintetizados por microrganismos são formados a partir de vários substratos de carbono e são utilizados pelas bactérias como reserva intracelular (BRITO et al., 2011). O nome dado aos polímeros produzidos pelos microrganismos é Polihidroxialcanoatos (PHAs), os quais são caracterizados como poliésteres alifáticos (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006). Os principais polímeros da família do PHA são poli(beta-hidroxibutirato) (PHB) e poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHB-V) (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

Os polímeros biodegradáveis químicos sintetizados utilizando-se monômeros biológicos são conhecidos como polilactida. Estes polímeros são ésteres alifáticos biodegradáveis, por possuírem cadeias carbônicas hidrolisáveis (BRITO et al., 2011). Dentro dessa classe o mais utilizado é o poli(ácido láctico) (PLA), que é sintetizado a partir do ácido láctico (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

Dentre os polímeros oriundos de produtos petroquímicos mais conhecidos são as policaprolactonas (PCL), as poliesteraminas (PEA), os copolíesteres alifáticos e os copolíesteres aromáticos (CHIN & UEMATSU, 2011). A Figura 4 apresenta um diagrama síntese das categorias existentes dos polímeros biodegradáveis.

Figura 4: Diagrama com a classificação dos polímeros biodegradáveis.



Fonte: Adaptado de CHIN & UEMATSU (2011).

3.7. Biodegradação

A biodegradação é um processo natural no qual há a quebra da cadeia principal do polímero ocasionado pela ação de microrganismos. De forma que, quando a biodegradação é completa a formação dos produtos: água, dióxido de carbono e/ou metano (ROSA & PANTANO, 2003). No entanto, quando a biodegradação não é completa, ou seja, quando não ocorre a mineralização do composto, o processo passa a se denominar biotransformação.

O desempenho do processo de biodegradação depende de fatores abióticos, fatores bióticos e das características do material. Em relação aos fatores abióticos é importante que as condições de pH, temperatura, pressão, salinidade, umidade, concentração de nutrientes e de oxigênio sejam adequadas para o crescimento dos microrganismos de interesse. Além disso, a presença de substâncias tóxicas aos seres vivos que irão participar do processo de biodegradação pode influenciar (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

Com relação aos fatores bióticos é importante que haja a presença de microrganismos que apresentem vias metabólicas para a biodegradação do material/resíduo, bem como, enzimas constitutivas ou induzidas que consigam clivar as cadeias moleculares. Adicionalmente, a predação de protozoários e da aparição de novos genótipos são fatores que também irão afetar o processo, de forma que podem reduzir a população dos microrganismos responsáveis pela biodegradação (SHAH et al., 2008).

Outro fator a ser levado em consideração são as características do material, que podem favorecer ou não o processo de biotransformação. As principais características a serem levadas em consideração são: o tipo de forças de ligações presentes no material, como a presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia polimérica; grau de cristalinidade; tamanho; macroestrutura (rugosidade, porosidade, adsorção e área superficial); pureza; densidade; resistência ao intemperismo e presença de aditivos. De forma geral, quanto maior a cadeia, o peso, a densidade, a cristalinidade, a resistência ao intemperismo, a pureza e a hidrofobicidade, e quanto menor for a porosidade, a rugosidade e área superficial, além da presença de aditivos tóxicos aos microrganismos de interesse, mais difícil será o processo de biotransformação (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006; CHIN & UEMATSU, 2011).

O processo de biodegradação se inicia com a formação do biofilme na superfície do material a ser degradado, ou seja, os microrganismos que formam o biofilme excretam uma

matriz polimérica, que causa mudanças estruturais e morfológicas no material (CHIN & UEMATSU, 2011).

De forma geral o processo de biodegradação possui duas etapas. Na primeira ocorre a adesão dos microrganismos no material a ser biodegradado. É nessa etapa que ocorre a despolimerização ou quebra das ligações. Assim, a cadeia polimérica é convertida a pequenos fragmentos oligoméricos. As reações envolvidas nessa etapa são hidrólise e oxidação. Essa etapa permite que os polímeros passem pelas membranas das células vivas dos microrganismos. A segunda etapa consiste na mineralização e assimilação, nessa fase os fragmentos oligoméricos são metabolizados pelos microrganismos e convertidos em biomassa, minerais, água e substâncias gasosas (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

Como a biodegradação é realizada por microrganismos, os mecanismos desse processo estão relacionados com as fases do crescimento microbiano da seguinte forma (ALEXANDER, 1999; SEMENOV, GUMARGALIEVA, & ZAIKOV, 2003):

1. *Lag fase*: Também conhecida como fase de aclimação ou adaptação. Nessa fase ocorre a liberação dos esporos, que pode ser de forma passiva, como por meio da força da gravidade, ou ativa, pelo estouro de células turgidas, por exemplo. Em seguida ocorre a fixação dos esporos, quando ocorrem interações físicas e químicas dos seres vivos com o substrato. Nesse período, um conjunto de enzimas extracelulares age de forma a permitir a adaptação dos microrganismos. De forma que, as moléculas com grandes cadeias sejam clivadas, para que o substrato possa entrar na membrana celular e ser metabolizado. Essa fase é caracterizada, principalmente, pela fixação dos microrganismos ao substrato. No entanto, outros acontecimentos se dão nessa fase de forma a permitir essa adaptação como a redução de possíveis substâncias tóxicas, um pequeno aumento das espécies que irão degradar/transformar o substrato de interesse, diminuição da predação por protozoários, a aparição de novos genótipos que podem melhorar os mecanismos de degradação do substrato e o término da primeira fonte de carbono, caso haja duas opções de fonte de energia.

2. *Crescimento populacional*: Nessa fase, os seres vivos já estão adaptados ao meio e a população cresce de forma exponencial. Essa é a etapa onde a biodegradação atinge níveis máximos. A fase é caracterizada pelo ataque à superfície do substrato gerando pequenas erosões no material. Na visão microscópica as enzimas extracelulares dos microrganismos estão quebrando as cadeias grandes em moléculas menores que conseguem

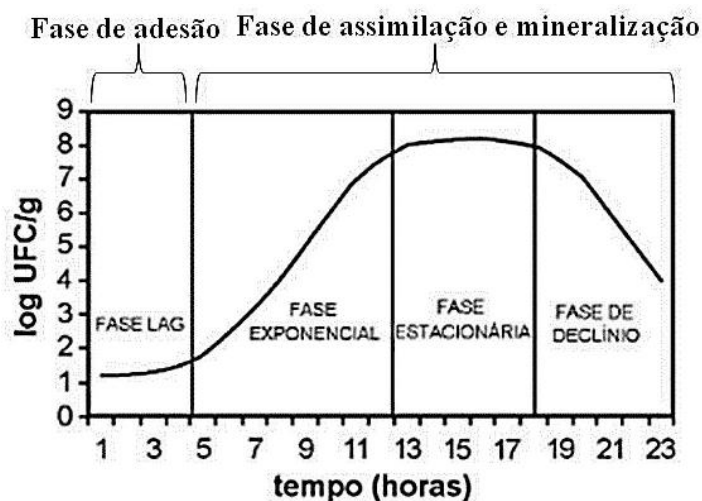
adentrar as membranas celulares. Posteriormente, essas moléculas são assimiladas nas vias metabólicas que irão utilizá-las como fonte de energia. Nessas vias as enzimas intracelulares são importantes para catalisar as reações de oxi-redução e hidrólise. Em seguida, os produtos são gerados, eles podem ser atípicos, típicos e no caso da biodegradação completa seriam gerados o gás carbônico, água e/ou metano, dependendo da via metabólica. Se o processo for aeróbio, então os produtos formados serão gás carbônico, oxigênio e água. Já se for anaeróbio os produtos serão gás carbônico, metano e água.

3. Fase estacionária: Essa fase é alcançada quando a taxa máxima da biotransformação se torna constante. De forma que, metabólitos inibidores são produzidos para inibir o crescimento populacional dos microrganismos.

4. Fase de declínio: Ocorre quando há a queda populacional. Nessa etapa o substrato já foi biodegradado/biotransformado, assim, não há mais fonte de energia para que os microrganismos possam se desenvolver, e por isso, ocorre o declínio no número de microrganismos.

A Figura 5 ilustra as fases do desenvolvimento microbiano e do processo de biodegradação.

Figura 5: Curva do crescimento microbiano e o processo de biodegradação.



Fonte: Adaptado de ROBAZZA, TELEKEN & GOMES (2010).

3.8. Sistemas de Engenharia Ecológica

De forma geral, a Engenharia Ecológica pode ser definida como a combinação dos conceitos da Ecologia com a tecnologia utilizada na Engenharia com o intuito de resolver problemas de cunho ambiental (KANGAS, 2004). Em outras palavras, os Sistemas de Engenharia Ecológica se utilizam de espécies biológicas, comunidades e ecossistemas como ferramentas para remover e transformar poluentes, mas sem manipular diretamente o ecossistema (MITSCH, 1997).

Os principais objetivos dos Sistemas de Engenharia Ecológica são: gerar alternativas competitivas às soluções convencionais, ou seja, efetivas e economicamente viáveis; restaurar os ecossistemas degradados pelas atividades humanas como, poluição ambiental, mudanças climáticas ou distúrbios no solo; desenvolvimento de novos ecossistemas sustentáveis que levem em consideração valores sociais e ecológicos; e a identificação de ecossistemas chaves para conservação de áreas degradadas (MITSCH, 1997).

A criação de Sistemas de Engenharia Ecológica segue os seguintes princípios: assinatura energética, ou seja, conjunto de recursos energéticos, que agirão como motriz para o sistema como o vento, o sol e a chuva; auto-organização, que o processo no qual os ecossistemas emergem em respostas às condições ambientais e também por uma seleção genética; e pré-adaptação, fenômeno no qual os organismos apresentam características que

são adaptáveis a um ambiente, onde eles não haviam sido previamente expostos (KANGAS, 2004).

As principais aplicações da Engenharia Ecológica são (KANGAS, 2004):

- Bioengenharia de solos, que visa o crescimento acelerado de plantas ripárias para controlar os processos de erosão;
- Biorremediação, que consiste na utilização de uma mistura de espécies microbianas para melhorar a biodegradação de compostos químicos;
- Fitorremediação, que utiliza plantas hiperacumuladoras para adsorção de metais e substâncias poluentes;
- Recuperação de solos degradados, que visa utilizar um conjunto de plantas, animais e microrganismos para colonizar e restaurar o solo degradado;
- Engenharia de compostagem, que utiliza sistemas mecânicos e microbianos para degradar resíduos orgânicos sólidos;
- Ecotoxicologia, que promove a criação de ecossistemas em escala reduzida para avaliar os efeitos toxicológicos;
- Produção de alimentos, que consiste na criação de estruturas e utilização de espécies para aumentar a produtividade; e
- Tratamento de água residuária, no qual são utilizados alagados construídos ou outros sistemas aquáticos para o tratamento de água residuária.

Dentre as aplicações supracitadas, a biorremediação feita seguindo os princípios da engenharia ecológica pode ser exemplificada pelo estudo conduzido por Wu et al. (2011), no qual foi demonstrado que o biofilme apresenta potencial para ser utilizado como um solução para o controle de *blooms* de cianobactérias e também para a formação de condições benéficas para a restauração do ecossistema.

3.9. Tecnologias de remediação de ambiente eutrofizados

As tecnologias tradicionais de remediação de ambientes aquáticos eutrofizados visam imobilizar ou retirar os nutrientes do ambiente. Tais métodos podem ser classificados em: físicos, químicos e biológicos.

3.9.1. Métodos Físicos

As principais tecnologias do método físico são dragagem de sedimento e aeração do hipolímnio. A dragagem de sedimentos consiste na remoção do sedimento dos lagos com a utilização de mangueiras e bombas para fazer a sucção do sedimento presente no fundo do corpo hídrico (ESTEVEES & TUNDISI, 2011). A vantagem desse método é que ele é muito eficaz e seus resultados são rápidos. No entanto, após a remoção do sedimento há a necessidade de destinar o resíduo contaminado adequadamente. Além disso, os custos relacionados à remoção mecânica e ao transporte são altos. Outra desvantagem é que, por conta da remoção do sedimento, ocorre a perturbação do sistema aquático, pois há o revolvimento do sedimento (ESTEVEES & TUNDISI, 2011; ZAMPARAS & ZACHARIAS, 2014; TEKILE, KIM & KIM, 2015).

A aeração artificial do hipolímnio consiste na oxigenação do hipolímnio e na manutenção da sua estratificação por meio de aparelho que apresenta duas câmaras, na câmara interna a água é aerada. Posteriormente, essa água retorna ao hipolímnio pela câmara externa, que apresenta diversas saídas, para que não ocorra o revolvimento do sedimento (ESTEVEES & TUNDISI, 2011). Segundo Tekile, Kim & Kim (2015) essa técnica é interessante para o controle do processo da eutrofização, pois na presença de oxigênio o fosfato solúvel na coluna d'água é adsorvido a metais e acaba precipitando, tornando-se indisponível para os seres vivos. A principal vantagem dessa metodologia é não causar distúrbios para o fundo do ambiente. Além disso, a técnica atua diretamente na região onde há a necessidade de oxigênio (TEKILE, KIM & KIM, 2015). Entretanto, há estudos que mostram que a tecnologia é pouco efetiva em lagos rasos e há poucas evidências de que a aeração reduza a produção de biomassa de algas (KHAN & MOHAMMAD, 2014). Dessa forma, é interessante que a tecnologia seja empregada em conjunto com outras técnicas (ESTEVEES & TUNDISI, 2011).

3.9.2. Métodos Químicos

Dentre os métodos químicos, o capeamento do sedimento e a utilização de sedimentadores são os mais utilizados. A técnica de capeamento do sedimento consiste na aplicação de uma camada fina de algum sal redutor, sobre o sedimento do lago para controlar a carga interna de P em lagos ou lagoas. Os sais reagem com o fosfato solúvel na coluna d'água formando um mineral estável e insolúvel, imobilizam o nutriente e assim, impedem a sua liberação. Deste modo, forma-se uma barreira que evita os efeitos indesejáveis da

eutrofização (LEWANDOWSKI, SCHAUSER & HUPFE, 2003; REITZEL et al., 2005, BABATUNDE & ZHAO, 2010). A principal vantagem dessa técnica é a redução da mobilidade e subsequente interação entre os organismos aquáticos e os contaminantes. As desvantagens associadas ao uso desta técnica estão no fato de que os poluentes e contaminantes continuam no ambiente e é necessário o monitoramento por longo período para assegurar que eles não estão migrando para a coluna d'água. Ainda, correntes fortes de água podem danificar o capeamento do sedimento; e sua manutenção pode suspender os poluentes para a coluna d'água (BABATUNDE & ZHAO, 2010).

Na aplicação de precipitadores, precipitadores químicos como o sulfato de alumínio, cloreto férrico, óxidos metálicos, argila vermelha, cinzas volantes, Phoslock[®], calcita, alúmen e zeólita são pulverizados na água promovendo a precipitação do fósforo (ZAMPARAS & ZACHARIAS, 2014). Desta forma, o fósforo contido na coluna d'água acaba sendo imobilizado e a liberação do fósforo do sedimento é então reduzida pela maior ligação entre o fósforo e os precipitadores (ESTEVES & TUNDISI, 2011). As principais vantagens dessa tecnologia são a alta eficiência, o custo reduzido em comparação com técnicas mecânicas, como a de dragagem do sedimento e a eliminação da etapa de gerenciamento de resíduos (YIN et al., 2016). Contudo, alguns adsorventes são sensíveis aos parâmetros de qualidade da água, como o pH. Além disso, podem ser gerados subprodutos tóxicos ao ambiente e aos seres vivos, podendo levar à perda da biodiversidade do ambiente (ZAMPARAS & ZACHARIAS, 2014). Além desses fatores, o fósforo, embora imobilizado, continua no ambiente, podendo vir a ser re-disponibilizado para a coluna d'água.

3.9.3. Métodos Biológicos

O manejo de macrófitas aquáticas e o controle biológico são exemplos de métodos biológicos de remediação de ambientes aquáticos eutrofizados. As macrófitas aquáticas são plantas que possuem a capacidade de reter contaminantes orgânicos e inorgânicos incluindo metais pesados, radionuclídeos, explosivos e nutrientes, como o fósforo (DHIR, 2013). A retenção do fósforo pelas macrófitas aquáticas se dá pelo rizoma (GRANELI & SOLANDER, 1988) ou raízes adventícias (NOGUEIRA, ESTEVES & PRAST, 1996). Após ser absorvido pelas raízes, o fósforo é redistribuído por toda a planta de forma heterogênea. Em seguida, o nutriente é metabolizado. Entretanto, quando em excesso, a planta armazena o nutriente em sua biomassa (MIAO & SKLAR, 1998).

A grande vantagem da utilização das macrófitas é que as plantas apresentam ampla resistência a substâncias poluidoras, elevado crescimento vegetativo e é considerada uma tecnologia de baixo custo. Além disso, a biomassa resultante pode ser aproveitada para a produção de adubo (BEZERRA, SILVA & LOPES, 2007), adubação orgânica (SAMPAIO & OLIVEIRA, FERRAGUT & BICUDO, 2005), compostagem (MEES, 2006), alimentação animal (EL SAYED, 1999) e biodiesel (QUILLIAM et al, 2015). As principais desvantagens associadas a este tratamento são: o bloqueio de canais e a proliferação de vetores de doenças, como insetos devido ao seu crescimento acelerado. Portanto, é essencial que haja o manejo periódico das macrófitas. Outro ponto a ser levado em consideração é que o crescimento e desenvolvimento da planta são suscetíveis aos fatores climáticos e limnológicos (SALATI, SALATI & SALATI, 2003). Dentre as macrófitas mais comumente utilizadas destacam-se espécies como a *Eichhornia crassipes*, *Salvinia molesta* e *Pistia stratiotes*.

O controle biológico consiste na utilização de herbívoros e por meio da atuação de agentes patogênicos. Os organismos mais comumente utilizados nessa metodologia são: zooplâncton, moluscos e peixes (ESTEVES & TUNDISI, 2011). As vantagens dessa metodologia são: a eficiência em longo prazo, baixo custo e não há a necessidade de introduzir outras substâncias químicas ou maquinários (SCIRCEV et al., 2008; WANG et al., 2009). Já em relação às desvantagens, pode haver o desequilíbrio da cadeia alimentar; e a eficiência da metodologia depende das características físicas e químicas da água (SCIRCEV et al., 2008).

A utilização do biofilme é outra tecnologia que pode ser empregada no controle do processo da eutrofização, uma vez que atua na remoção de nutrientes da coluna d'água pela assimilação do fósforo e nitrogênio na matriz do biofilme (WETZEL,1990). As principais vantagens são a não necessidade da utilização de substâncias químicas, a não formação de compostos tóxicos e a não geração de lodo. Já as principais desvantagens são a suscetibilidade aos parâmetros físico-químicos da água, também há a necessidade do manejo do material suporte, pois após determinado período o biofilme começa a se desfazer (VERCELLINO, 2007).

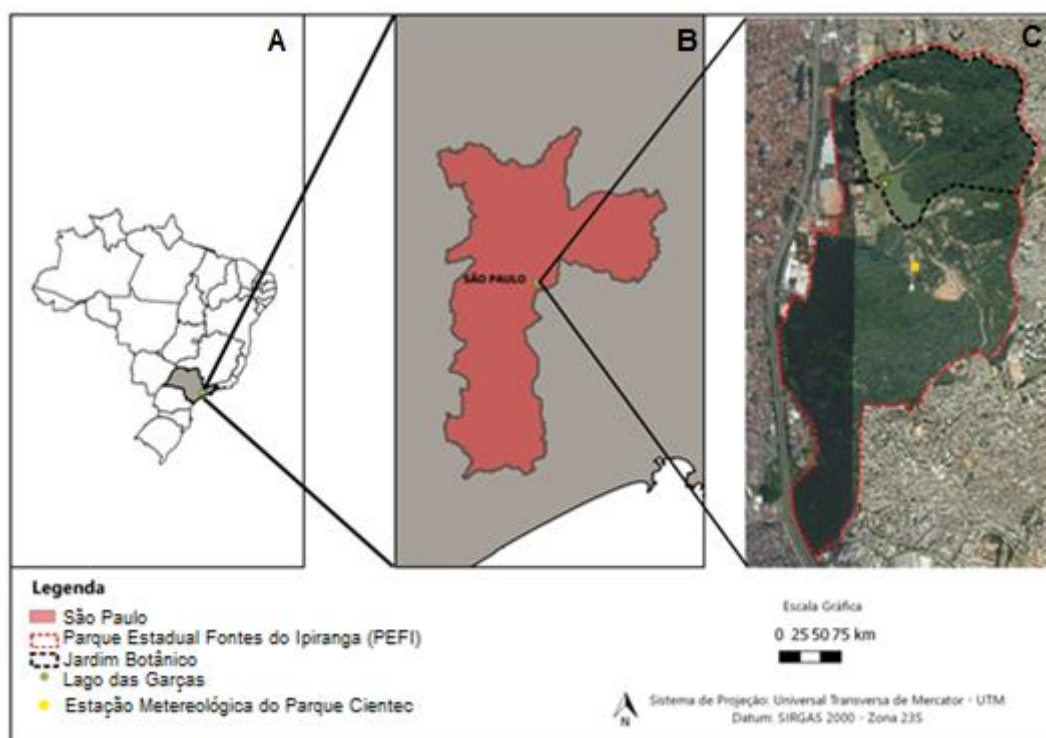
4. Material e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os seguintes itens: a área de estudo; os materiais utilizados para a realização do experimento; delineamento experimental e as metodologias utilizadas para a realização das análises.

4.1. Área de Estudo

A instalação do experimento foi realizada no Lago das Garças, que é uma represa que está localizada no Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI), o qual está situado a sudeste do município de São Paulo (Figura 6). O PEFI possui área de 527 ha (SÃO PAULO, 2007). O clima da área é classificado como tropical de altitude, apresentando precipitação média anual de 1.419,3 mm e temperatura média anual de 18,6 °C (IAG, 2013).

Figura 6: Ilustração do local onde foram realizados os ensaios: (a) Mapa do Brasil com destaque para o Estado de São Paulo, (b) Cidade de São Paulo com a localização do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) e (c) PEFI com a localização do Lago das Garças e a Estação Meteorológica do Parque Cientec.

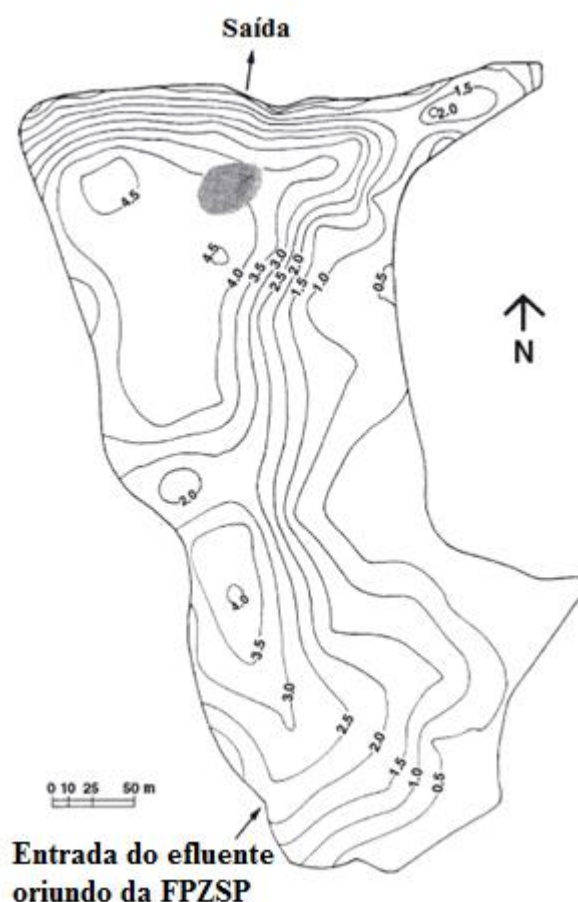


Fonte: Elaborado pela autora.

O Lago das Garças foi formado em 1894 com fins de abastecimento público de água para a cidade de São Paulo e foi utilizado para esta função até 1928 (COSTA et. al, 2012). O lago apresenta área de 88.156 m², profundidade média de 2,1 m, podendo chegar a 4,7 m de profundidade máxima (BICUDO et al., 2002). É considerado um sistema polimítico raso, uma

vez que podem ocorrer diversas estratificações ao longo do dia devido à profundidade (BARBOSA et al., 2002). Historicamente, o lago recebeu lançamentos de esgotos brutos da Fundação Parque Zoológico de São Paulo (FPZSP) e da Secretaria de Agricultura e Abastecimento desde as décadas de 50 e 70, respectivamente (BICUDO et al., 2007). Atualmente, o lago recebe efluentes da Estação de Tratamento de Esgotos da Fundação Parque Zoológico de São Paulo, a qual opera a nível secundário, ou seja, sem etapa específica de remoção de nutrientes. Assim, há um constante lançamento de fósforo e nitrogênio que contribuem para a manutenção do estado trófico do lago como hipereutrófico. Além disso, o aporte interno de fósforo oriundo dos sedimentos também contribui com a manutenção do estado trófico e a degradação da qualidade da água do ambiente (BICUDO et al., 2007). A Figura 7 apresenta o mapa batimétrico do Lago das Garças com a localização da entrada de efluente oriunda da FPZSP.

Figura 7: Mapa batimétrico do Lago das Garças com a localização das entradas de efluentes e saída do sistema.

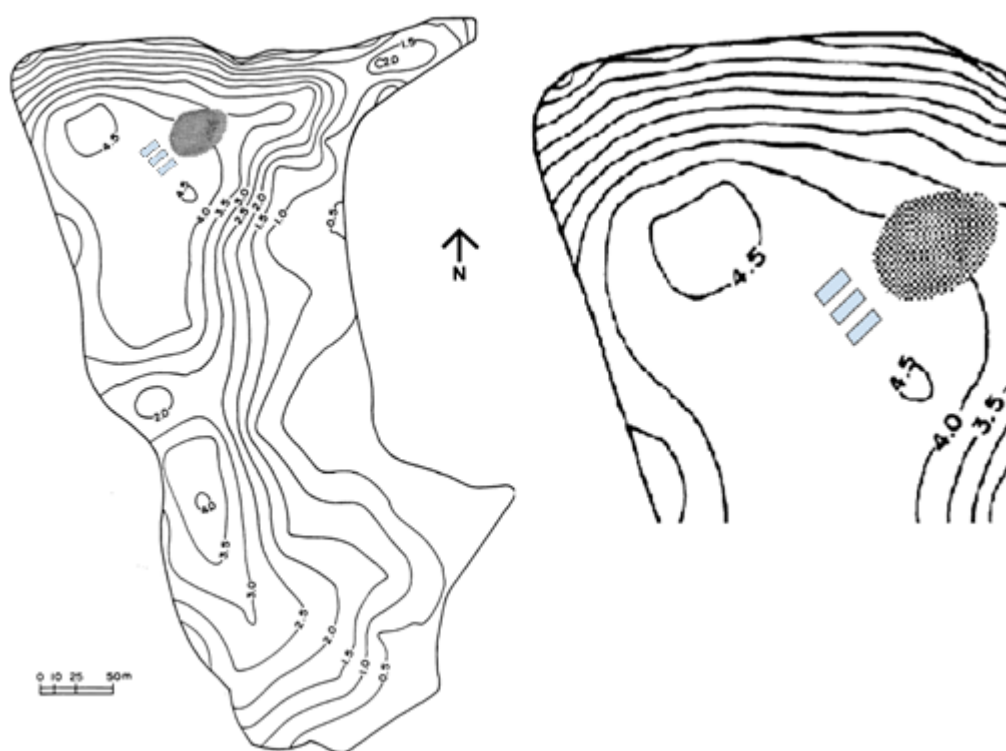


Fonte: Modificado de BICUDO et al. (2007).

4.2. Delineamento Experimental

O experimento teve por objetivo avaliar diferentes materiais suportes para a colonização por biofilme e consequente acúmulo de nutrientes (N e P), com o intuito de desenvolver tecnologia de remediação de ambientes aquáticos eutrofizados. Para isso, estruturas flutuantes contendo lâminas de 11 materiais foram dispostas na região pelágica do Lago das Garças, a favor ao fluxo do sistema (Figuras 8 e 9).

Figura 8: Mapa batimétrico do Lago das Garças com a representação do local onde o experimento foi instalado, ilustrado pelos retângulos azuis.



Fonte: Modificado de BICUDO et al. (2007).

Figura 9: Fotografia das estruturas flutuantes instaladas na região pelágica do Lago das Garças.



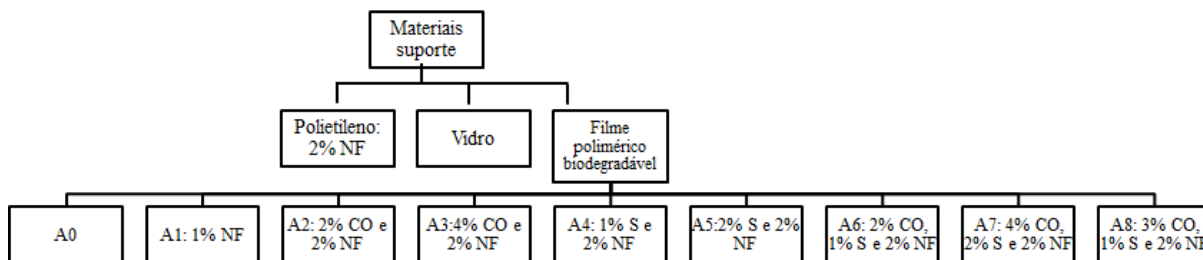
Fonte: Autoral, 2018.

As estruturas contendo as lâminas ficaram imersas no lago por um período de 28 dias. Esse período foi escolhido com base nos estudos de colonização de biofilme realizados no PEFI, que demonstraram que o período de perda do biofilme, ou seja, em que há a morte dos microrganismos, ocorre por volta dos 28 dias (VERCELLINO, 2007; FERRAGUT & BICUDO, 2009; OLIVEIRA, FERRAGUT & BICUDO, 2010). Assim, a cada 28 dias foi realizada a coleta de todas as lâminas e feita a troca dos aparatos e lâminas por novos. O experimento foi repetido por 12 meses, a fim de avaliar a influência da sazonalidade frente à tecnologia proposta. Além disso, foram obtidos dados climáticos e coletados dados dos parâmetros físicos e químicos da água para correlação, conforme será descrito mais adiante.

Assim, a cada campanha foram coletados 3 conjuntos de lâminas perfazendo um total de 99 lâminas. Sendo que, deste total, 33 foram destinadas à análise de fósforo e carbono totais, 33 destinadas à análise de nitrogênio total e 33 ao ensaio de biodegradação. Desta forma, cada análise foi realizada em triplicata ($n = 3$). No entanto, devido ao período em que o analisador elementar estava em manutenção não foi possível realizar as análises de nitrogênio total em todas as amostras.

O experimento testou 11 materiais suportes distintos: Ecovio® (A0, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8), vidro e polietileno. Os filmes poliméricos biodegradáveis utilizados possuem diferentes proporções de aditivos, tais como: compostos orgânicos, sílica e negro de fumo, adicionadas à matriz base do filme polimérico biodegradável (Ecovio®). A Figura 10 apresenta os materiais suportes utilizados com as suas respectivas composições.

Figura 10: Materiais suportes utilizados com suas respectivas composições (%). NF: negro de fumo, S: Sílica e CO: composto orgânico.



O Ecovio[®] é o nome comercial dado para a blenda de polibutadileno adipato-tereftalato (PBAT) e poli (ácido láctico) (PLA), que é biodegradável e é produzido pela empresa *BASF - The Chemical Company* (BASF, 2010). A obtenção desse filme polimérico biodegradável acontece a partir da reação de policondensação entre 1,4 - butanodiol e uma mistura de ácido adípico, ácido tereftálico e caprolactama (VROMAN & TIGHZERT, 2009).

De acordo com Harada (2018) O negro de fumo é um aditivo que confere a cor preta e promove a melhoria das propriedades mecânicas, traz maior resistência às intempéries e à incidência da luz UV (ultravioleta). A sílica é um mineral que pode ser encontrado, no estado puro, em rochas de quartzo, areia, arenitos e quartzitos. Ele é muito utilizado na fabricação de vidros, refratários, tubos cerâmicos, isolantes térmicos e abrasivos e confere ao material melhores propriedades mecânicas e diminui a geração de calor. O composto orgânico atribui ao material estabilidade estrutural, retenção de água e no fornecimento de nutrientes para os microrganismos.

Os detalhes das proporções desses aditivos fizeram parte do estudo de doutoramento do Dr. Júlio Harada, que foi orientado pelo Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa da UFABC, coorientador do presente estudo. A Tabela 3 apresenta a composição dos materiais em porcentagem e os respectivos índices de cristalinidade. As demais características dos materiais suportes como rugosidade, ângulo de contato e área superficiais foram determinadas. As técnicas analíticas para tais determinações serão apresentadas ainda neste capítulo.

Tabela 3: Índice de cristalinidade e Composição (%) dos filmes poliméricos biodegradáveis e do polietileno.

Materiais	Composto Orgânico	Sílica	Negro de fumo	Cristalinidade (%)
A0	-	-	-	43,19
A1	-	-	1	43,66
A2	2	-	2	44,50
A3	4	-	2	43,09
A4	-	1	2	43,91
A5	-	2	2	45,06
A6	2	1	2	42,66
A7	4	2	2	38,83
A8	3	1	2	34,03
Polietileno	-	-	2	-

Fonte: Harada (2018).

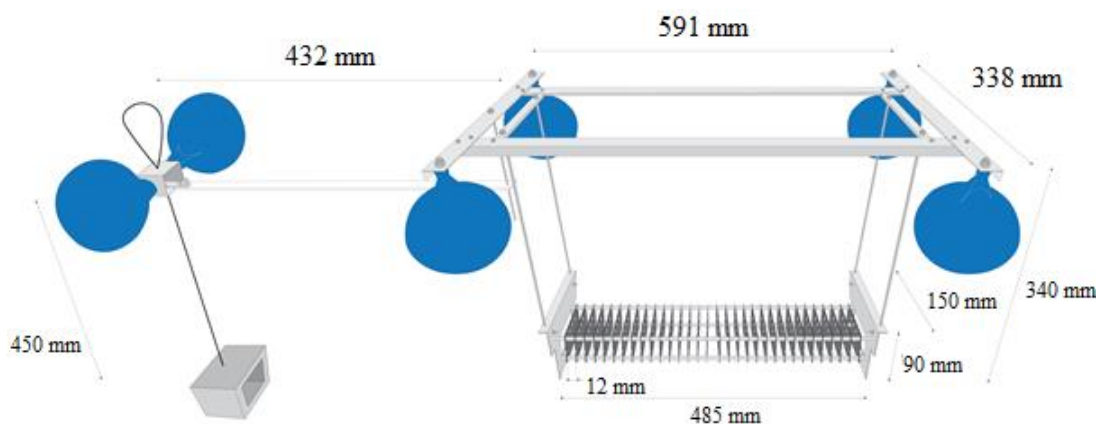
Os aparatos construídos para expor os materiais suporte no lago e posterior formação de biofilme podem ser divididos em: lâminas, estrutura de suporte as lâminas, suporte flutuante e poita.

As lâminas eram formadas por molduras de acrílico (4,5 cm x 9,00 cm) que eram fixadas aos materiais suporte que tinham 14 cm² (2,00 cm x 7,00 cm) de área exposta. As lâminas foram acondicionadas à estrutura de alumínio (0,150 m x 0,485 m) e essa foi fixada a uma estrutura flutuante, que posteriormente foi presa a uma poita. No total foram utilizadas 3 estruturas, onde foram fixadas 3 lâminas de cada material, de forma que, cada lâmina foi destinada a um ensaio diferente. Dessa forma, em cada estrutura flutuante foram dispostas 33 lâminas. A Figura 11a apresenta o aparato utilizado para dispor as lâminas no lago. As descrições de cada parte do aparato serão feitas adiante.

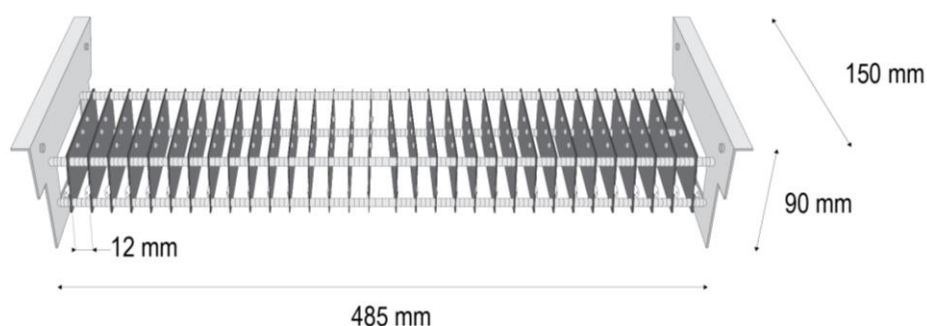
A primeira parte da estrutura era responsável por alocar as lâminas e é composta por quatro cabos de aço inoxidável com comprimento de 0,485 m e espessura de 3 mm, no qual as lâminas foram fixadas. Em cada extremidade dos cabos uma placa de acrílico vazada de cor branca fosca (3 mm) foi colocada para dar sustentação aos cabos. Além disso, entre uma lâmina e outra, quatro anéis de acrílico branco fosco (3 mm) foram colocados, dessa forma, as lâminas apresentavam espaçamentos iguais (Figura 11b).

Figura 11: (a) Aparato completo para fixação das lâminas; (b) detalhe para o suporte onde as lâminas foram dispostas.

a



b



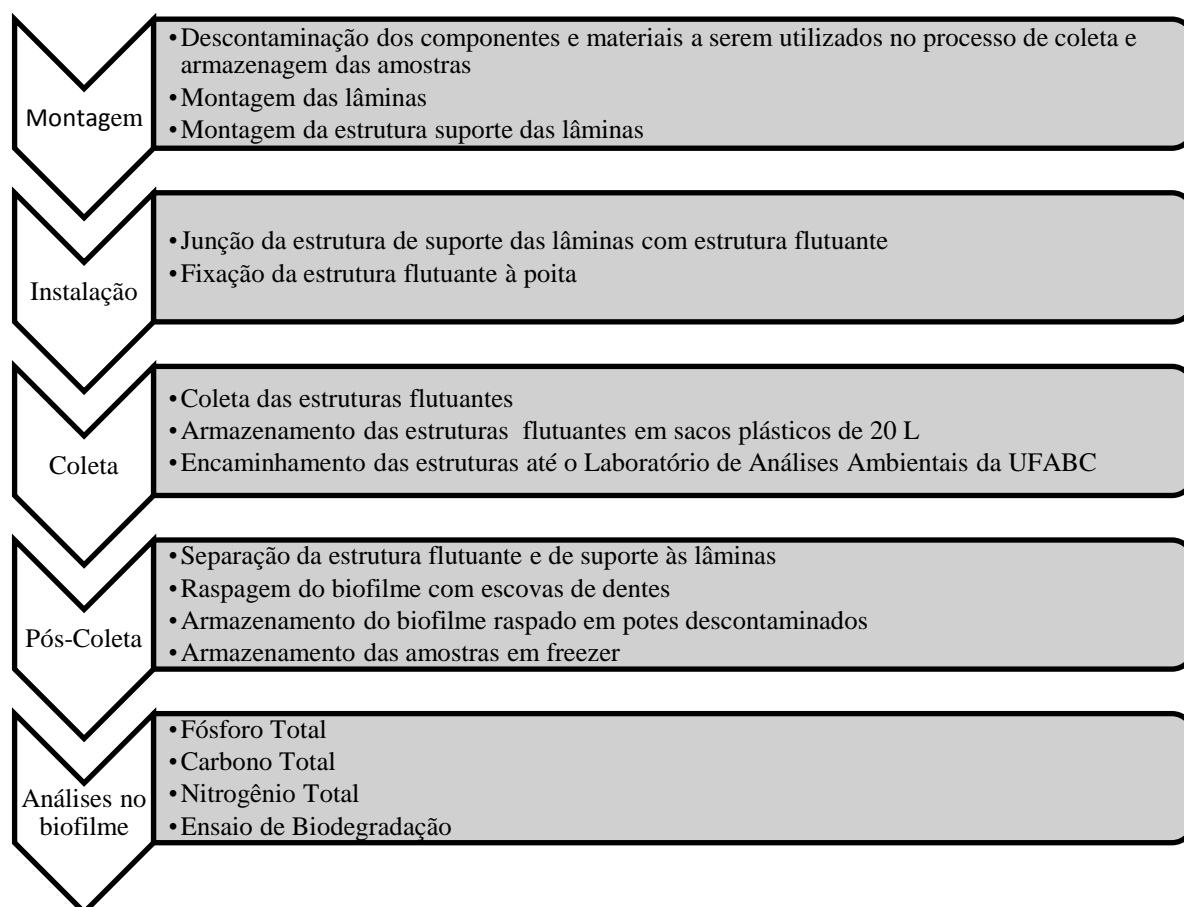
Fonte: Ilustrações de Rubens Kadota.

A segunda parte do aparato foi construída para dar sustentação à primeira parte da estrutura e também para permitir que as lâminas ficassem a aproximadamente 25 cm da superfície da água. Esta foi constituída por 4 chapas de alumínio (sendo que duas apresentam 0,591 m e as outras duas 0,338 m), 4 boias de caixa d'água (Tigre) e 4 cabos de aço (0,338 m), que prendiam a primeira parte da estrutura. Ao total, foram construídas 6 peças, para possibilitar o revezamento (coleta e nova colocação no mesmo dia).

A terceira parte do aparato consiste em uma poita que foi mantida fixa no mesmo local durante todo o experimento, para garantir que as lâminas fossem sempre instaladas no mesmo local. Cada poita foi constituída de um bloco de concreto de 6 kg, cabo de aço de 4,00 m e uma boia de caixa d'água (Tigre). Foram construídas 3 estruturas dessas ao total.

As etapas do experimento estão descritas na Figura 12.

Figura 12: Etapas do experimento.



O preparo para as coletas consistia na descontaminação com HCl (10% V/V) e água ultrapura das molduras de acrílico, parafusos, porcas, etiquetas de identificação e potes de armazenamento do biofilme. Em seguida era feita a montagem dos aparatos.

As coletas foram realizadas com a utilização de um barco, fornecido pelo Instituto de Botânica de São Paulo. Após a chegada ao ponto onde o experimento se encontrava cada aparato flutuante foi desprendido de sua respectiva poita e, então, foi colocado em um saco plástico de 20 L, em seguida a estrutura foi identificada.

Posteriormente à retirada das estruturas de suporte às lâminas do lago, estas foram transportadas até o Laboratório de Análises Ambientais da UFABC onde foram feitas a separação da estrutura flutuante e da estrutura de suporte às lâminas. Em seguida, as lâminas foram raspadas para remoção do biofilme com o auxílio de escovas de dente previamente descontaminadas com HCl (10% V/V) e água ultrapura e destinados para cada uma das análises, conforme será descrito mais adiante. Apenas as lâminas destinadas ao ensaio de biodegradação não passaram por esse processo de raspagem. Por fim, as amostras foram

armazenadas em potes de plásticos, previamente descontaminados com HCl (10% V/V) e água ultrapura, e congeladas até o dia da análise. Ao final do processo, as lâminas a serem utilizadas para análise de biodegradação foram desprendidas da moldura de acrílico e seguiram para o ensaio.

4.3. Dados Climáticos

As médias diárias de temperatura do ar e do regime de precipitação durante o período de estudo foram obtidas com a Estação Meteorológica do Parque Cientec, que dista cerca de 300 m do local de estudo. Tais dados foram cruzados com os dados de acumulação de fósforo pelo biofilme a fim de avaliar a influência da sazonalidade no desempenho da tecnologia proposta, o que pode influenciar em sua posterior aplicação em maior escala.

4.4. Dados da qualidade da água

Os dados relativos aos parâmetros de qualidade de água foram obtidos do banco de dados de monitoramento mensal da qualidade de água realizado pela equipe da Professora Doutora Denise de Campos Bicudo do Instituto de Botânica, o qual é efetuado desde o ano de 1997. No monitoramento são determinados os seguintes parâmetros em campo: pH, condutividade elétrica, temperatura, potencial redox, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos e turbidez, bem como a transparência da coluna d'água. Além disso, é analisada a alcalinidade e quantificadas as formas de carbono (CO_2 livre, HCO_3^- , CO_3^{2-}), bem como a série nitrogênio (amônio, nitrato, nitrito e nitrogênio total), série fósforo (ortofosfato dissolvido, fósforo dissolvido total e fósforo total) e clorofila-*a* para 5 diferentes profundidades (subsuperfície, 1 m, 2 m, 3 m e fundo) (BICUDO et al., 2007). No entanto, para o presente estudo, só foram utilizados os dados de algumas das variáveis referentes à superfície da coluna d'água. Ressalta-se que os parâmetros em campo foram mensurados no período da manhã. A Tabela 4 apresenta as metodologias que foram utilizadas nas análises físicas e químicas realizadas *in situ* e nas amostras de água.

Tabela 4: Metodologias utilizadas nas análises físicas e químicas realizadas *in situ* e nas amostras de água.

Parâmetro	Unidade	Metodologia	Referência
Temperatura	°C	Sonda multiparamétrica da marca Horiba, modelo U50	-
pH	UNT	Sonda multiparamétrica da marca Horiba, modelo U50	-
Condutividade elétrica	$\mu\text{S cm}^{-1}$	Sonda multiparamétrica da marca Horiba, modelo U50	-
Transparência	cm	Desaparecimento do disco de Secchi	-
Clorofila-a	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	Utermöhl (1958)
Oxigênio dissolvido	mg L^{-1}	Winkler modificado por Azida	Golterman, Clymo & Ohmstad. (1978)
Fósforo total	$\mu\text{g L}^{-1}$	Espectrofotômetro	Valderrama (1981)
Nitrogênio total	$\mu\text{g L}^{-1}$	Espectrofotômetro	Valderrama (1981)

4.5. Metodologia analítica

A metodologia que foi empregada para as análises das amostras estão descritas na Tabela 5. As determinações analíticas foram realizadas em triplicatas, a fim de assegurar a confiabilidade dos resultados. Foram analisados brancos analíticos e padrões de concentração conhecida para elaboração da curva de calibração do espectrofotômetro.

As análises dos teores de fósforo total nas amostras de água e na biomassa dos biofilmes foram realizadas nos Laboratórios de Caracterização de Matrizes Ambientais, Processos Biológicos e de Análises Ambientais da UFABC, *campus* Santo André. Já as análises do filme polimérico biodegradável foram realizadas no Laboratório de Processamento de Materiais (LPMat) da UFABC, também localizado em Santo André.

Tabela 5: Métodos utilizados para as análises das amostras.

Parâmetro de análise	Unidade	Frequência de coleta	Matriz	Metodologia	Referência
Carbono Total	mg L ⁻¹	Mensal	Biofilme	Determinação de Carbono Total	ROSA & PANTANO (2003)
Fósforo Total	mg L ⁻¹	Mensal	Biofilme	Espectrofotômetro-Método 4500 Digestão Ácido clorídrico e Colorimetria	APHA (2012) Andersen (1976)
Nitrogênio Total	mg L ⁻¹	Mensal	Biofilme	Análise Elementar Thermo Scientific, Flash EA 1112	EPA 440.0 (1997)
Ângulo de Contato	°	Ensaio único	Filme polimérico biodegradável	Tensiômetro óptico SEO, Phoenix	MACEDO & ROSA (2015)
Rugosidade	µm	Ensaio Único	Filme polimérico biodegradável e biofilme	Miscroscopia confocal de varredura a laser Olympus, LEXT OLS41000	-
Área superficial	µm ²	Ensaio único	Filme polimérico biodegradável e biofilme	Miscroscopia confocal de varredura a laser Olympus, LEXT OLS41000	-
Biodegradação	mg mg ⁻¹	Mensal	Filme polimérico biodegradável+ biofilme	Biodegradação em solo simulado ASTM D 5338	PARRA et al. (2011)

4.5.1. Análise dos materiais

Rugosidade e Área superficial

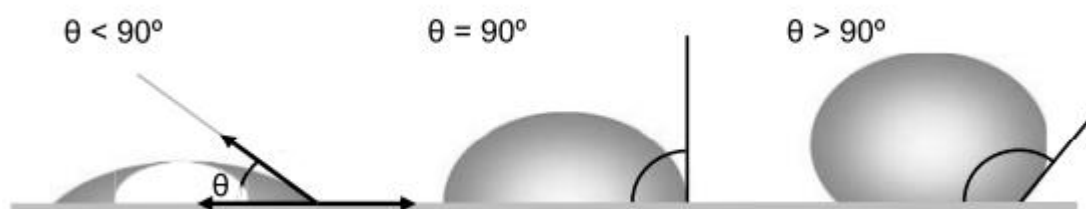
Os ensaios de rugosidade e área superficial foram feitos utilizando um microscópio confocal de varredura a laser (Olympus, Lext OLS4100), com a finalidade de obter o perfil das superfícies das amostras e a área superficial.

A rugosidade média (Ra) é calculada a partir da média aritmética dos valores absolutos da rugosidade. Já a rugosidade máxima (Rz) é determinada pela média dos cinco picos mais altos e dos cinco pontos mais baixos.

Ângulo de contato

O ensaio do ângulo de contato determina a molhabilidade do material por meio da mensuração do ângulo formado entre o líquido e a superfície do material. A Figura 13 ilustra os diferentes tipos de interação que podem ocorrer entre a superfície do material e do líquido. Quando o ângulo de contato formado é menor que 90° indica que o material apresenta característica hidrofílica, já quando esse valor é igual a 90° o material exibe característica hidrofóbica e quando esse valor é superior a 90° o material não apresenta nenhuma afinidade com o líquido (YUAN & LEE, 2013).

Figura 13: Ilustração do ângulo de contato formado em superfícies com diferentes graus de molhabilidade.



Fonte: YUAN & LEE (2013).

A análise do ângulo de contato foi realizado em Tensiômetro (SEO, Phoenix) de estágio trifásico Ar/ Água/ Amostra para a determinação do ângulo água-amostra pelo método do ângulo de contato estático (eest) /dinâmico (edin) pela equação de Young-Laplace com gotas de $4,00 \mu\text{L}$ de água deionizada, conforme metodologia descrita em MACEDO & ROSA (2015).

4.5.2. Análise da composição química do biofilme

Para realizar as análises de carbono total e fósforo total as amostras foram transferidas para cadinhos previamente descontaminados com HCl 10% (v/v), calcinados em mufla (Spencer, Semi Digital 1200°C) e pesados em balança analítica (Shimadzu, AUW220D), e em seguida, as amostras foram secas em estufa (Solab, SL-100) a 100°C por uma semana para estabilização da massa e pesadas em balança analítica.. Posteriormente, as amostras foram calcinadas em mufla a 550°C por uma hora e pesadas em balança analítica.

Para determinar a concentração de carbono total foi necessário calcular o valor da massa seca livre de cinzas e o teor da matéria orgânica.

A massa seca (MS) é obtida pela subtração o valor da massa do cadinho com a massa da amostra seca (MCAS) pela massa do cadinho calcinado (MCC) (Equação 4).

$$MS = MCAS - MCC \quad \text{Equação 4}$$

A determinação da massa seca livre de cinzas (MSLC) foi obtida pela subtração da massa do cadinho com a massa da amostra seca (MCAS) pela massa do cadinho com a amostra calcinada (MCAC) (Equação 5).

$$MSLC = MCAS - MCAC \quad \text{Equação 5}$$

O teor da matéria orgânica (TMO) foi calculado pela multiplicação da massa seca livre de cinzas (MSLC) por 100 e em seguida pela divisão da massa seca (MS) (Equação 6).

$$TMO = \frac{(MSLC * 100)}{MS} \quad \text{Equação 6}$$

A partir dos teores de matéria orgânica (TMO) dividiram-se esse valor pelo fator de 1,8 para a determinação de carbono total (CT) (Equação 7) (ROSA & PANTANO, 2003).

$$CT = \frac{TMO}{1,8} \quad \text{Equação 7}$$

Já para determinação dos teores de fósforo total as amostras secas foram digeridas conforme metodologia descrita em ANDERSEN (1976), a qual consiste da digestão com HCl (10% v/v) em chapa de aquecimento. Em seguida, os teores de fósforo total (PT) foram obtidos por colorimetria (APHA, 2012). A concentração de fósforo total foi expressa em três unidades distintas: $\mu\text{g L}^{-1}$, mg g^{-1} e mg m^{-2} .

Para se determinar a concentração de fósforo total em $\mu\text{g L}^{-1}$ utilizou-se a equação da reta gerada pela curva padrão de fósforo total e dos valores de absorbância obtidos no espectrofotômetro.

A determinação da concentração de fósforo em mg g^{-1} foi obtida pela divisão da concentração de fósforo ($\mu\text{g L}^{-1}$) pelo volume do balão volumétrico utilizado para avolumar a amostras após a digestão. Em seguida, dividiu-se esse valor pela massa seca da amostra.

E para se determinar a concentração de fósforo em mg m^{-2} dividiu-se a concentração de fósforo ($\mu\text{g L}^{-1}$) pelo volume do balão volumétrico utilizado para avolumar a amostras após a digestão e em seguida dividiu-se esse valor pela área exposta do filme polimérico biodegradável (frente e verso da placa).

A taxa de acumulação de fósforo (TAP) foi calculada pela divisão da concentração de fósforo (mg m^{-2}) pela quantidade de dias em que as placas ficaram expostas no lago.

A determinação dos teores de nitrogênio total foi realizada por meio de analisador elementar (Thermo Scientific, Flash EA 1112), cuja metodologia se baseia no método de Pregl-Dumas, em que as amostras sofrem combustão em uma atmosfera de oxigênio puro e os gases oriundos desse processo são quantificados por meio do detector de condutividade térmica (TCD) (THOMPSON, 2008).

4.5.3. Biodegradação em solo simulado

O ensaio de biodegradação em solo simulado seguiu a metodologia descrita em PARRA et al. (2011), a qual foi adaptada da norma ASTM D5338. A metodologia é dividida em quatro partes: preparo do solo; soterramento dos corpos de prova e manutenção; pesagens do corpo de prova; e monitoramento.

Para preparar o solo foram necessários 23% de matéria orgânica (borra de café e folhas secas trituradas), 23% de terra vegetal, 23% de areia de construção com baixa granulometria, 31% de água destilada (todos em peso/ peso) e uma colher de sopa de ureia para cada 3 kg de solo preparado. Ressalta-se que a borra de café, folhas secas, terra para jardinagem e areia foram secas em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 72 horas. Posteriormente, os componentes foram homogeneizados na seguinte ordem: terra vegetal, areia, borra de café, folhas secas, água destilada e ureia. Em seguida, o solo homogeneizado foi distribuído em bandejas de plástico ($0,38\text{ m} \times 0,27\text{ m} \times 0,09\text{ m}$), de forma que em cada bandeja contivesse 3 kg de solo. As bandejas foram armazenadas em prateleiras com ausência de luz e mantidas à temperatura ambiente ($22\text{ }^{\circ}\text{C}$). Além disso, o solo foi oxigenado e umidificado diariamente por um período de 3 semanas.

Após o período de ambientação, amostras do solo foram coletadas e análises de carbono total e nitrogênio total foram realizadas, a fim de se calcular a relação C:N para

verificar se solo estava favorável ao crescimento microbiano. De acordo com a norma ASTM D 5338 a relação deve estar entre 10 e 40, preferencialmente. A metodologia utilizada para a determinação de carbono e nitrogênio total foi a mesma utilizada para as amostras de biofilme, análise elementar.

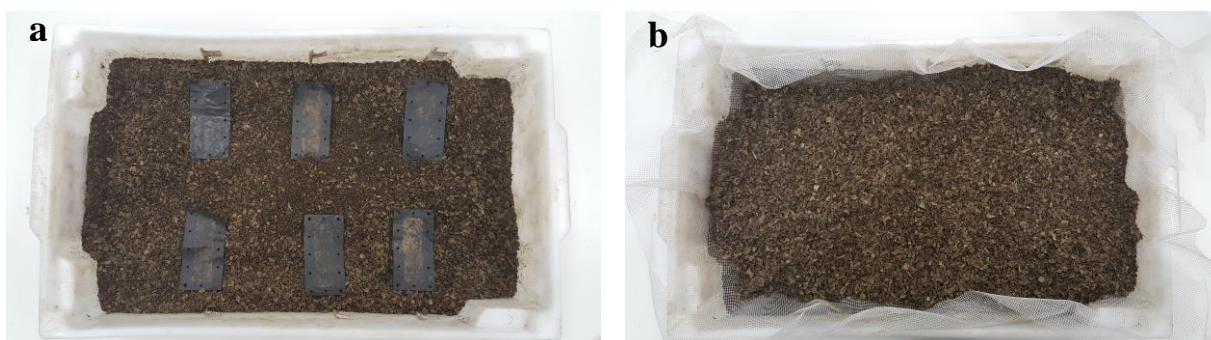
Ao total foram analisadas 99 amostras das quais:

- 11 materiais suportes (n = 3), sem a presença do biofilme;
- 11 materiais suportes com o biofilme formado no mês de setembro de 2017 (n = 3); e
- 11 materiais suportes com o biofilme formado no mês de março de 2018 (n = 3).

Depois de realizada as análises dos componentes químicos do solo as amostras dos materiais suportes foram pesadas. Destaca-se que as amostras que continham o biofilme formado no lago deveriam ter sido secas em estufa, no entanto, como as amostras possuíam o biofilme, elas não passaram pelo processo de secagem pela possibilidade de prejudicar o conteúdo das amostras. Dessa forma, após a pesagem as amostras foram enterradas no solo.

Para enterrar as amostras primeiramente separou-se o solo em 3 partes, na primeira parte do solo foram alocadas as amostras com aproximadamente 1 cm de espaçamento entre as mesmas. Em seguida, utilizou-se a segunda parte do solo para cobrir as amostras e foram colocadas as etiquetas de identificação (Figura 14a). Por fim, colocou-se uma tela mosqueteira de forma que suas bordas ficassem para fora da bandeja e em cima da tela depositou-se a terceira parte do solo (Figura 14b). O uso da tela mosqueteira facilita o processo de pesagem. Nessa etapa regou-se o solo diariamente com água destilada para que a umidade do solo se mantivesse. Além disso, as bandejas foram deixadas em ambiente escuro e à temperatura ambiente.

Figura 14: Ilustração do ensaio de biodegradação em solo simulado (a) Disposição das amostras em solo simulado; (b) bandeja montada para o ensaio de biodegradação em solo simulado.



Fonte: Autoral, 2018.

A pesagem das amostras foi realizada a cada 30 dias. Nessa etapa, as amostras foram desenterradas com o auxílio de um pincel de cerdas macias e de uma pinça. Em seguida, os corpos de provas foram deixados secando em uma bandeja limpa por aproximadamente 3 dias. Após o período de secagem as amostras foram pesadas em balança analítica com precisão de 4 casas decimais (Shimadzu, AUW220D). Posteriormente, as amostras foram enterradas novamente.

O cálculo da variação da massa das amostras foi feito seguindo a equação 8:

$$\text{Variação da massa}(\%) = 100 - \left(\frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \right) \quad \text{Equação 8}$$

Onde M_i é a massa do corpo de prova no início do processo e M_f é a massa final, ambas em gramas.

4.6. Simulação da aplicação do biofilme em escala real

O volume do lago foi determinado a partir da área do lago (88.156 m^2) multiplicado pela sua profundidade média (3,4 m). Baseado no volume do lago foi determinada a massa de fósforo total existente no lago utilizando, para isso, a média da concentração de fósforo total da água ($100,52 \mu\text{g L}^{-1}$) para o período de ago/17 a set/ 18.

A determinação da quantidade de fósforo necessária a ser removida do lago foi calculada utilizando como base a concentração de fósforo total padrão ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) estabelecido para a classe 1 pelo CONAMA 357/2005 e a média do intervalo limite ($35,5 \mu\text{g}$

L^{-1}) para classificação de reservatórios mesotróficos estabelecido pela CETESB (2017). Em seguida, subtraiu-se a massa de fósforo total existente no lago pelo valor da massa de fósforo total que o lago deveria ter.

Por fim, a determinação do tempo necessário para a recuperação do lago foi feita pela regra de três utilizando a melhor taxa de acumulação de fósforo obtida, a porcentagem da área a ser ocupada pelo biofilme (1%, 5% e 10%) e a massa de fósforo total a ser removida do lago.

4.7. Análises dos resultados

Os resultados obtidos a partir das análises físicas e químicas acima descritas passaram por um controle de qualidade, com a finalidade de detectar dados discrepantes. Em seguida, gráficos foram feitos com a utilização dos *softwares* Excel 2007 e Origin 8.1. Com a finalidade de verificar se havia diferença significativa entre os materiais e a sazonalidade dos parâmetros mensurados foi realizada a análise de variância ANOVA e para se determinar onde estava tal diferença realizou-se o Teste de Tukey. Para ilustrar os testes estatísticos foi utilizado o gráfico do tipo *boxplot*. Além da análise de variância, foi feita a análise de componentes principais (ACP), com o intuito de explorar a variabilidade conjunta dos dados. As análises de variância, os gráficos *boxplot* e a análise de componentes principais foram realizados utilizando-se o *software* Past 3.23.

5. Resultados e discussão

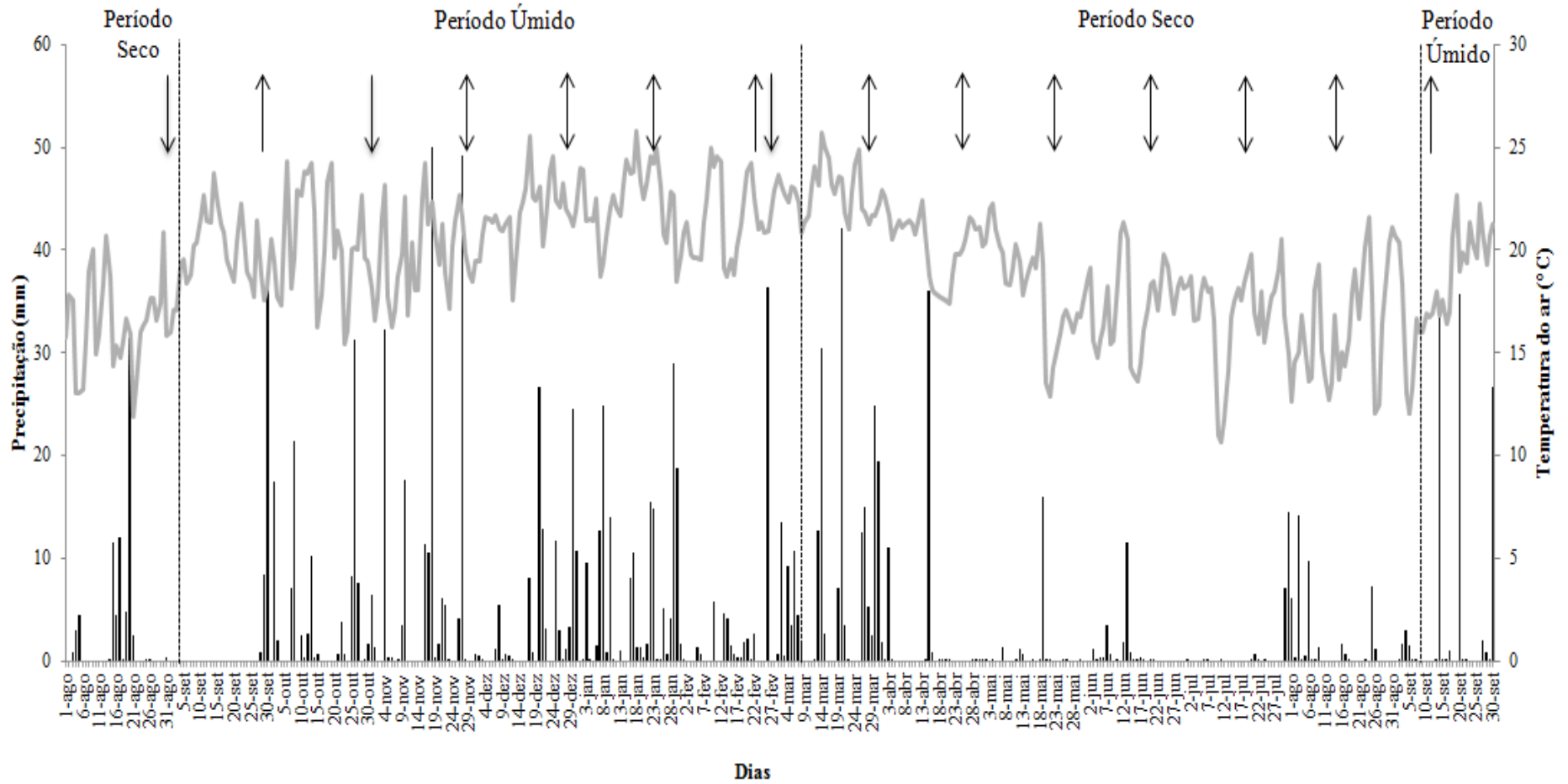
O estudo é referente ao período de 12 meses, de agosto de 2017 até setembro de 2018, e os resultados analisados são referentes a 12 coletas. Como dito anteriormente, o tempo de permanência das estruturas contendo as lâminas dos diferentes materiais suporte foi de 28 dias (por ciclo). Assim, para as análises dos resultados também se avaliaram as variáveis climatológicas e limnológicas do mês em que a estrutura foi instalada, ou seja, no mês anterior à coleta dos biofilmes.

5.1. Variáveis climáticas

A Figura 15 apresenta os resultados das médias diárias de temperatura do ar e índice pluviométrico para o período entre agosto de 2017 a setembro de 2018. Além disso, os dias em que ocorreram as instalações e coletas dos biofilmes foram representados por meio de setas, para baixo e para cima, respectivamente. Também foram indicados os períodos úmidos, que são caracterizados pelos altos índices pluviométricos e altas temperaturas (Setembro a Fevereiro) enquanto o período seco é caracterizado por baixos índices pluviométricos e temperaturas (Março a Agosto). Ressalta-se que no mês de outubro não houve coleta. A temperatura variou entre 10,7 °C (mínima) e 25,8 °C (máxima), sendo que o mês de outubro apresentou a maior variação de temperatura ao longo do mês. Ainda, de acordo com os resultados, os meses que apresentaram maior número de eventos de chuva foram janeiro e março, com 26 e 22 eventos, respectivamente. Com relação ao índice pluviométrico o mês de março foi o que apresentou o maior valor, com 220 mm de chuva.

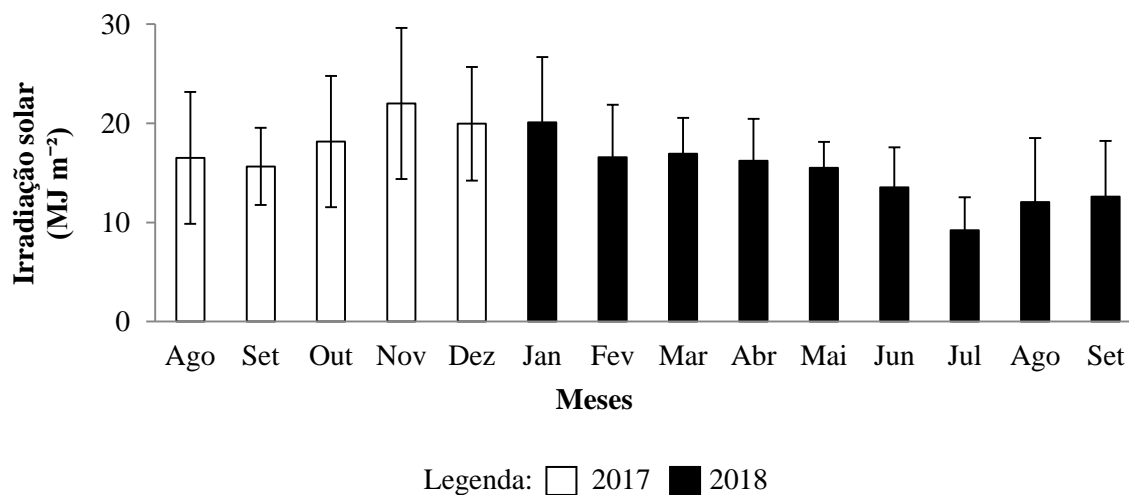
De acordo com a Figura 15 os meses em que houve significativos índices pluviométricos no dia da coleta ou no dia anterior a esta foram os meses de nov/17 (com 50 mm, ou seja, 25,7% da precipitação total do mês); mar/18 (com 42 mm, equivalente a 18,94% da precipitação total do mês); e abr/18 (com 36,1 mm, ou seja, 70,9,1% da precipitação total do mês).. Como eventos de chuva forte podem causar a perda da biomassa do biofilme é importante verificar se houve eventos intensos no dia da coleta, bem como no dia anterior a esta.

Figura 15: Médias diárias da temperatura do ar (°C) (linha contínua) e precipitação (mm) (colunas) para o período entre agosto de 2017 a setembro de 2018 com a indicação dos dias em que houve a instalação das lâminas (seta para baixo) e dos dias de coleta (seta para cima) e dias que houve a coleta e a instalação no mesmo dia (seta para cima e para baixo).



A Figura 16 apresenta a média mensal da irradiação solar para o período do estudo. O maior índice de irradiação foi em nov/17 ($22,00 \pm 7,63 \text{ MJ m}^{-2}$) e o menor ocorreu em jul/18 ($9,21 \pm 3,31 \text{ MJ m}^{-2}$).

Figura 16: Média mensal e desvio padrão da irradiação solar (MJ m^{-2}) para a área de estudo durante o período de agosto de 2017 a setembro de 2018.



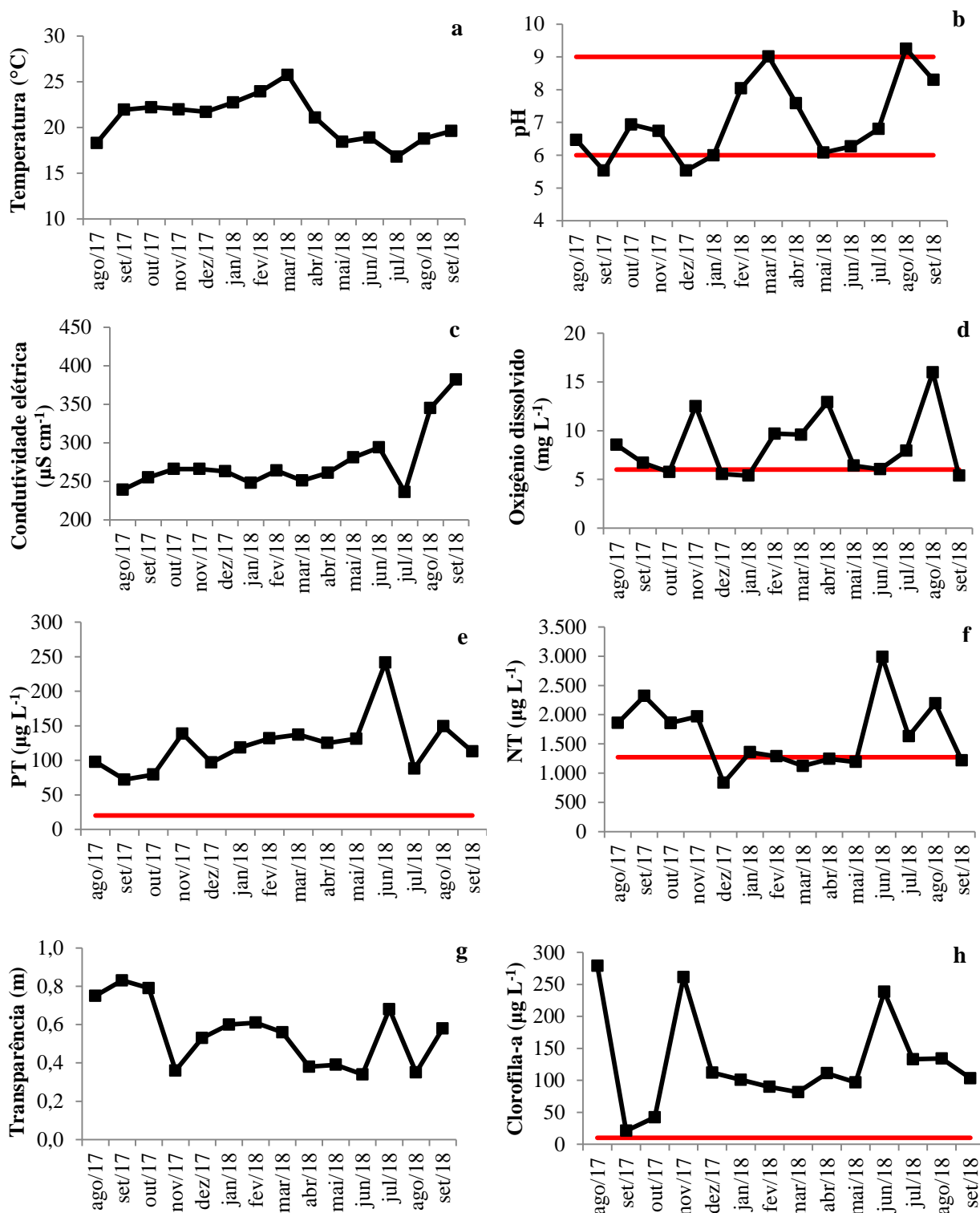
Desta forma, os resultados das variáveis climáticas mostram que o período com maior temperatura foi de set/17 a abr/18, maior irradiação solar de out/17 a jan/18 e com maiores índices pluviométricos no período de out/17 a jan/18 e também nos meses de mar/18 e set/18.

As variáveis climáticas como a temperatura do ar e a irradiação solar podem influenciar a formação do biofilme, uma vez que aceleram o metabolismo, e consequentemente acarretam em maior acúmulo de biomassa. No estudo realizado por Mahdy et al. (2015) constatou-se que em ambientes onde a temperatura do ar ($27,3^{\circ}\text{C}$) e da água ($28,3^{\circ}\text{C}$) foram mais altas houve maior crescimento do biofilme. Já a precipitação pode ter um efeito negativo na formação do biofilme por ocasionar em perda da biomassa (SANTOS & FERRAGUT, 2013).

5.2. Variáveis limnológicas

A Figura 17 apresenta as médias das principais variáveis limnológicas para a subsuperfície do Lago das Garças para o período de ago/17 a set/18 com os seus respectivos valores padrões (ecossistemas lênticos de águas doces Classe 1), conforme Resolução CONAMA 357/2005 (Brasil, 2005). Ressalta-se que as medições foram realizadas uma vez ao mês.

Figura 17: Valores médios dos principais parâmetros de qualidade da água para o período entre ago/17 a set/18 com seus respectivos valores padrões de qualidade de água doce classe 1, segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005 (—): (a) Temperatura da água (°C); (b) pH; (c) Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$); (d) Oxigênio dissolvido (mg L^{-1}); (e) Fósforo total ($\mu\text{g L}^{-1}$); (f) Nitrogênio total ($\mu\text{g L}^{-1}$); (g) Transparência (m); e (h). Clorofila-*a* ($\mu\text{g L}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pela autora. Padrões de qualidade: BRASIL (2005).

De acordo com o artigo 3º do Decreto Estadual nº 10.755/77 (SÃO PAULO, 1977) que dispõe sobre o enquadramento dos corpos de água, o Lago das Garças se enquadra como Classe 1 por estar dentro de uma Unidade de Conservação, logo, deveria atender aos padrões de qualidade para esta classe, conforme estabelecido na Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005).

Entretanto, conforme observado na Figura 17, nota-se que as águas do Lago das Garças apresentam qualidade inferior à esperada para sua classificação, a qual visa garantir os seus usos preponderantes.

A Figura 17a apresenta a temperatura da água, que mostrou pouca variação ao longo dos meses, com o maior valor no mês de mar/18 (25,8 °C) e o menor valor no mês de jul/18 (16,8 °C). A média de temperatura foi de 18,6 °C e pela observação da Figura 17a os meses de mai/18 e jul/18 apresentaram valores abaixo da média, enquanto os demais estão acima do valor esperado para o local. Assim, os meses com temperatura superior à média apresentam condições favoráveis ao crescimento de algas, plantas e cianobactérias (CALLISTO et al., 2014).

Os valores de pH da água variaram entre 5,53 a 9,25 (Figura 17b). Nota-se que os meses de set/2017 e dez/2018 apresentaram valores ligeiramente abaixo do padrão para ecossistemas de água doces classe 1 (6,00). Já no mês de ago/18, o valor foi ligeiramente superior ao padrão de qualidade. De acordo com Esteves & Tundisi (2011) ecossistemas aquáticos que se encontram em ambientes com baixos índices pluviométricos apresentam valores de pH mais altos, em decorrência da formação do bicarbonato e carbonato, como é o caso dos meses de março a agosto, que é a época seca. Além disso, em ambientes eutróficos, com o afloramento de cianobactérias há maior atividade fotossintética que consome gás carbônico livre. Com isso, ocorre diminuição da concentração de ácido carbônico, o que provoca aumento do pH (NAEEM et al., 2014).

Os valores de condutividade elétrica variaram entre 236 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e 382 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (Figura 17c), variando pouco durante quase todo o período de estudo, com picos apenas nos meses de ago/18 e set/18. Estudos também realizados no Lago das Garças, como os de Oliveira, Ferragut & Bicudo (2010) e Borduqui & Ferragut (2012) apresentaram valores parecidos com os obtidos no presente estudo. O estudo de Oliveira, Ferragut & Bicudo (2010) foi realizado por um período de um ano (ago/05 a jul/06) e os valores mínimo e máximo encontrados foram

de 183 e 431 $\mu\text{S cm}^{-1}$. No estudo de Borduqui & Ferragut (2012) foram estudadas duas áreas diferentes: uma próxima à entrada de uma nascente e a outra de efluente doméstico. Os pontos foram estudados em duas épocas distintas, seca e úmida. Os valores da condutividade elétrica variaram entre 24 e 390 $\mu\text{S cm}^{-1}$, o valor mínimo ocorreu na época seca no local próximo à nascente. O mínimo valor encontrado para o parâmetro no local próximo ao efluente doméstico foi de 189 $\mu\text{S cm}^{-1}$, valor similar ao encontrado no presente estudo.

As concentrações de oxigênio dissolvido variaram de 5,4 mg L^{-1} (set/18) a 15,9 mg L^{-1} (ago/18) (Figura 17d). A alta concentração de oxigênio dissolvido em ago/18 pode ser explicada pela alta concentração de clorofila-*a* para o mês de ago/18, que ocasionou uma intensa atividade fotossintética (DOODS, 2003; PEI, WANG & LIU, 2015). Ressalta-se que as coletas de amostras foram realizadas no período da manhã e na subsuperfície do lago.

Os teores de fósforo total (PT) variaram de 88,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 241,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 17e), sendo o valor máximo registrado para o mês de jun/18. Ressalta-se que os valores estiveram sempre acima do padrão de qualidade de água (20 $\mu\text{g L}^{-1}$) e que no mês de junho, provavelmente, houve problemas na operação da Estação de tratamento de efluentes da FPZSP. De acordo com o estudo realizado por Liboriussen & Jeppesen (2006) em ambientes aquáticos localizados em regiões temperadas os valores ótimos de PT para o crescimento do biofilme estariam entre 60 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. Assim, os valores obtidos no presente estudo estão dentro dessa faixa, com exceção do mês de jun/18. Desse modo, não seriam esperadas limitações de crescimento do biofilme por limitação do nutriente.

Como pode ser observada na Figura 17f, a concentração máxima de nitrogênio total (NT) foi de 2985 $\mu\text{g L}^{-1}$ no mês de jun/18 e a mínima de 833 $\mu\text{g L}^{-1}$, que ocorreu no mês de dez/17. Para os meses com temperaturas mais elevadas os valores de nitrogênio foram menores e ficaram abaixo do valor padrão de qualidade de água. Segundo Wetzel (2001), em locais tropicais quando há aumento de temperatura, os níveis de nitrogênio podem diminuir em decorrência do processo desnitrificação. Já o mês em que houve maior concentração de nitrogênio houve uma possível interrupção na operação da estação de tratamento de efluentes da FPZSP.

A Figura 17g apresenta os dados de transparência da água. Nota-se que os meses que apresentaram baixa transparência foram: nov/17 (0,36 m), abr/18 (0,38 m), mai/18 (0,39 m), jun/18 (0,34 m) e ago/18 (0,35 m). O maior valor obtido foi para set/17 (0,83 m). Pela

observação das Figuras 17g e 17e, o mês que apresentou maior valor de transparência, foi também o mês com a menor concentração de PT ($88,1 \mu\text{g L}^{-1}$), assim como, os meses em que apresentaram menores valores de transparência foram os que apresentaram maiores valores de PT ($125 \mu\text{g L}^{-1}$ a $241 \mu\text{g L}^{-1}$). Comparativamente, os valores de transparência encontrados por Oliveira, Ferragut & Bicudo (2010) (mínima 0,2 m e máxima 0,6 m) são relativamente menores em comparação com o registrado no presente estudo, já as concentrações de PT ($110 \mu\text{g L}^{-1}$ a $394 \mu\text{g L}^{-1}$) foram maiores que os encontrados no presente estudo.

Quando se observa a Figura 17h pode-se constatar que, de fato, para todos os meses a concentração de clorofila-*a* está pelo menos 20 vezes acima do padrão para ecossistemas de águas doce classe 1 ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), apresentando picos nos meses de ago/2017 ($279,18 \mu\text{g L}^{-1}$), nov/2017 ($261,4 \mu\text{g L}^{-1}$), e jun/2018 ($238,4 \mu\text{g L}^{-1}$), o que indica maior produção de biomassa de organismos fotossintetizantes (HALLS & YAMAZAKI, 2002).

Comparativamente com os estudos realizados por Bicudo et al. (2007) em que foram avaliadas as variáveis limnológicas do Lago das Garças por um período de 8 anos (1997 a 2004) com a finalidade de se avaliar os efeitos da remoção de macrófitas aquáticas nos parâmetros da qualidade da água, os resultados obtidos no presente estudo estão próximos aos valores encontrados antes da remoção das macrófitas, que eram de aproximadamente $200 \mu\text{g L}^{-1}$. Ressalta-se que, após a remoção das macrófitas o valor máximo de clorofila-*a* obtido foi de aproximadamente $1400 \mu\text{g L}^{-1}$, o que é bastante superior ao máximo obtido no presente estudo.

Como a concentração de clorofila-*a* apresenta relação positiva com as concentrações de nutrientes, vale ressaltar que no estudo de Bicudo et al. (2007) as concentrações aproximadas de NT e PT anteriores à remoção das macrófitas foram, respectivamente, de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ e $300 \mu\text{g L}^{-1}$. Já as concentrações desses mesmos nutrientes após a remoção das macrófitas foram de $22000 \mu\text{g L}^{-1}$ de NT e $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ para o PT. No presente estudo os valores máximos encontrados para o NT foram de $2985,8 \mu\text{g L}^{-1}$ e para o PT de $241,43 \mu\text{g L}^{-1}$, ou seja, as concentrações de nutrientes do presente estudo, assim como, de clorofila-*a* estão mais próximas dos valores encontrados antes da remoção de macrófitas.

Outro estudo que também foi conduzido no Lago das Garças foi o de Oliveira, Ferragut & Bicudo (2010) os valores de clorofila-*a* variaram entre $66 \mu\text{g L}^{-1}$ a $333 \mu\text{g L}^{-1}$, com média de $168 \mu\text{g L}^{-1}$. No presente estudo a variação foi de $21 \mu\text{g L}^{-1}$ a $279 \mu\text{g L}^{-1}$ com

média de $128 \mu\text{g L}^{-1}$. Apesar do valor mínimo entre os dois estudos estarem discrepantes, os valores máximos e a média são ligeiramente inferiores. Com relação à concentração de fósforo total os valores variaram entre $110 \mu\text{g L}^{-1}$ a $394 \mu\text{g L}^{-1}$ e no presente estudo variaram entre $79 \mu\text{g L}^{-1}$ a $241 \mu\text{g L}^{-1}$, assim, os valores máximos e mínimos do estudo realizado por Oliveira, Ferragut & Bicudo (2010) foram superiores aos do presente estudo.

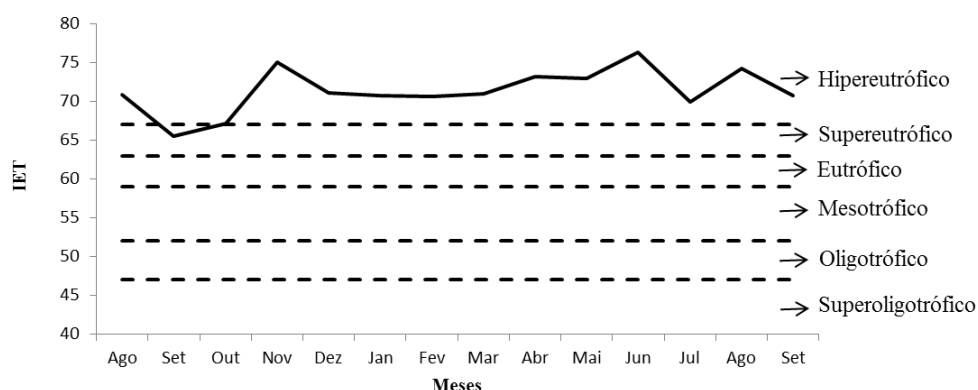
De acordo com estudos de Oliveira, Ferragut & Bicudo (2010) e Borduqui & Ferragut (2012) realizados no Lago das Garças, as principais variáveis limnológicas que estão relacionadas com o aumento da biomassa do biofilme são a transparência da água e a concentração de fósforo total. De forma que, segundo os estudos, quando o lago apresentou baixa transparência e alta concentração de PT, a biomassa do biofilme foi baixa, logo, nessa situação a limitação de luz, devido ao aumento da biomassa do fitoplâncton se torna o fator limitante. O estudo de Oliveira, Ferragut & Bicudo (2010) indicou ainda que quando a concentração de PT passou da faixa de 100 a $200 \mu\text{g L}^{-1}$ para 300 a $400 \mu\text{g L}^{-1}$ houve redução na biomassa do biofilme.

Desse modo, com base nos resultados de qualidade de água, espera-se que os meses de dez/17 a mar/18 apresentem valores mais elevados de biomassa de biofilme e de acúmulo de PT no biofilme.

5.3. Índice de estado trófico

A Figura 18 apresenta o IET ponderado ao longo do período de estudo. O índice foi calculado com o intuito de se verificar o nível de trofia do Lago das Garças ao longo do período de estudo. Nota-se que os valores estiveram sempre entre supereutrófico e hipereutrófico, conforme a classificação da CETESB (2017). Os valores médios do IET (calculados a partir da média dos 12 meses analisados) foram de: IET (PT), de 71,2; IET (CL), de 73,7; e do IET(S), de 69,2, resultando em IET ponderado de 71,4.

Figura 18: Índice do Estado Trófico do Lago das Garças de Agosto de 2017 a Setembro de 2018 e respectivas classificações.



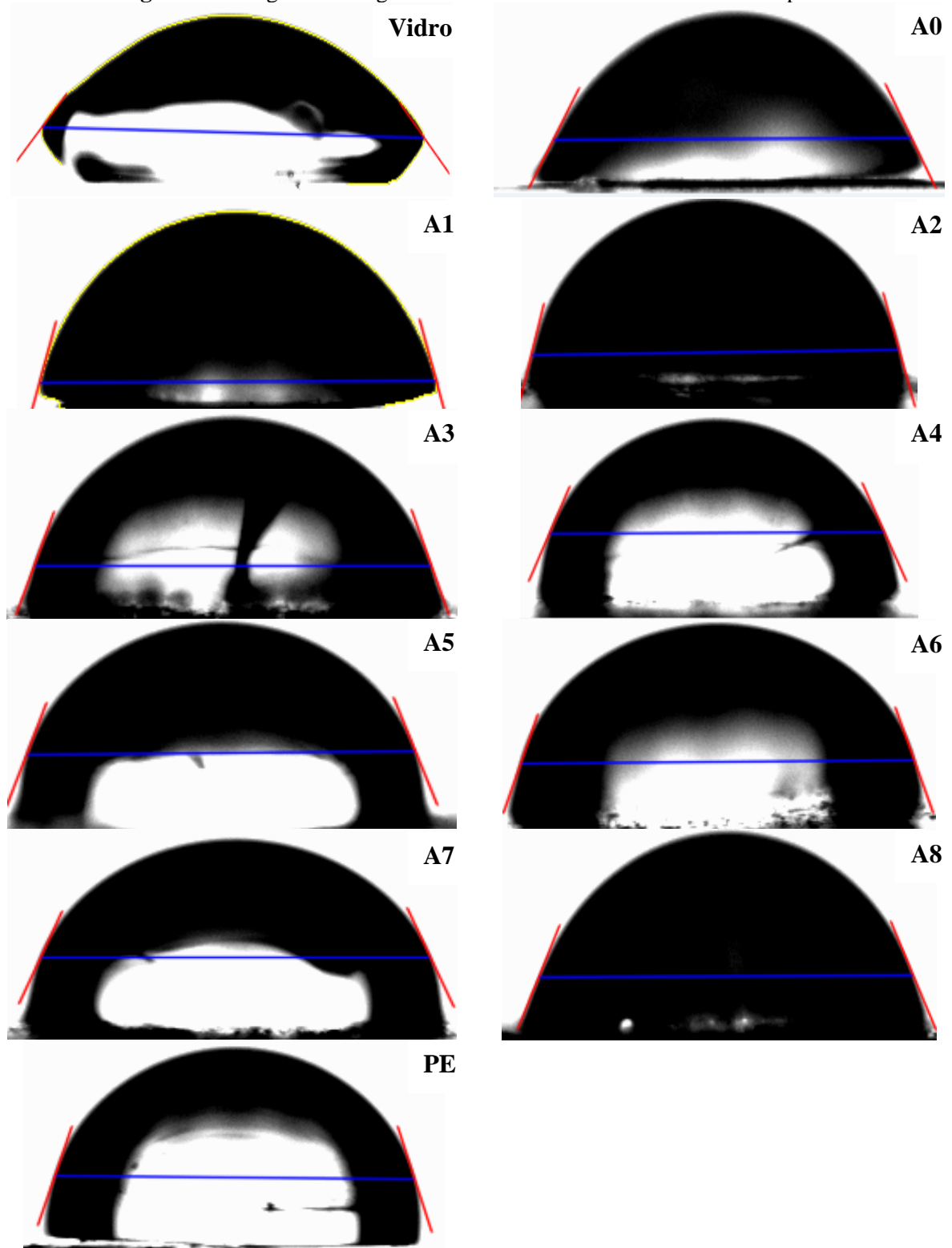
Os meses em que apresentaram os maiores IET ponderados foram nov/17, jun/18 e ago/18 e os meses com o IET ponderado menores foram set/17 e jul/18. Como o valor de IET é calculado utilizando as variáveis fósforo total, transparência e clorofila-*a*, o valor do IET ponderado está relacionado com essas variáveis, no entanto, pode-se verificar que a concentração de PT apresentou maior influência no valor de IET ponderado tanto para os maiores quanto para os menores valores de IET encontrados.

5.4. Caracterização do material suporte

5.4.1. Ângulo de contato

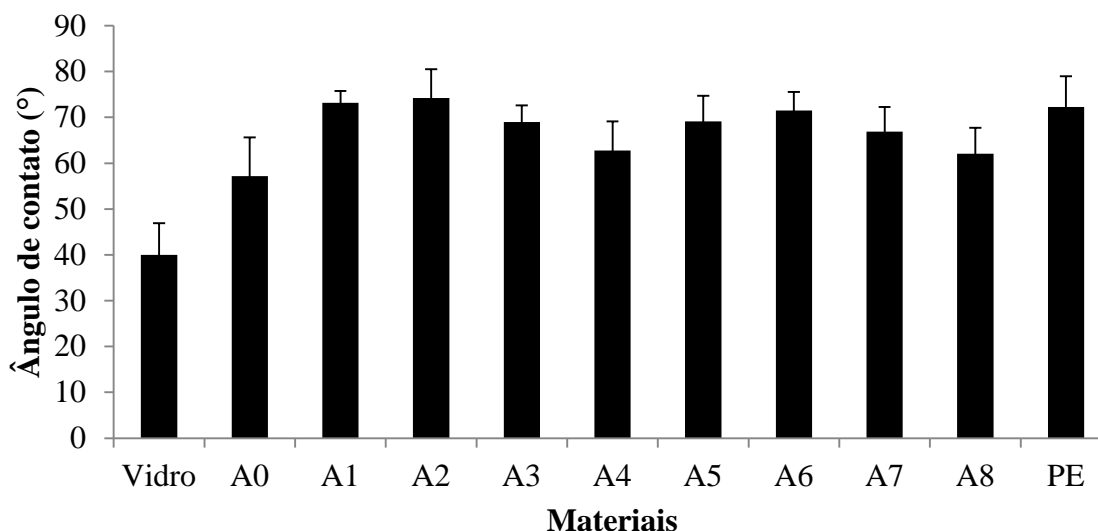
A Figura 19 ilustra as imagens dos ângulos de contato dos diferentes materiais suportes utilizados.

Figura 19: Imagens dos ângulos de contato dos diferentes materiais suportes.



A Figura 20 apresenta os resultados médios do ângulo de contato das amostras dos diferentes materiais e os respectivos desvios padrão.

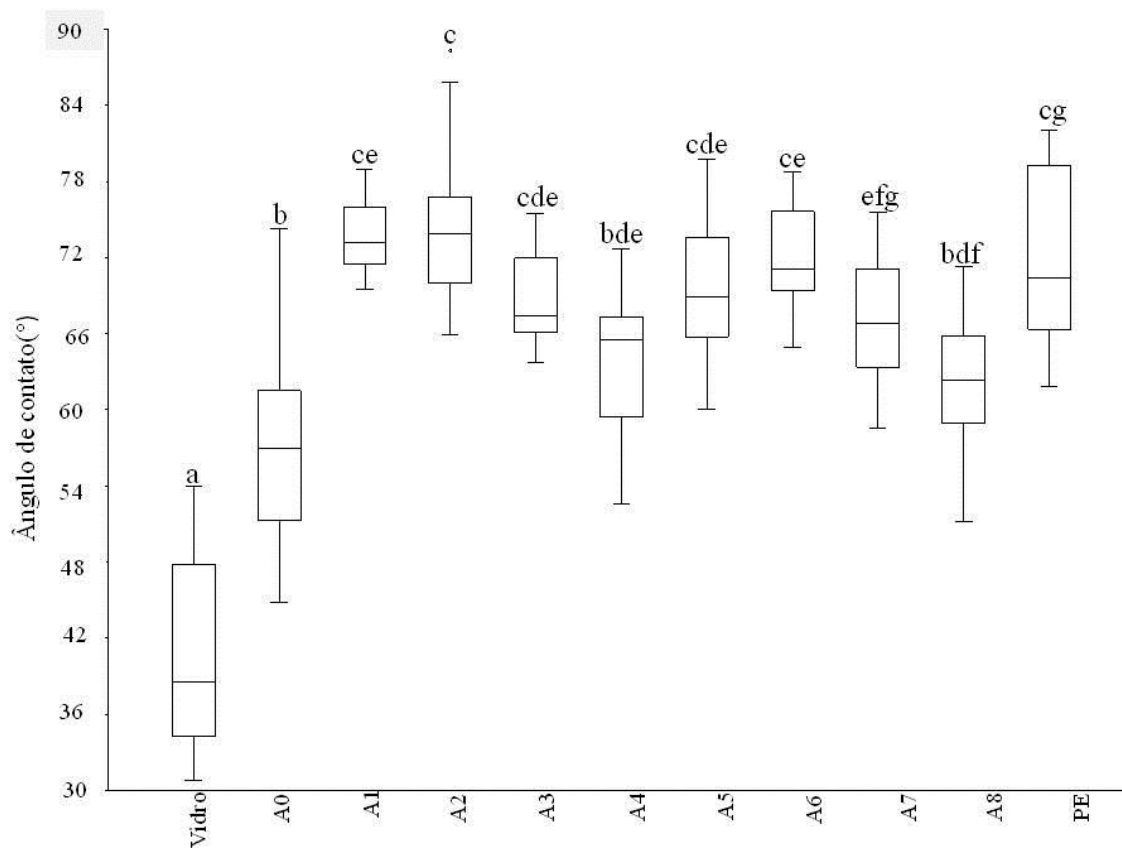
Figura 20: Valores médios e desvio padrão do ângulo de contato ($^{\circ}$) dos diferentes materiais suportes ($n = 15$).



Os ângulos de contato variaram entre $39,9 \pm 6,9^{\circ}$ e $74,2 \pm 6,3^{\circ}$. Os materiais que apresentaram os maiores ângulos de contato foram o A2 ($74,2 \pm 6,3^{\circ}$), A1 ($73,1 \pm 2,6^{\circ}$), Polietileno (PE) ($72,2 \pm 6,7^{\circ}$). Já o material que apresentou o menor ângulo de contato foi o vidro ($39,9 \pm 6,9^{\circ}$). Todos os materiais apresentaram ângulos de contato inferiores a 90° , indicando assim que os materiais apresentam superfície hidrofílica (YUAN & LEE, 2013). Tal característica favorece o processo de biodegradação e também a formação do biofilme (FRANCHETE & MARCONATO, 2006). Dessa forma, todos os materiais podem ser classificados como hidrofílicos, no entanto, os que apresentaram essa característica mais acentuada foram o vidro e A0.

A análise ANOVA *one-way* com 5% de significância foi realizada para verificar se houve diferença significativa entre os ângulos de contato dos materiais e o *p valor* obtido foi de $2,79.10^{-34}$, ou seja, a análise apontou que os ângulos de contato dos materiais são significativamente distintos. Destaca-se que a análise foi realizada com os dados de todas as réplicas ($n = 14$) e não com as médias. A Figura 21 apresenta o *boxplot* dos valores do ângulo de contato para os diferentes materiais com Teste de Tukey. Nota-se que existem dois grupos que apresentam ângulos de contato iguais: A1 e A6 e os materiais A3 e A5. No entanto, salvo a presença de negro de fumo na composição dos materiais que apresentaram similaridade não houve qualquer outra relação com a composição dos materiais.

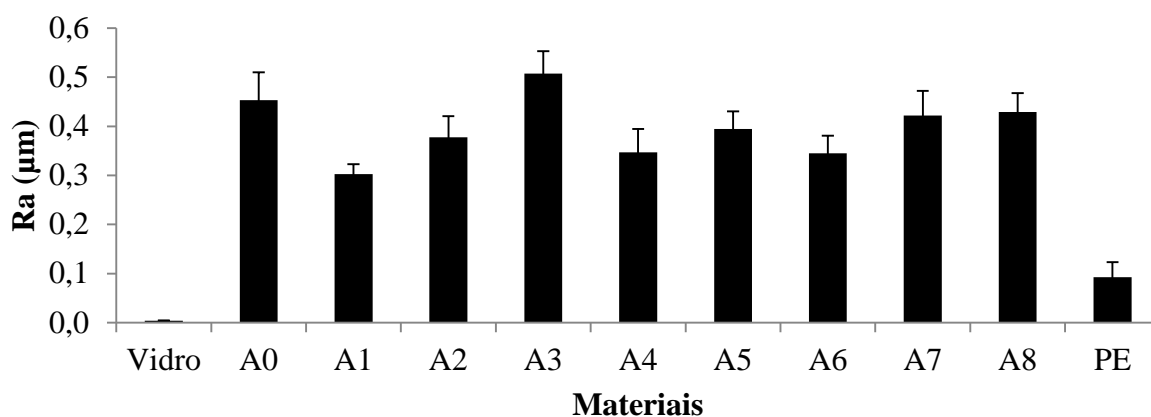
Figura 21: *Boxplot* do ângulo de contato (°) para os diferentes materiais com Teste de Tukey ANOVA *one-way* ($p < 0,05$). As letras sobre os valores indicam os grupos estatisticamente diferentes entre si.



5.4.2. Rugosidade

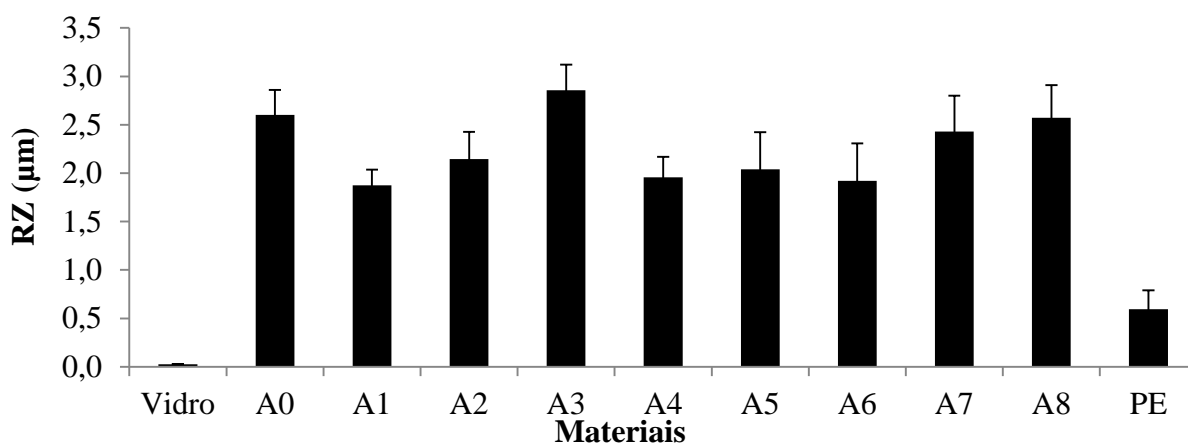
A rugosidade média (R_a) dos materiais variou entre $0,0038 \pm 0,0004 \mu\text{m}$ a $0,5076 \pm 0,0452 \mu\text{m}$ (Figura 22). Os materiais que apresentaram os maiores valores de rugosidade foram o A3 e A0. Já os com menores rugosidades foram o vidro e o PE. Sabe-se que quanto maior a rugosidade maior será a retenção dos microrganismos no material (AYKENT et al., 2010). Segundo Teughels et al. (2006) os valores de rugosidade abaixo de $0,2 \mu\text{m}$ tornam-se lisos demais para exercer influência na adesão dos microrganismos assim, apenas o vidro e o PE se enquadrariam neste critério.

Figura 22: Valores médios e desvio padrão da rugosidade média (μm) da superfície dos diferentes materiais.



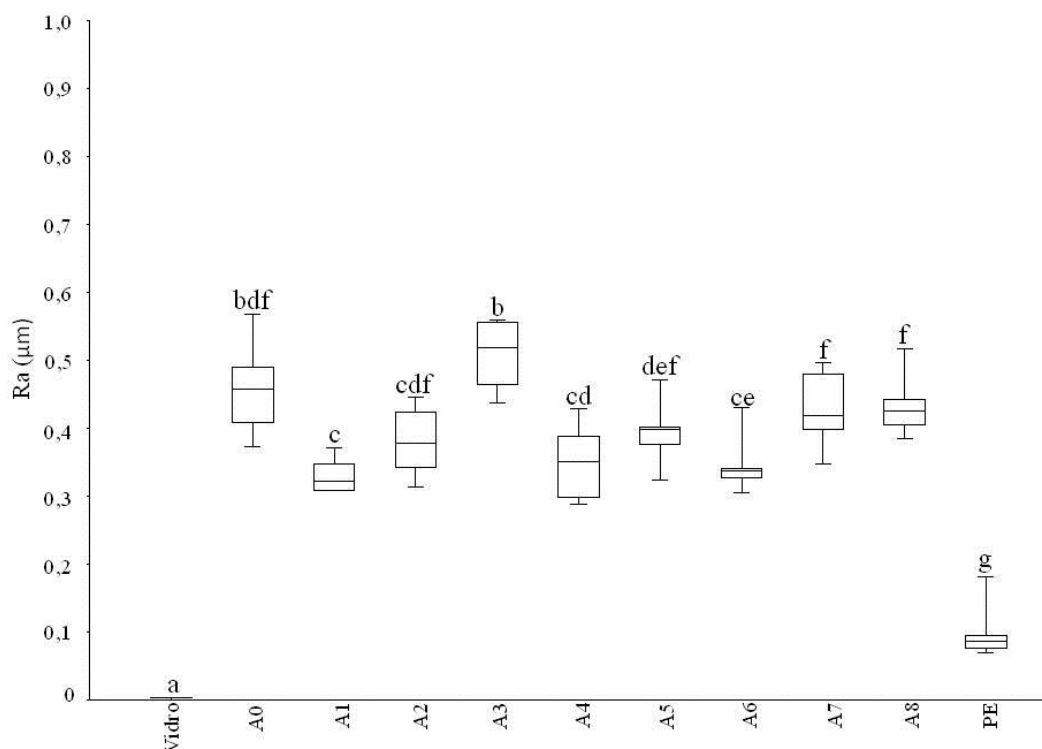
A Figura 23 apresenta os dados da rugosidade máxima da superfície dos materiais.

Figura 23: Rugosidade máxima (μm) e desvio padrão da superfície dos materiais.



Os valores de Rz variaram entre $0,0255 \pm 0,0024 \mu\text{m}$ a $2,8553 \pm 0,0266 \mu\text{m}$. Os materiais que apresentaram os maiores valores de Rz foram: A3, A0 e A8 e A7, em ordem decrescente. Já os materiais que apresentaram os menores valores foram o vidro e polietileno. Desta forma, todos os materiais, com exceção do vidro, apresentaram rugosidade máxima superior a $0,02 \mu\text{m}$. A Figura 24 ilustra o *boxplot* da rugosidade média dos materiais.

Figura 24: *Boxplot* do Ra (μm) para os diferentes materiais com Teste de Tukey ANOVA *one-way* ($p < 0,05$). As letras sobre os valores indicam os grupos estatisticamente diferentes entre si.



A análise ANOVA *one-way* com 5% de significância foi realizada para verificar se houve diferença significativa entre a rugosidade média dos materiais e o *p valor* obtido foi de $1,78 \cdot 10^{-52}$, ou seja, a análise apontou que as rugosidades médias dos materiais são significativamente distintas. De acordo com a Figura 24 apenas as rugosidades dos materiais A7 e A8 são estatisticamente iguais.

A Figura 25 apresenta as imagens da superfície dos materiais obtidas por microscopia confocal com ampliação de 200x em quatro diferentes fases: do material padrão, do material com biofilme formado no Lago das Garças, do material que apenas passou pela biodegradação sem biofilme e do material que possuía o biofilme e que passou pela biodegradação.

Figura 25: Fotografia dos materiais em diferentes processos com ampliação 200. Os locais onde é possível verificar rachaduras foi indicado pela seta vermelha (↗).

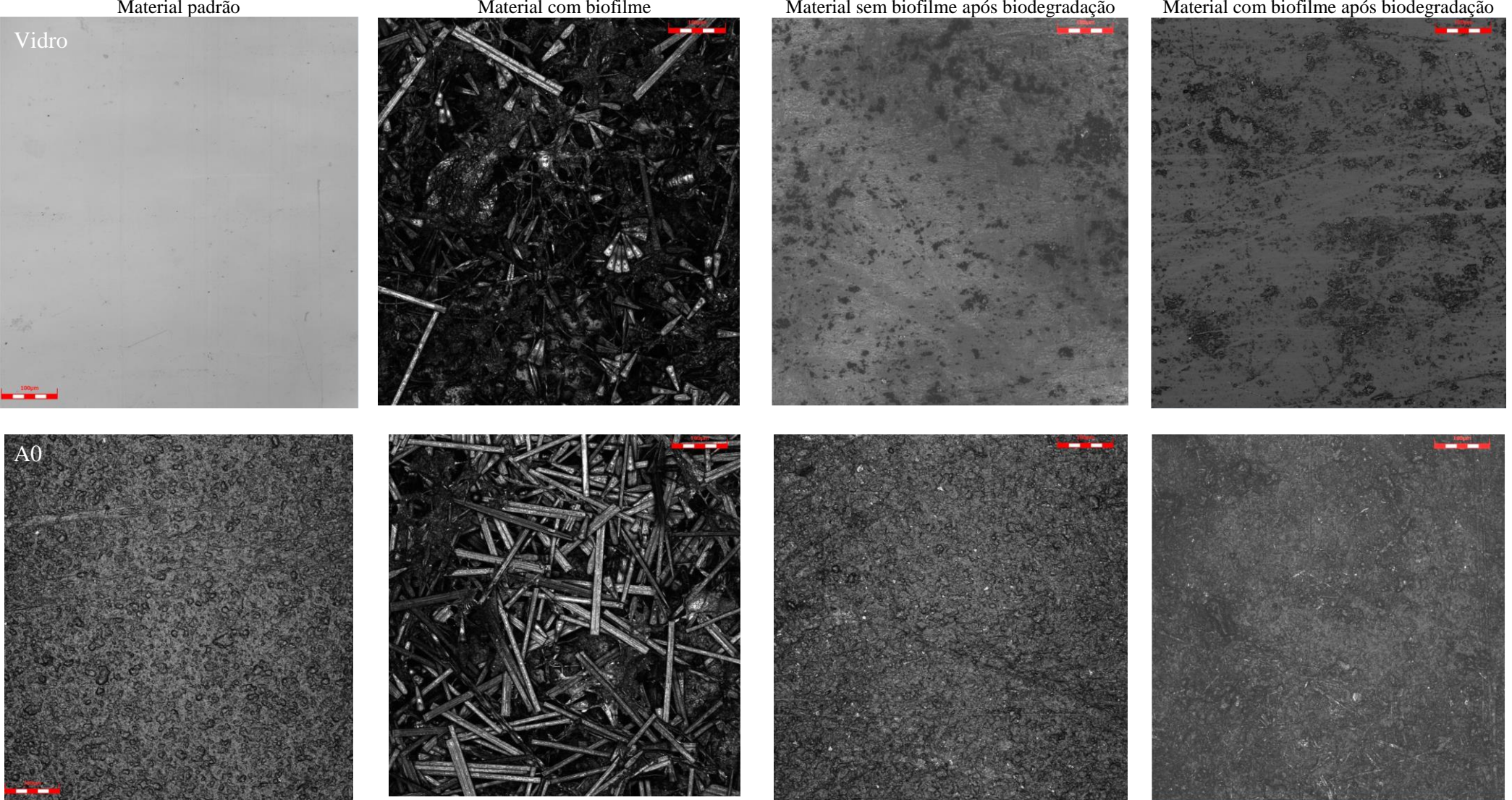
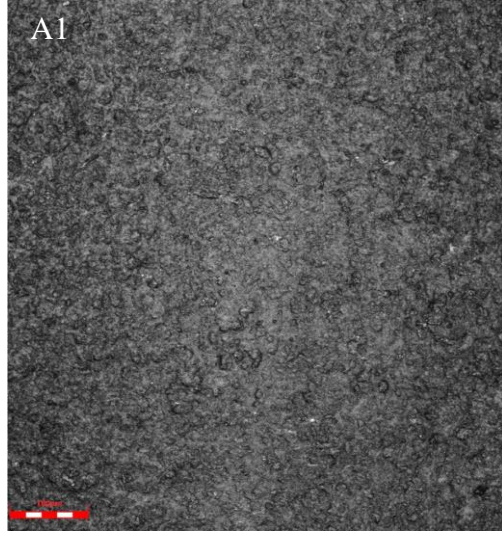


Figura 25 (Continuação): Fotografia dos materiais em diferentes processos com ampliação 200. Os locais onde é possível verificar rachaduras foi indicado pela seta vermelha (↗).

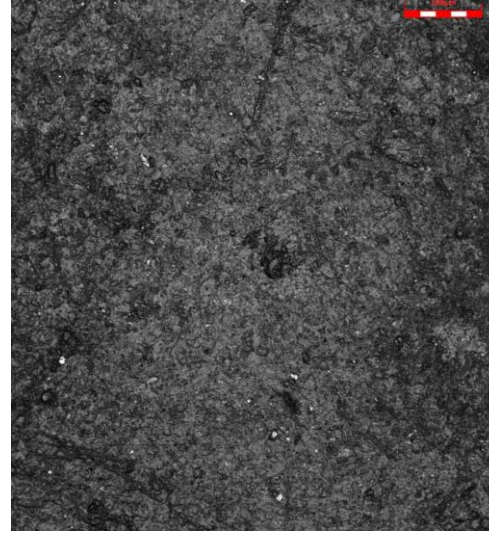
Material padrão



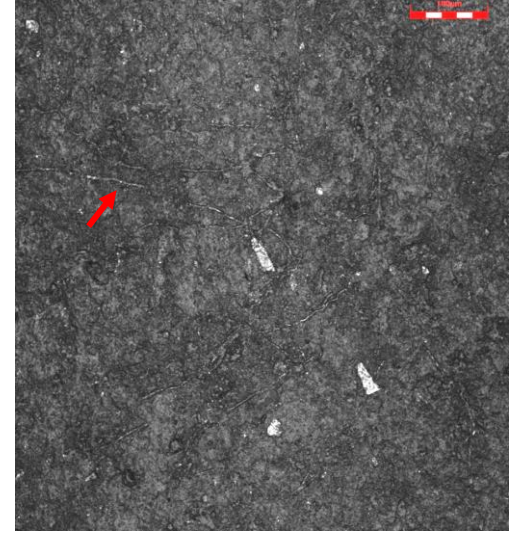
Material com biofilme



Material sem biofilme após biodegradação



Material com biofilme após biodegradação



A2

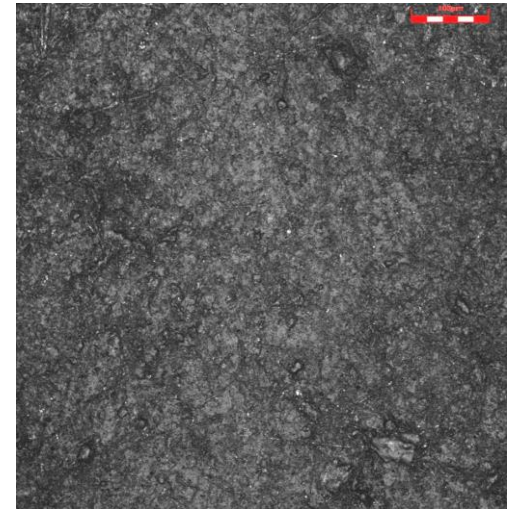
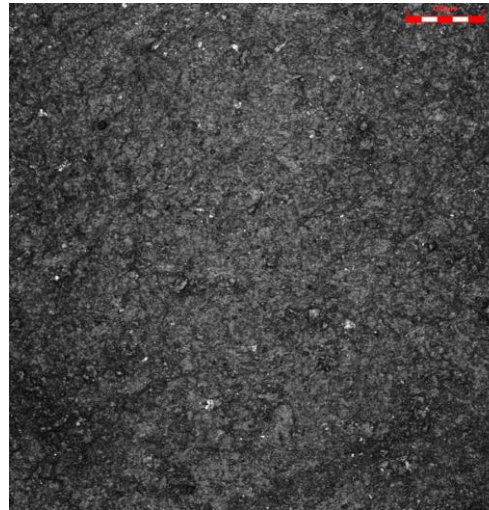
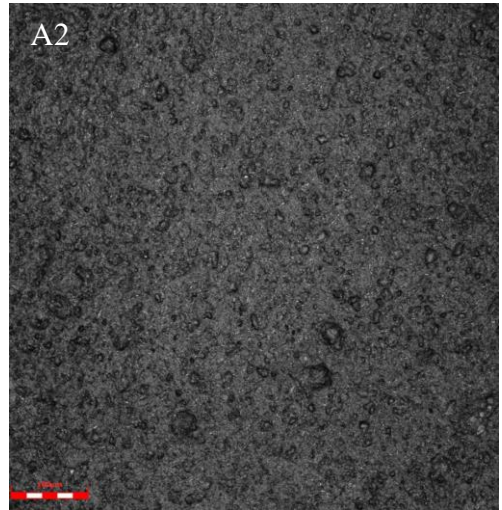
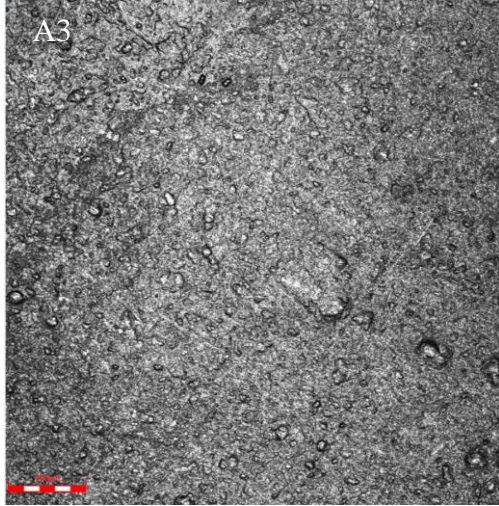
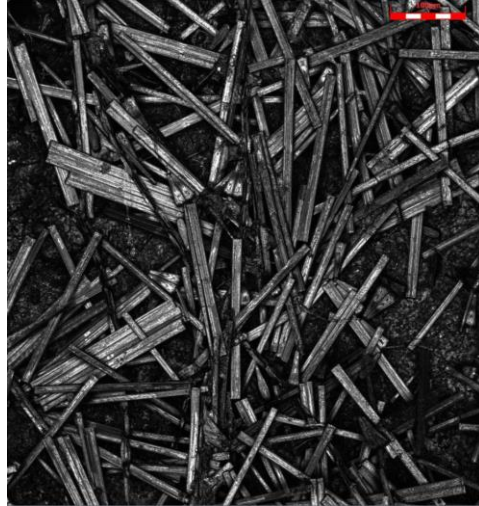


Figura 25 (Continuação): Fotografia dos materiais em diferentes processos com ampliação 200. Os locais onde é possível verificar rachaduras foi indicado pela seta vermelha (↗).

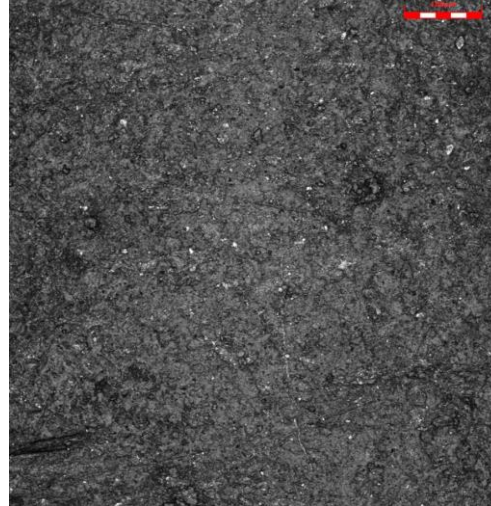
Material padrão



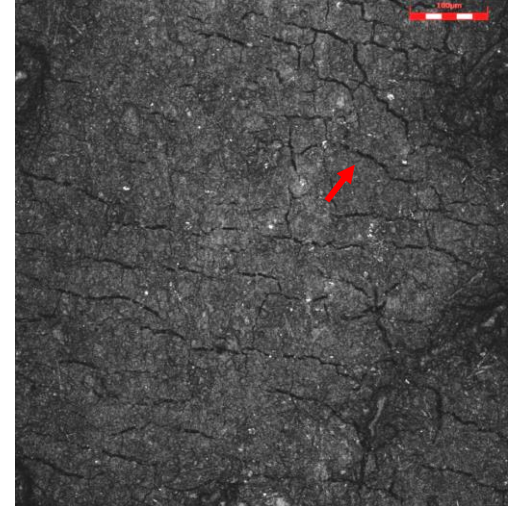
Material com biofilme



Material sem biofilme após biodegradação



Material com biofilme após biodegradação



A4

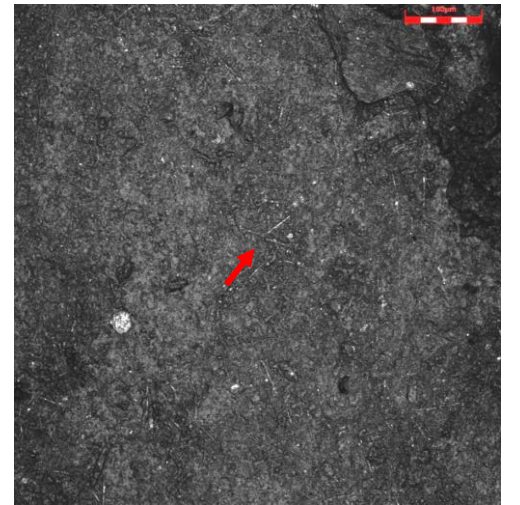
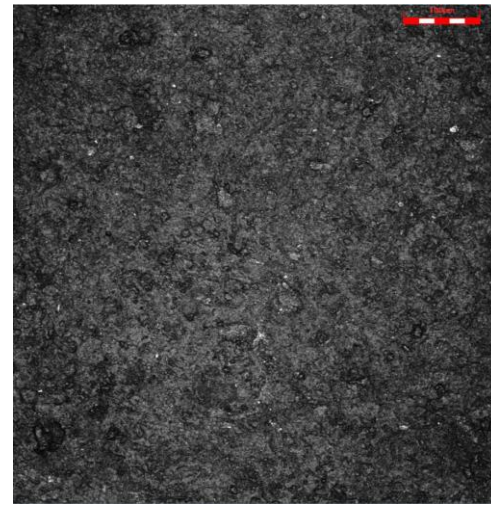
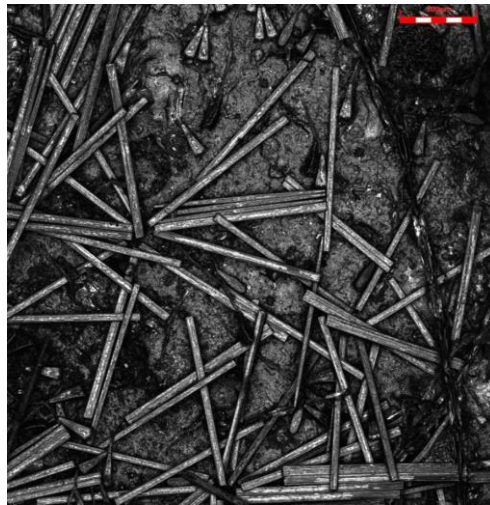
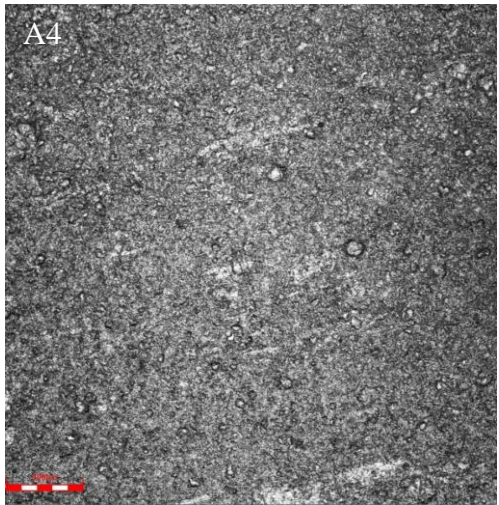
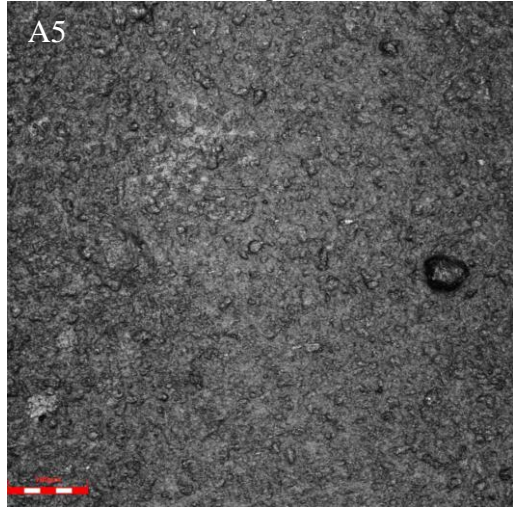
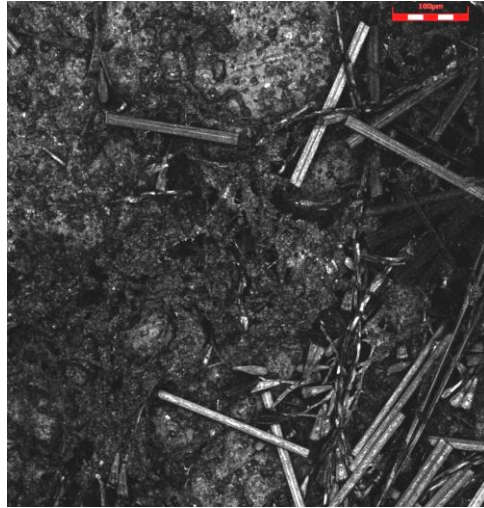


Figura 25 (Continuação): Fotografia dos materiais em diferentes processos com ampliação 200. Os locais onde é possível verificar rachaduras foi indicado pela seta vermelha (↗).

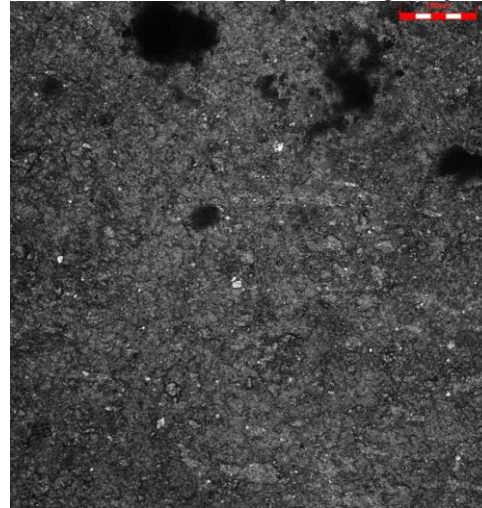
Material padrão



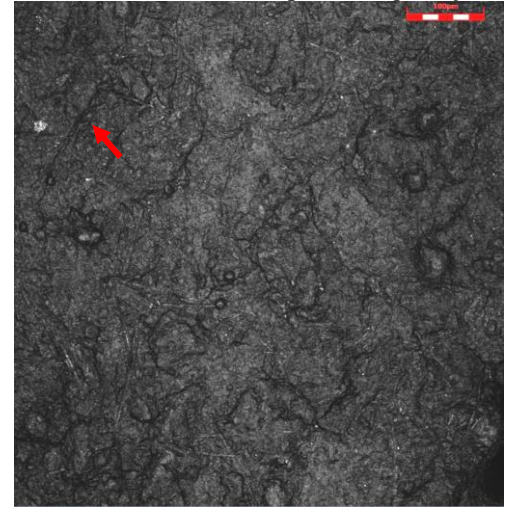
Material com biofilme



Material sem biofilme após biodegradação



Material com biofilme após biodegradação



A6

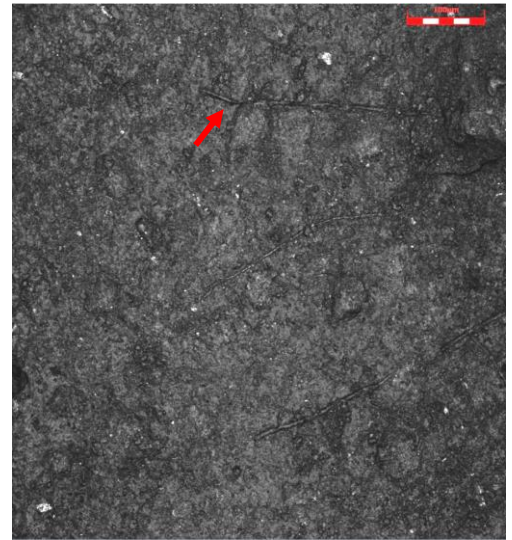
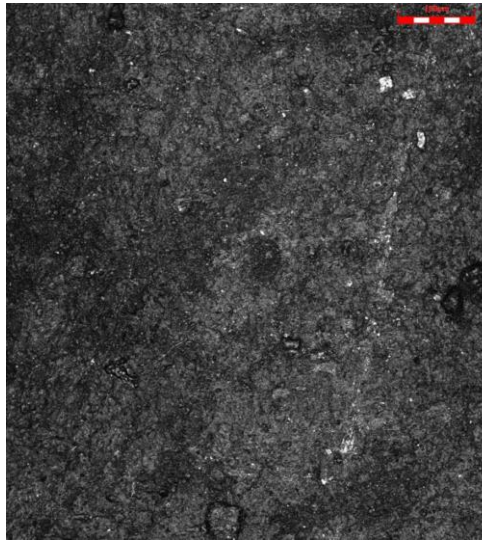
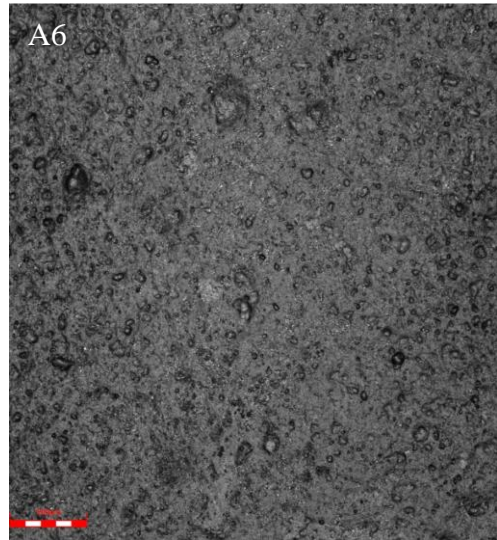
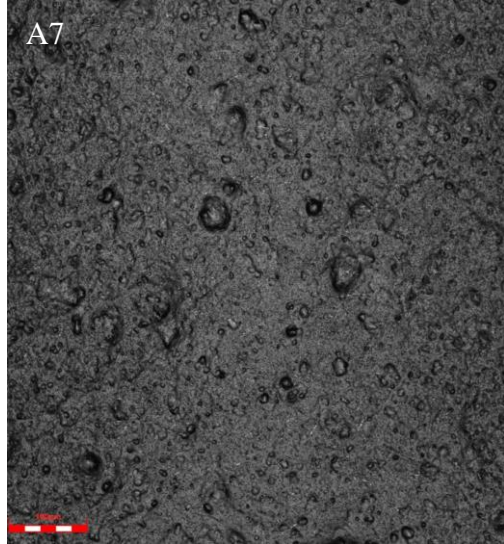


Figura 25 (Continuação): Fotografia dos materiais em diferentes processos com ampliação 200. Os locais onde é possível verificar rachaduras foi indicado pela seta vermelha (↗).

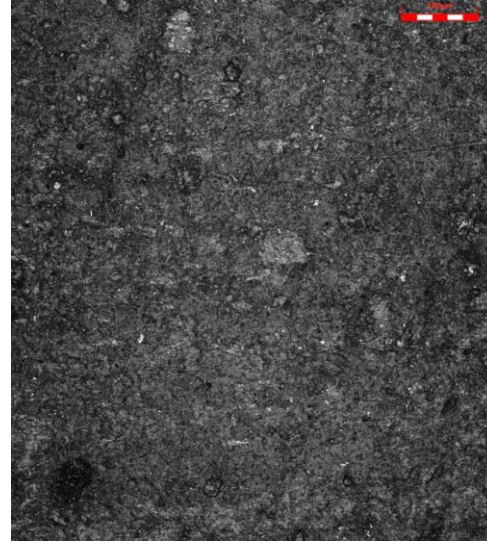
Material padrão



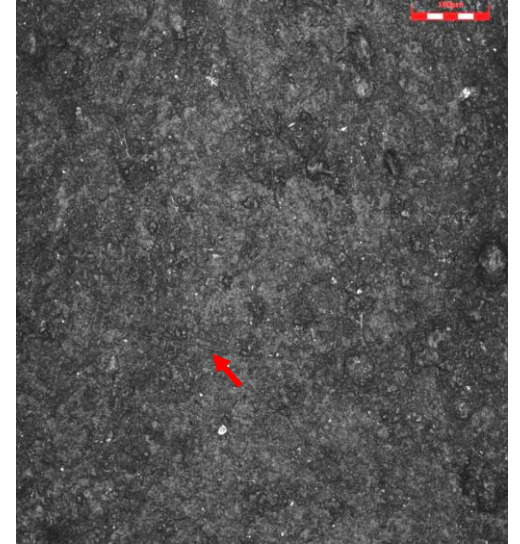
Material com biofilme



Material sem biofilme após biodegradação



Material com biofilme após biodegradação



A8

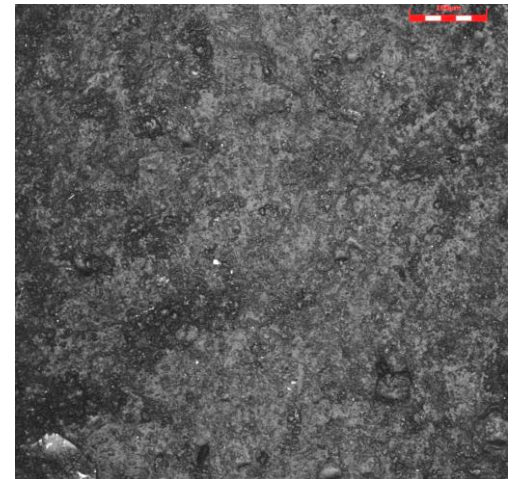
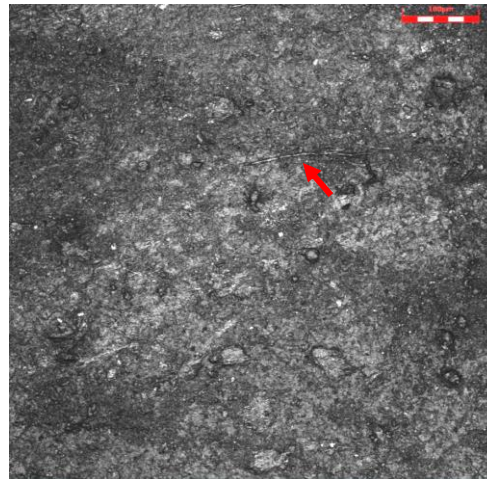
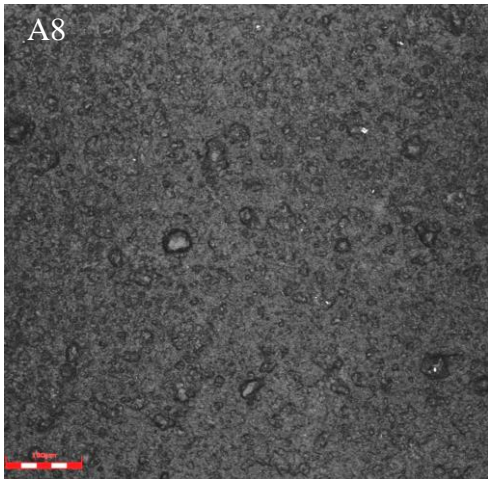
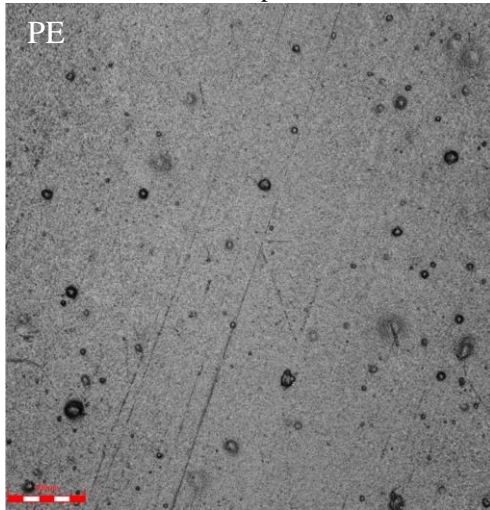


Figura 25 (Continuação): Fotografia dos materiais em diferentes processos com ampliação 200. Os locais onde é possível verificar rachaduras foi indicado pela seta vermelha (↗).

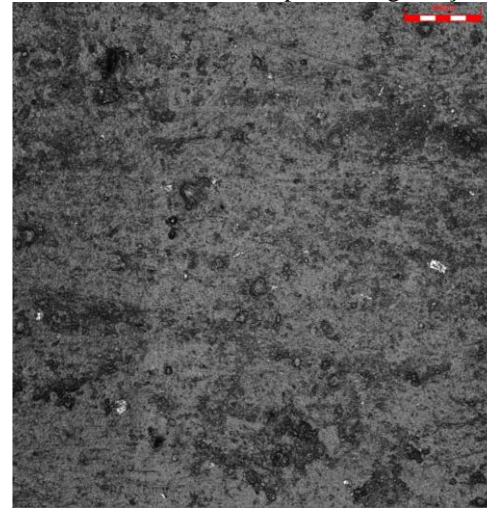
Material padrão



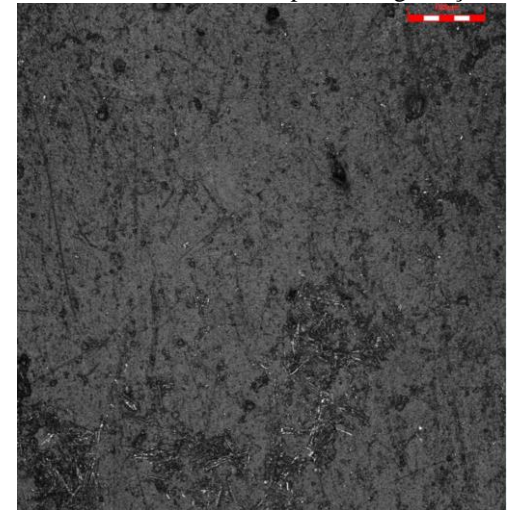
Material com biofilme



Material sem biofilme após biodegradação



Material com biofilme após biodegradação



Pela observação da Figura 25 pode-se perceber que os materiais padrões A0, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7 e A8 apresentam superfícies bastante irregulares com o aparecimento de bolhas de diversos tamanhos. Já o PE, apesar de apresentar pequenas bolhas, parece apresentar superfície mais homogênea e o vidro foi o material que apresentou a superfície mais lisa, como esperado. Como pode ser visto na Figura 23 o vidro e o polietileno, de fato, foram os materiais que apresentaram menores irregularidades.

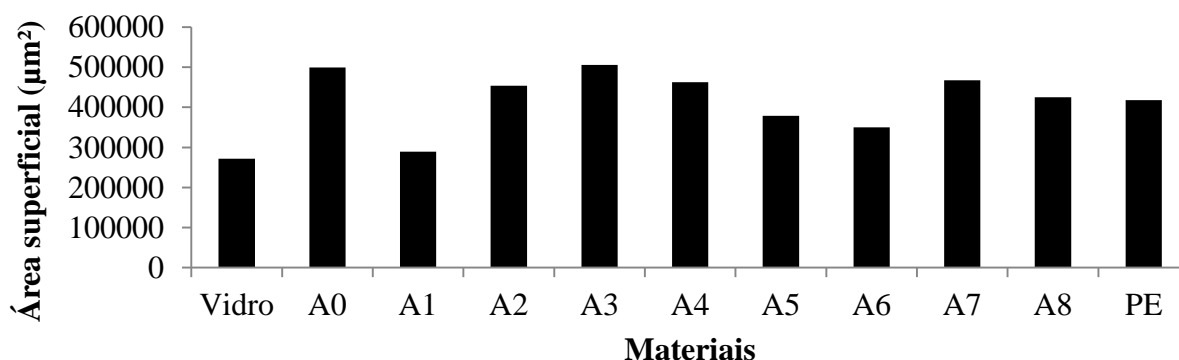
Pela visualização da superfície do material com a formação do biofilme no Lago das Garças, percebe-se que as superfícies apresentam diatomáceas, que são caracterizadas pelas figuras bem definidas com formatos de cilindros alongados, que parecem formar camadas. No entanto, as quantidades dessas formas variam entre os materiais, de modo que os materiais vidro, A4, A5, A6, A7 e PE apresentaram os bastões em menores quantidades.

De modo geral, a superfície dos materiais após o processo de biodegradação apresentou pouca alteração em relação à superfície do material padrão. Entretanto, comparando a superfície do material padrão com a superfície dos materiais que tiveram a formação do biofilme e, posteriormente passaram pelo processo de biodegradação, nota-se que estes apresentaram rachaduras e ranhuras em suas superfícies, o que indicam que a superfície do material foi comprometida evidenciando, assim, que o processo de biodegradação ocorreu em determinado grau.

5.4.3. Área superficial

A Figura 26 apresenta os resultados da área superficial dos materiais.

Figura 26: Área superficial (μm^2) dos diferentes materiais suportes.



A área superficial dos materiais variou entre 271.336,9 μm^2 e 505.627,6 μm^2 , sendo que os materiais que apresentam maiores áreas superficiais foram o A3 e o A0. Já os materiais que obtiveram menores valores de área superficial foram o vidro e o A1. Como os valores da área superficial foram obtidos a partir de apenas uma medida, não foi possível realizar a análise de variância.

A área superficial é uma característica importante para o processo de biodegradação e também na formação do biofilme, pois quanto maior esse valor maior será a área de contato disponível para a fixação dos microrganismos na superfície do material, facilitando, assim, o processo de biodegradação e formação do biofilme.

5.5. Massa seca

A Figura 27 apresenta os resultados de massa seca, MS, (g) acumulada no biofilme formado sobre os diferentes materiais ao longo do período de estudo. Vale ressaltar que a MS é composta pelo material particulado orgânico e inorgânico.

Figura 27: Massa seca, MS, (g) acumulada do biofilme formado nos diferentes materiais suportes ao longo do período do estudo.

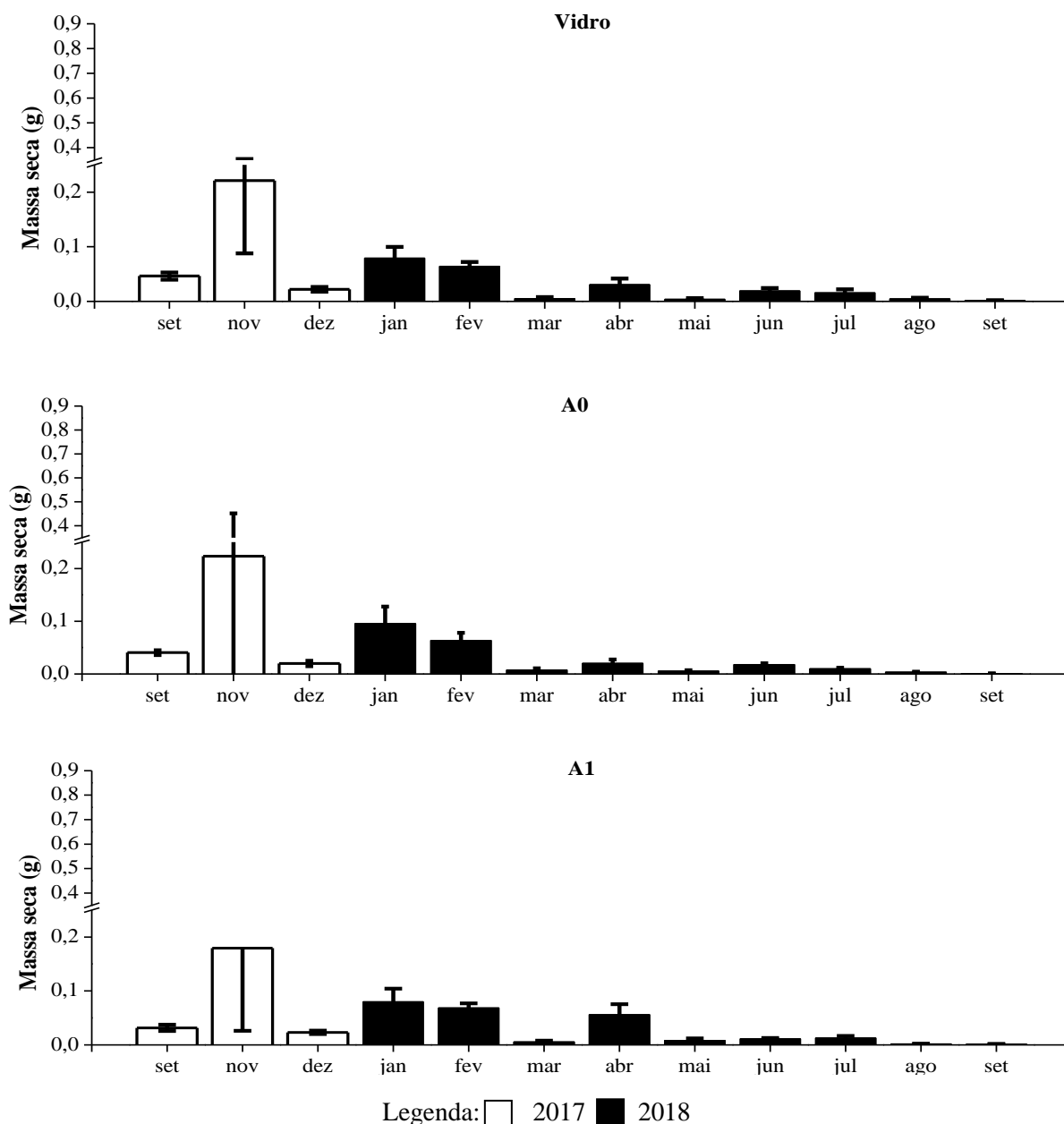


Figura 27 (continuação): Massa seca (g) acumulada do biofilme formado nos diferentes materiais suportes ao longo do período do estudo.

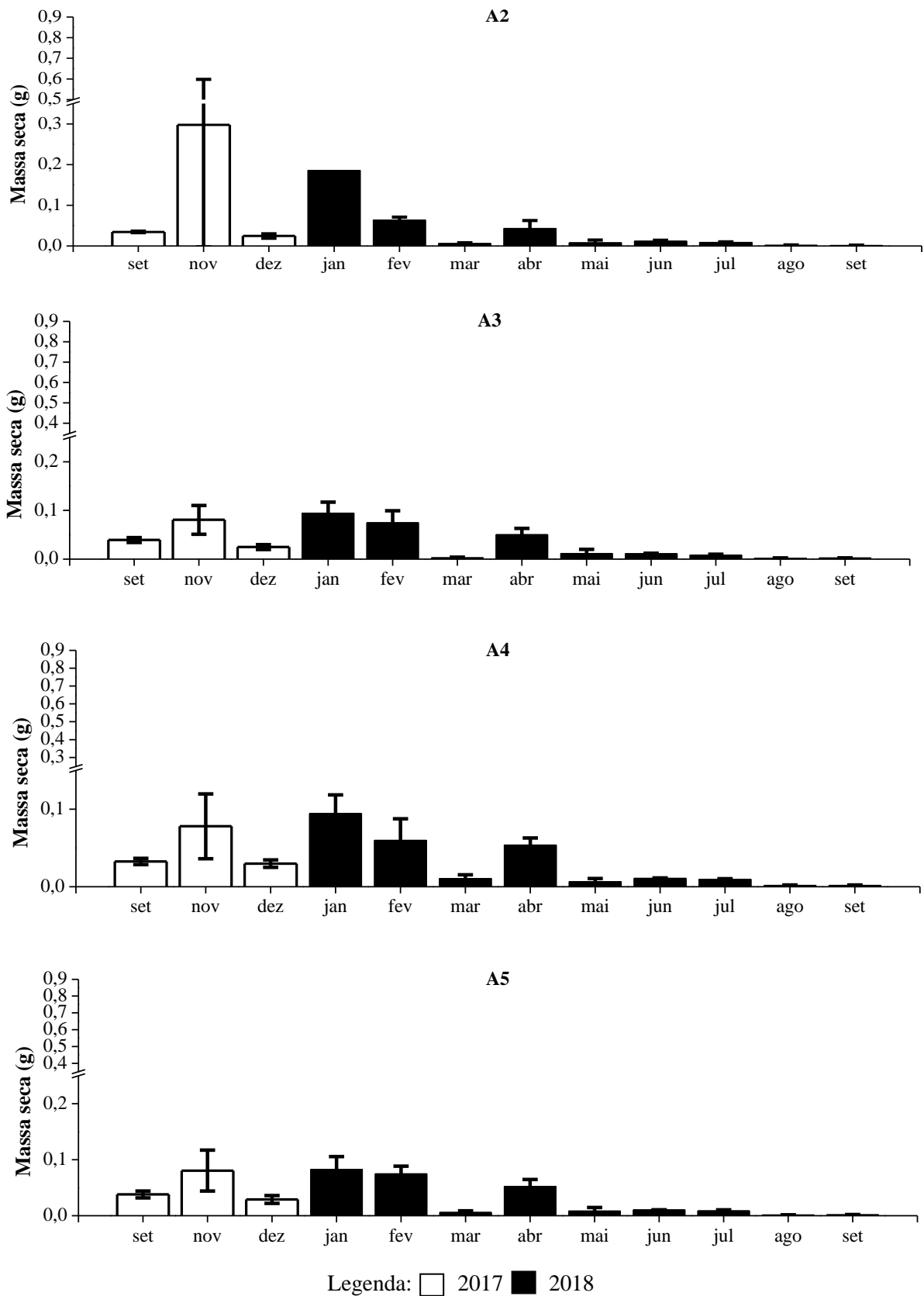
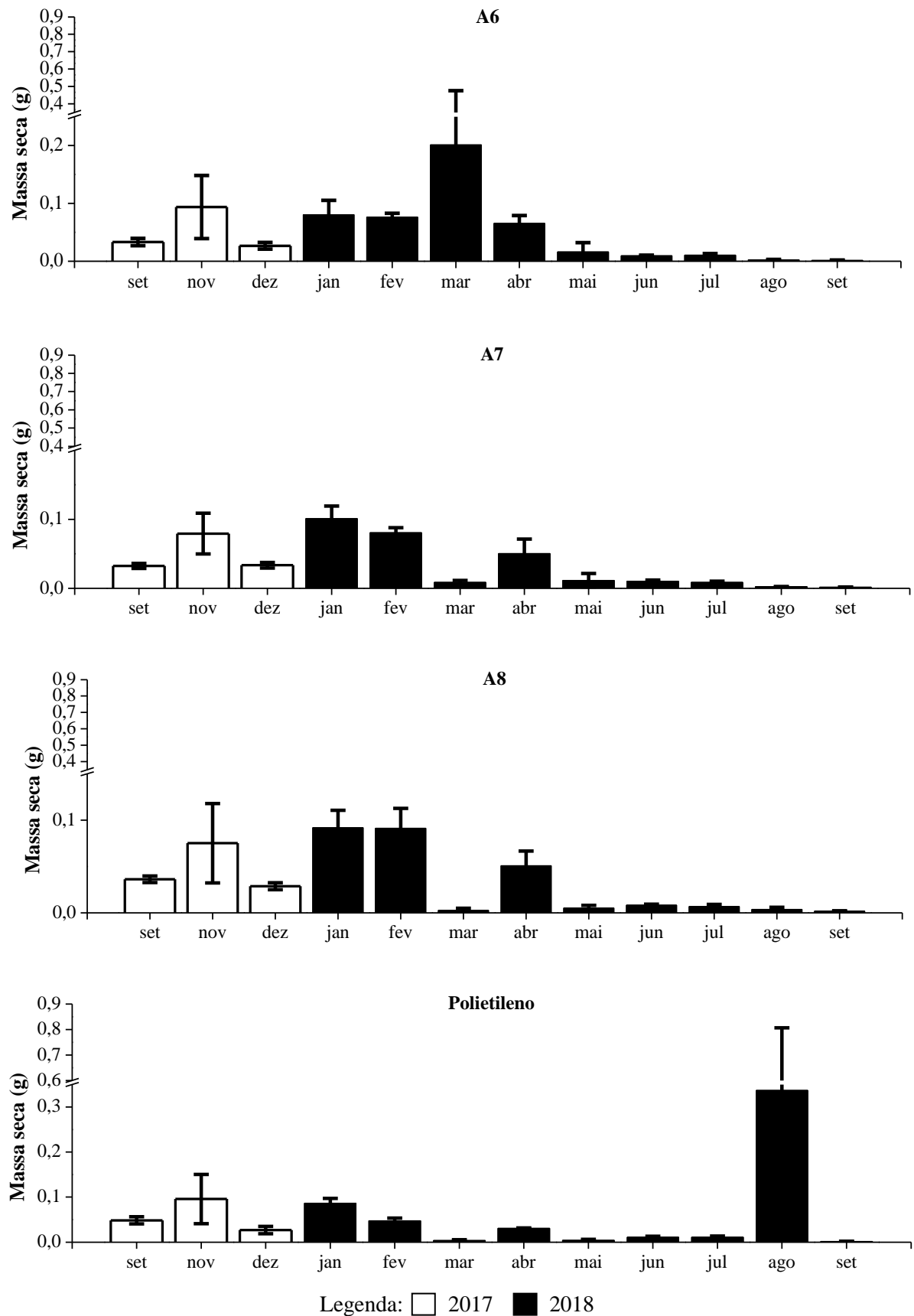


Figura 27 (continuação): Massa seca (g) acumulada do biofilme formado nos diferentes materiais suportes ao longo do período do estudo.



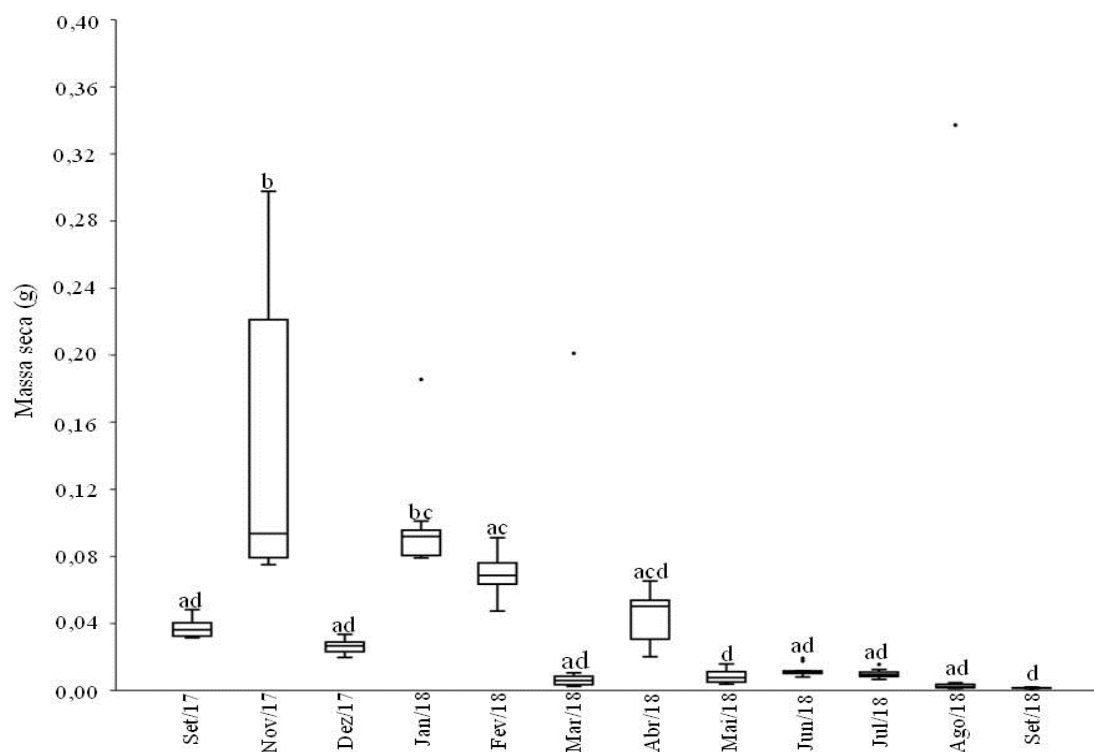
Os valores de MS variaram de $0,00064 \pm 0,0004$ g a $0,34 \pm 0,47$ g. Os maiores valores de MS, para quase todos os materiais, foram obtidos nos meses de nov/17; jan/18 e fev/18, enquanto nos meses de ago/18 e set/18 foram obtidos os menores valores de MS. Com exceção do material A6, para o qual os maiores acúmulos de MS foram em nov/17, jan/18 e mar/18, bem como para o polietileno, para o qual os menores acúmulos de massa foram obtidos em mai/18 e set/18.

Nos meses de nov/17, jan/18 e fev/18, a transparência estavam altas, bem como, a temperatura e irradiação solar, o que favoreceu a maior formação de biomassa. Já o mês de jul/18 apresentou baixos valores de temperatura e irradiação solar, o que ocasionou valores baixos de massas em ago/18. No mês de set/18 os valores baixos de MS podem ser explicados pela baixa transparência no mês de sua colonização, ago/18 e também pelo alto índice pluviométrico no mês de set/18.

Mediante a observação da Figura 27, parece não haver distinção na massa seca do biofilme formada sobre os diferentes materiais, mas sim devido às variações climáticas. Como pode ser comprovada pelo teste de variância ANOVA *two-way* com nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), que indicou que não houve diferença significativa entre o acúmulo de massa sobre os diferentes materiais ($p = 0,8796$), no entanto, houve diferença entre os meses ($p = 0,0000231$).

Assim, a análise ANOVA *one-way* seguida do Teste de Tukey indicou quais são os meses que apresentaram diferença significativa. O *p valor* encontrado foi de $4,54 \cdot 10^{-13}$. A Figura 28 ilustra a variação da MS ao longo dos meses de estudo com indicação do teste de Tukey.

Figura 28: *Boxplot* da massa seca, MS (g) obtida ao longo dos meses para o biofilme formado sobre os diferentes materiais suportes com ANOVA *one-way* ($p < 0,05$) e teste de Tukey. Diferentes letras sobre os valores indicam os grupos estatisticamente diferentes entre si.



Pela observação da Figura 28 se verifica que existiram dois grupos que são iguais: set/17, dez/17, mar/18, jun/18, jul/18 e ago/18 e os meses de mai/18 e set/18. Os meses que obtiveram os maiores valores de MS (nov/17, jan/18, fev/18 e abr/18) não são iguais, apenas similares.

5.6. Composição química do Biofilme

5.6.1. Carbono Total

Os teores de carbono (CT) do biofilme variaram entre $5,07 \pm 2,40\%$ a $53,85 \pm 2,23\%$ ao longo do período de estudo (Figura 29). Os maiores valores de CT para quase todos os biofilmes formados sobre os diferentes materiais foram obtidos em mar/18, com exceção do biofilme formado sobre o A8 em que o mês com maior CT foi o de dez/17, já os meses que apresentaram menor valor de CT foram: set/18, jun/18 e ago/18.

Com relação ao desempenho do material observa-se que os materiais A1 ($53,45 \pm 2,05\%$) e A6 ($53,85 \pm 2,23\%$) foram os que apresentaram os biofilmes com os maiores valores de CT e o biofilme formado sobre o material que apresentou a menor concentração de CT foi o PE ($5,07 \pm 2,40\%$).

Figura 29: Teor de Carbono total (%) no biofilme formado sobre os diferentes materiais suportes ao longo do período de estudo.

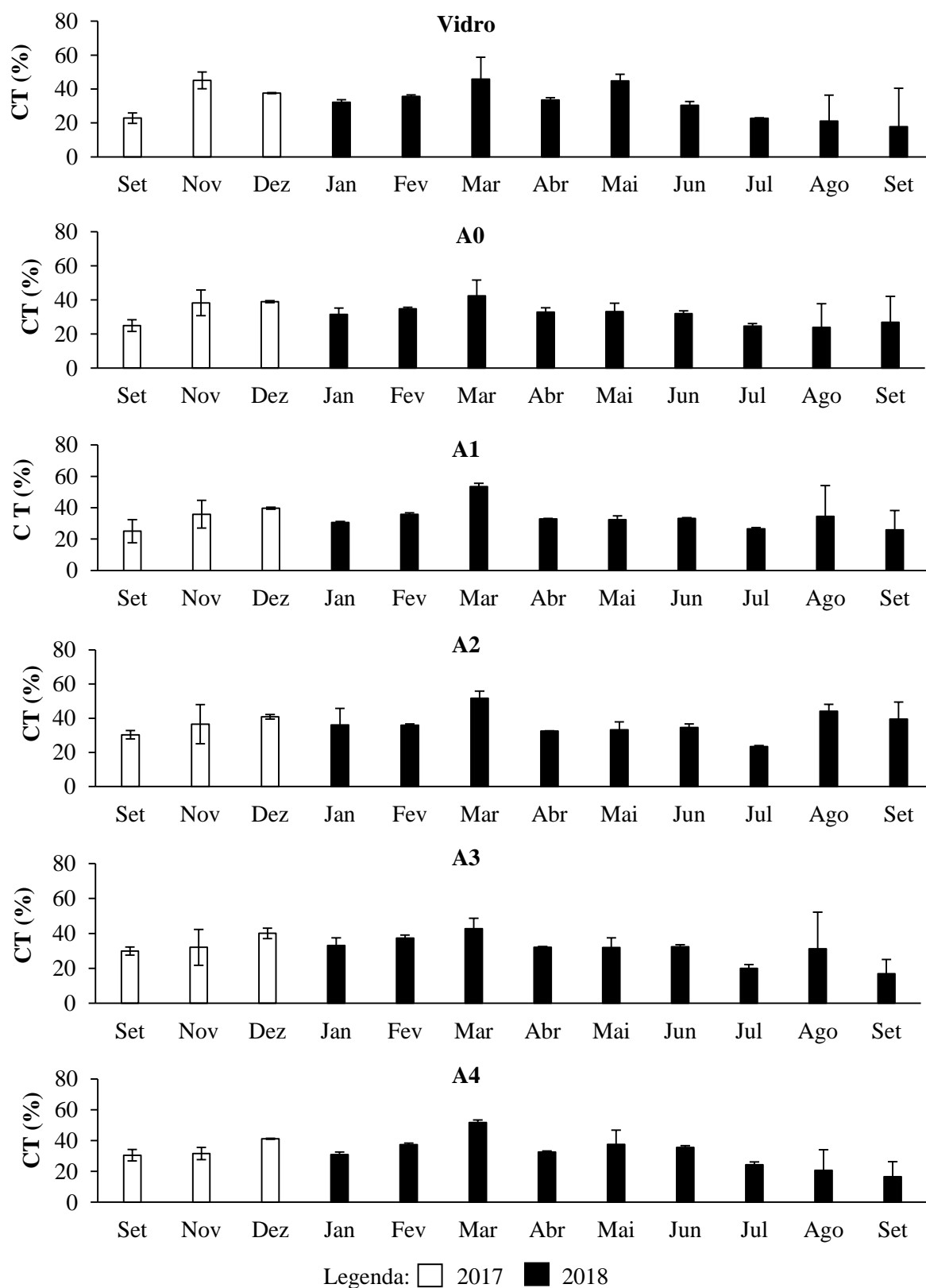
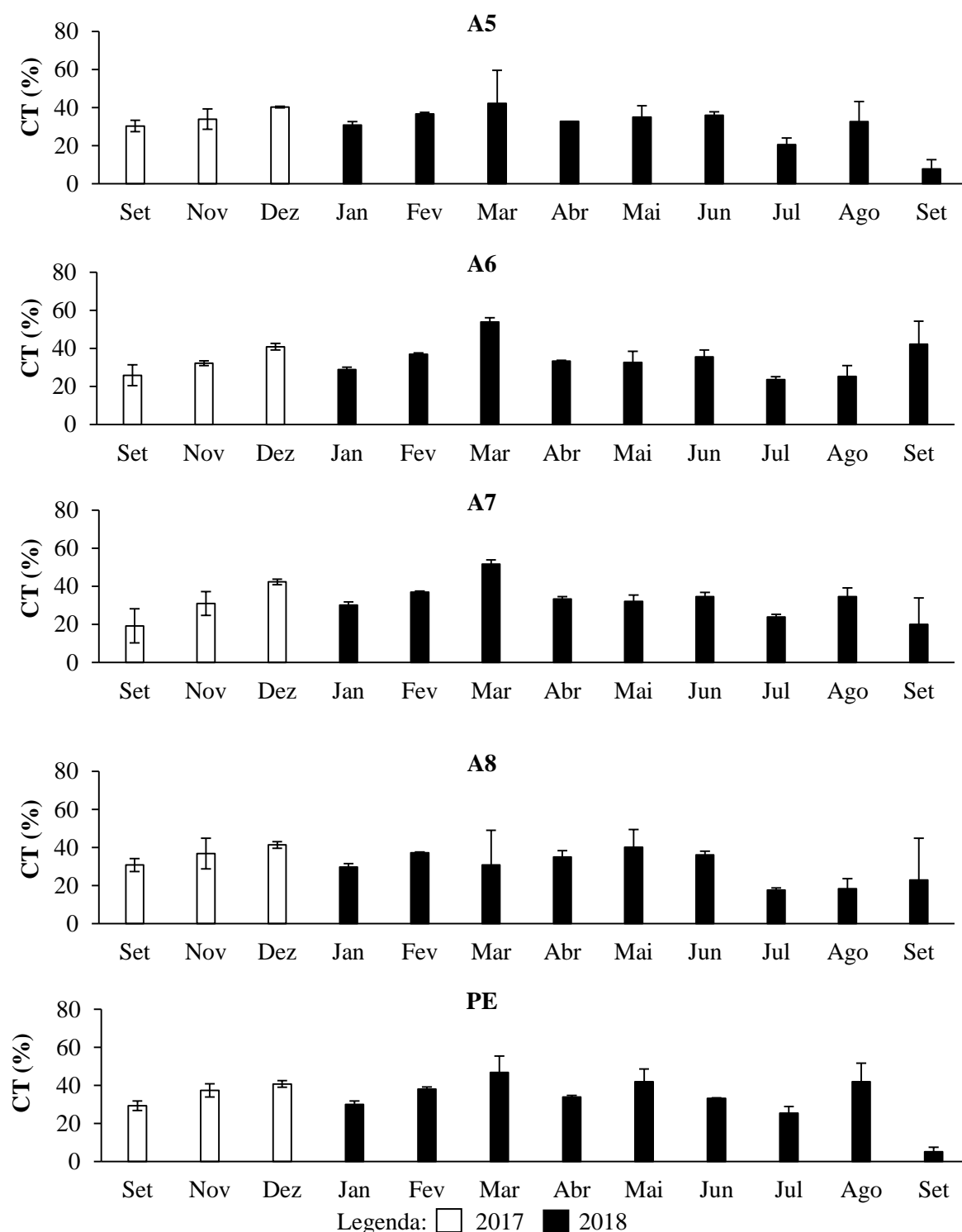
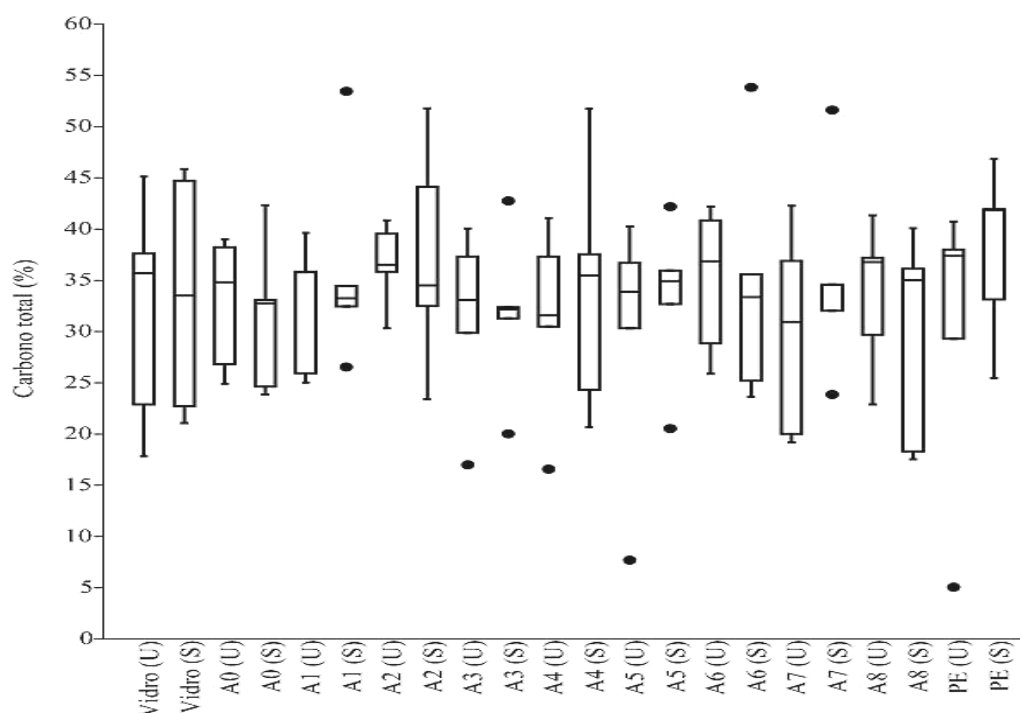


Figura29 (continuação): Teor de Carbono total (%) no biofilme formado sobre os diferentes materiais suportes ao longo do período de estudo.



A Figura 30 ilustra o *boxplot* do carbono total do biofilme formado sobre os diferentes materiais nos períodos secos e úmidos.

Figura 30: *Boxplot* do CT (%) formado sobre os diferentes materiais em duas épocas distintas: úmido (U) e seco (S).



Com o intuito de verificar se houve diferença significativa entre os materiais e os meses foi realizado o teste de variância ANOVA *two-way* com nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$). O resultado do *p valor* da análise para os diferentes materiais foi igual a 0,8946 e para os diferentes meses foi de 0,2624. Dessa forma, o teste indicou que não houve diferença significativa nem entre os materiais e nem entre os meses de estudo.

O carbono total (CT) é a mensuração do carbono orgânico, que expressa a massa dos organismos e detritos orgânicos. Já o carbono inorgânico (CI) representa os minerais constituintes do protoplasma dos organismos biofilmes e os detritos inorgânicos, sendo que o carbono orgânico apresenta a maior contribuição para o carbono total do biofilme (SCHWARZBOLD, 1990). Desta forma, a quantificação do carbono total no biofilme é uma forma de mensurar a biomassa do biofilme (PERKINS & KAPLAN, 1978; STELZER & LAMBERTI, 2002; MARTINS & FERNANDES, 2011).

Portanto, no mês de mar/18 foi onde se obteve maior acúmulo de biomassa, devido às condições abióticas e bióticas apresentadas anteriormente, que possibilitou maior assimilação de carbono.

As amostras referentes aos dados do mês de mar/18 foram instaladas no lago no final do mês de fev/18, por conseguinte, as variáveis deste mês e mar/18 influenciaram os resultados obtidos. Quando analisamos as variáveis climáticas constata-se que os meses de fev/18 e mar/18 apresentaram altas temperaturas, no entanto, o mês de mar/18 foi um dos meses que apresentou maior índice pluviométrico dentro do período de estudo. Com relação às variáveis limnológicas os meses de fev/18 e mar/18 apresentam concentrações altas de fósforo total ($131 \mu\text{g L}^{-1}$ e $137 \mu\text{g L}^{-1}$) e as maiores transparência (0,61 m e 0,56 m).

Já em relação aos meses de ago/18 e set/18, as temperaturas tanto do ar quanto da água foram mais baixas quando comparadas às obtidas nos meses de fev/18 e mar/18. Adicionalmente, o mês de set/18 foi um dos meses com as maiores precipitações Além disso, observando as variáveis limnológicas, em jul/18 houve baixa concentração de PT ($88,1 \mu\text{g L}^{-1}$) e em ago/18 a transparência foi baixa (0,35 m).

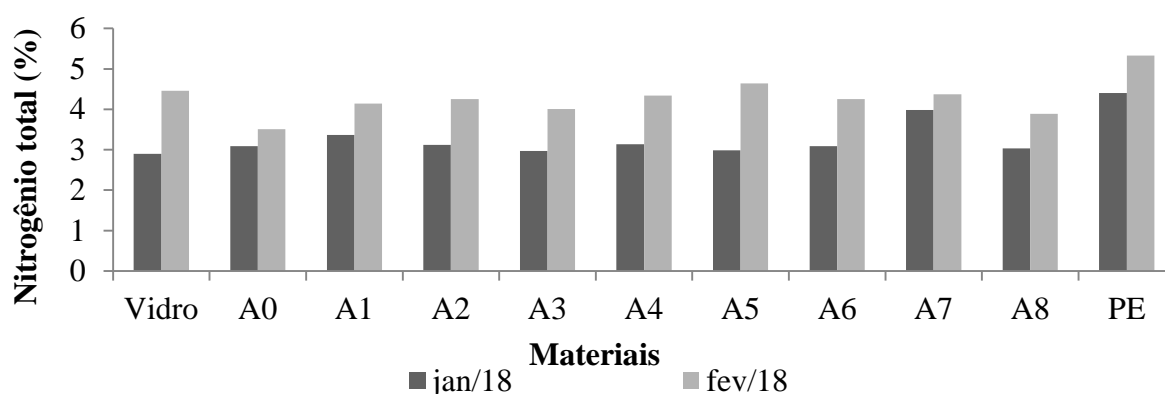
Stelzer & Lamberti (2002) avaliaram a relação entre a composição e o desenvolvimento do biofilme na presença de um consumidor primário (*Elimia livescens*). Para isso, criaram-se quatro cenários com ambientes ricos apenas em nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) ($340 \mu\text{g L}^{-1}$); apenas em fósforo reativo solúvel (PRS) ($65 \mu\text{g L}^{-1}$); em NID e PRS ($340 \mu\text{g L}^{-1}$ e $65 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente); e sem enriquecimento ($25 \mu\text{g L}^{-1}$ NID) e todos esses cenários com alta e baixa presença de caramujos. O experimento foi realizado em um dos braços do Rio Maple, Michigan, EUA. O rio apresenta concentração de PT de $9 \mu\text{g L}^{-1}$ e pH 7,8. Para avaliar a quantificação do biofilme mensurou-se o CT, que apresentou valor médio de 8,4%, valor esse acima do menor valor obtido no presente estudo (5,1%), mas muito inferior ao maior valor obtido (53,9%).

Outro estudo que também avaliou o carbono total no biofilme foi o de Martins & Fernandes (2011), em que foi avaliada a influência das variáveis ambientais na biomassa e na composição elementar do biofilme em diferentes gradientes fluviais. O valor médio de carbono total que se encontrou foi de 10,8% para o primeiro ponto de coleta e 11,7% para a segunda estação. Os valores médios de nitrogênio e fósforo totais mensurados na estação 1 foram de $1054,8 \mu\text{g L}^{-1}$ e $13,2 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente e para estação 2 foi de $681,3 \mu\text{g L}^{-1}$ e $26,4 \mu\text{g L}^{-1}$. Assim, como no estudo anterior, os valores encontrados para o CT foram superiores ao menor valor obtido no presente estudo. No entanto, os valores estão na mesma ordem de grandeza.

5.6.2. Nitrogênio Total

Devido a problemas com o analisador elementar não foi possível realizar as análises de nitrogênio total (NT) em todas as amostras. Assim, foram selecionadas as amostras dos meses de jan/18 e fev/18 pelo fato de terem sido os meses com as maiores massas secas de biofilme. A Figura 31 ilustra os resultados dos teores de NT do biofilme formado sobre os diferentes materiais.

Figura 31: Teores de nitrogênio total (%) no biofilme formado sobre os diferentes materiais para os meses de jan/18 e fev/18.



Os maiores valores de NT foram obtidos no mês de fev/18, independentemente do material suporte. O biofilme formado sobre o polietileno foi o que apresentou os maiores valores de NT (4,4% para jan/18 e 5,3% para fev/18). Já os que obtiveram menores teores de NT foram os biofilmes formados sobre o vidro (2,9% no mês de jan/18) e sobre o A0 (3,5% no mês de fev/18).

Com relação às variáveis limnológicas, os meses de dez/17, jan/18 e fev/18 tiveram condições parecidas de PT e transparência. Os valores de PT foram altos para os três meses, sendo que o mês de dez/17 ($97 \mu\text{g L}^{-1}$) foi o que apresentou o menor valor seguido do mês de jan/18 ($118 \mu\text{g L}^{-1}$) e fev/18 ($131 \mu\text{g L}^{-1}$). Já os valores de transparência foram próximos 0,53 m (dez/17), 0,61 m (fev/18) e 0,60 m (jan/18). Diferentemente dos outros parâmetros, os valores de NT foram diferentes entre os meses: em dez/17 o valor de NT foi de $833,0 \mu\text{g L}^{-1}$, já para o mês de jan/18 o valor foi de $1355,7 \mu\text{g L}^{-1}$ e em fev/18 obteve-se $1286,1 \mu\text{g L}^{-1}$ de NT.

O estudo realizado por Ferragut & Bicudo (2009) avaliou a influência do efeito de diferentes concentrações de fósforo na comunidade do biofilme. Para isso foram instalados no Lago do IAG, próximo ao Lago das Garças, substratos difusores de nutrientes com três

diferentes tratamentos, um controle e dois enriquecidos com fósforo. Os resultados de teor de NT obtidos foram de 3,4% para o tratamento controle, 3,4% para o tratamento que apresentava $15 \mu\text{g L}^{-1}$ de PT e 3,1%; para o tratamento que possuía $68 \mu\text{g L}^{-1}$ de PT. Apesar das condições contornos serem diferentes, uma vez que as concentrações de nutrientes do presente estudo são superiores ao estudo de Ferragut & Bicudo (2009) os valores de NT são próximos aos valores obtidos para os biofilmes formados sobre os materiais que tiveram as menores concentrações de nitrogênio total.

5.6.3. Fósforo Total

A Figura 32 apresenta a variação das concentrações de fósforo total (PT) por massa seca (mg g^{-1}) do biofilme formado sobre os diferentes materiais suportes ao longo do período de estudo. As concentração de PT variam de 0 mg g^{-1} e $103,7 \text{ mg g}^{-1}$ com a média $54,1 \pm 27,6 \text{ mg g}^{-1}$. Os menores valores foram registrados em set/18 (Vidro, A0, A1 e PE) e os maiores valores foram obtidos em dez/17 (vidro e A0), ago/18 (A1, A2, A3, A4, A6 e A7), mar/18 (A8 e PE) e fev/18 (A5).

Figura 32: Concentrações de fósforo total por massa seca (mg g^{-1}) do biofilme formado sobre os diferentes materiais ao longo do período de estudo

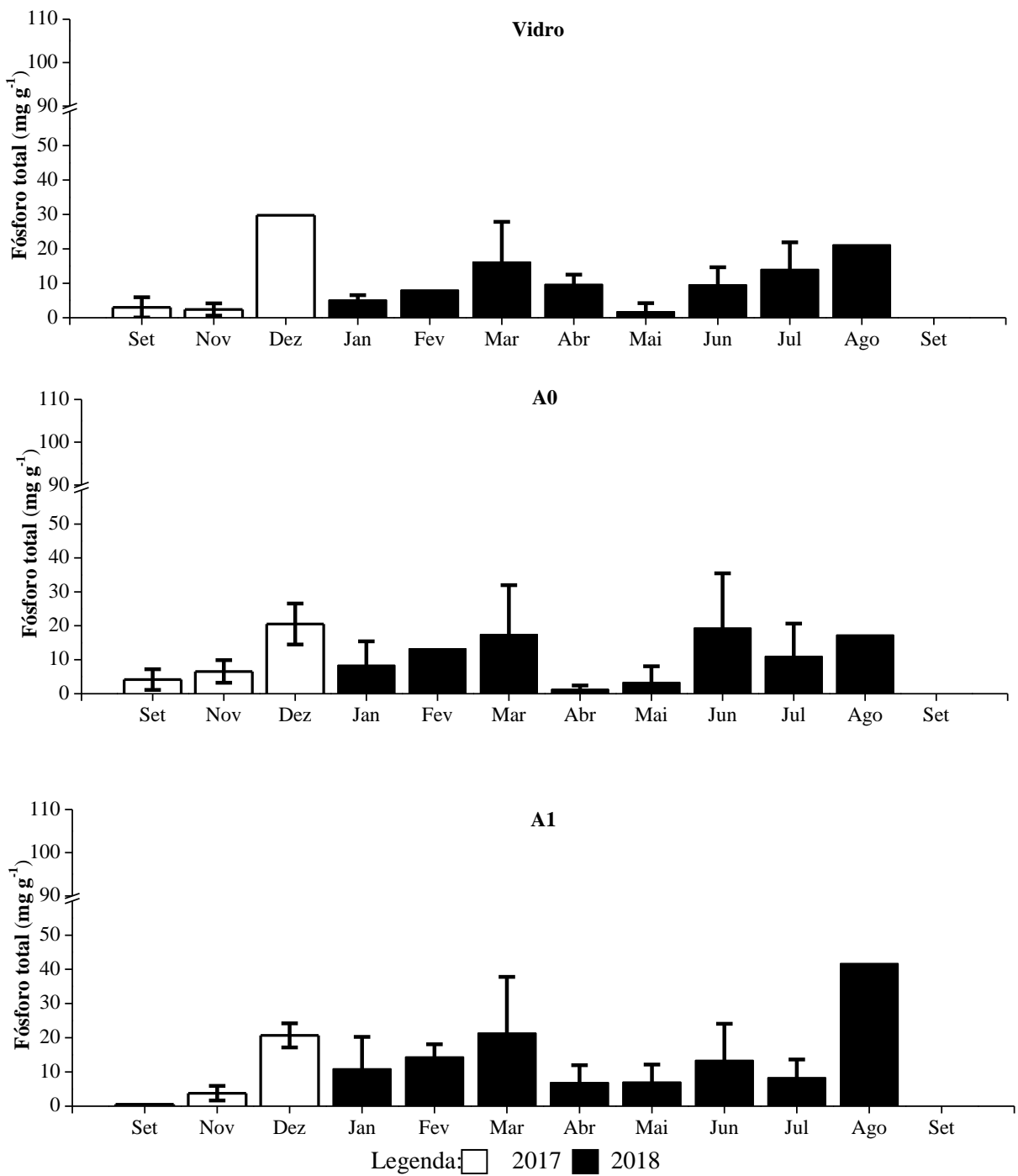


Figura 32 (continuação): Concentrações de fósforo total por massa seca (mg g^{-1}) do biofilme formado sobre os diferentes materiais ao longo do período de estudo.

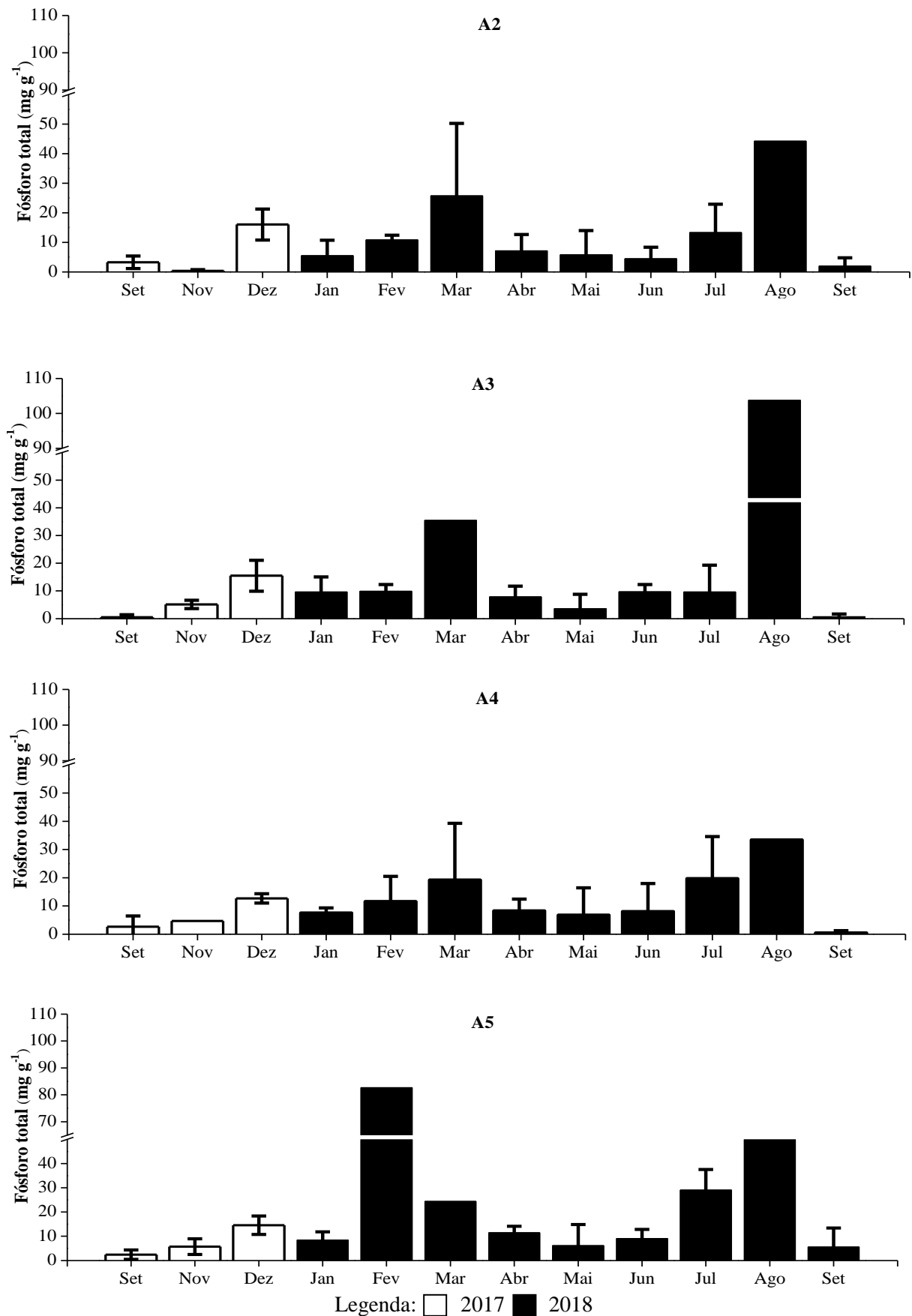
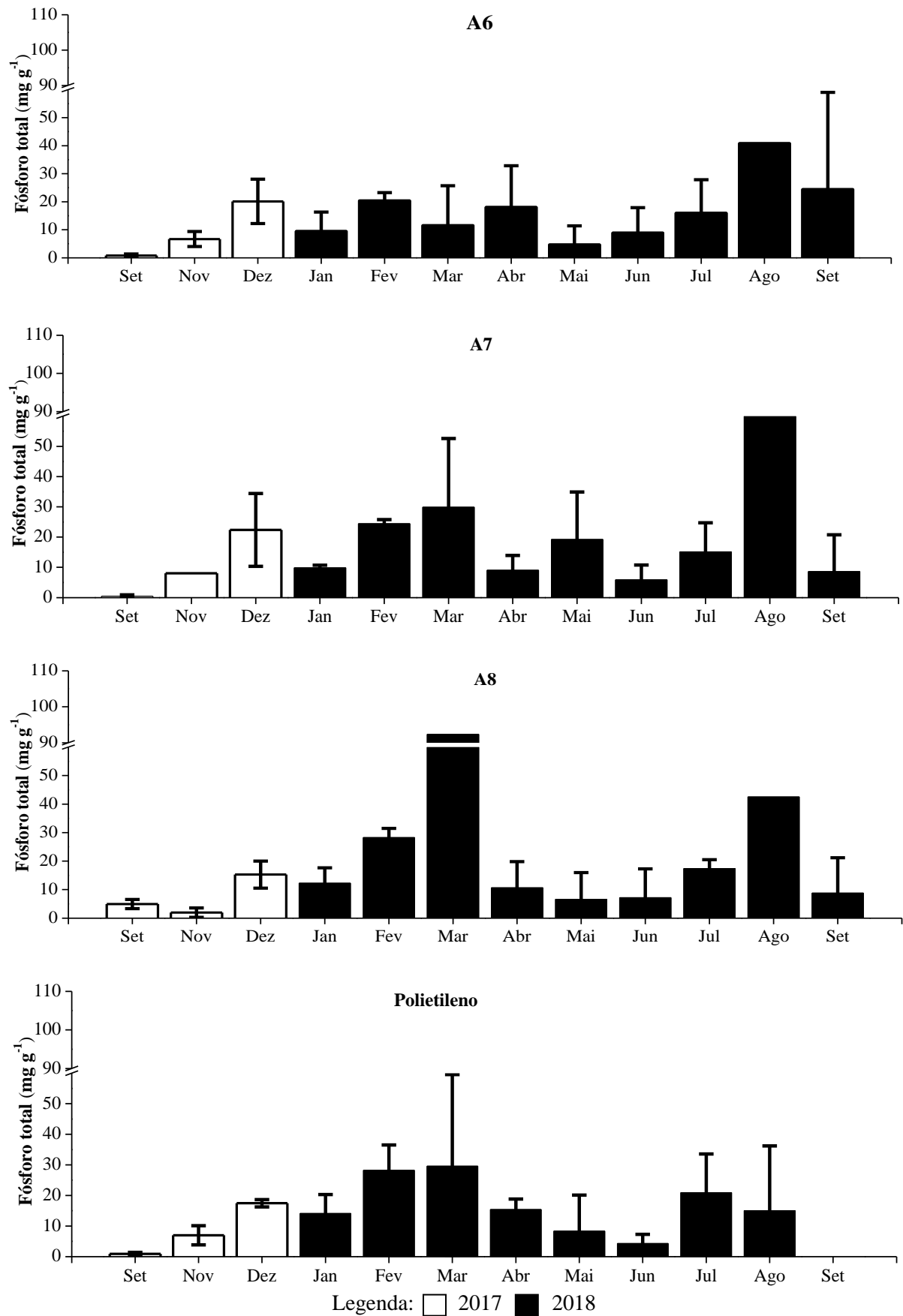


Figura 32 (continuação): Concentrações de fósforo total por massa seca (mg g^{-1}) do biofilme formado sobre os diferentes materiais ao longo do período de estudo.



A Figura 33 apresenta as concentrações de fósforo total por área ao longo do período de estudo para os biofilmes formados sobre os materiais suportes. As concentrações de fósforo total variam de 0 mg m⁻² e 2640,8 mg m⁻², com média de 506,4 ± 685,1 mg m⁻². Os menores valores foram registrados em set/18 (Vidro, A0, A1) e os maiores valores foram registrados em nov/17 (A0), dez/17 (vidro), jan/18 (A3), fev/18 (A1, A2, A5, A6, A7, A8 e PE) e abr/18 (A4).

Figura 33: Concentrações de fósforo total por área (mg m⁻²) ao longo do período de estudo para os biofilmes formados sobre os diferentes materiais suportes

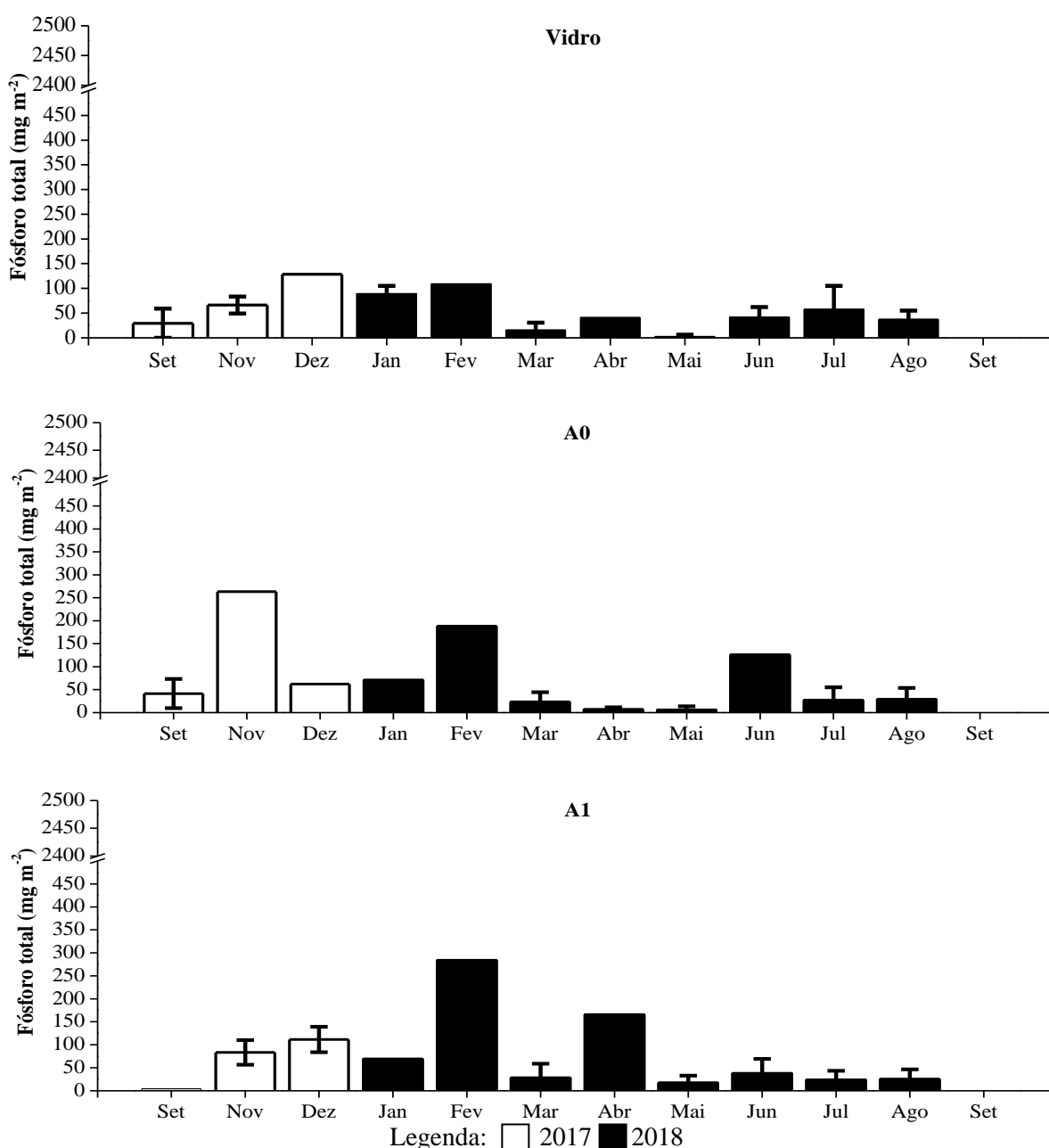


Figura 33 (continuação): Concentrações de fósforo total por área (mg m^{-2}) ao longo do período de estudo para os biofilmes formados sobre os diferentes materiais suportes.

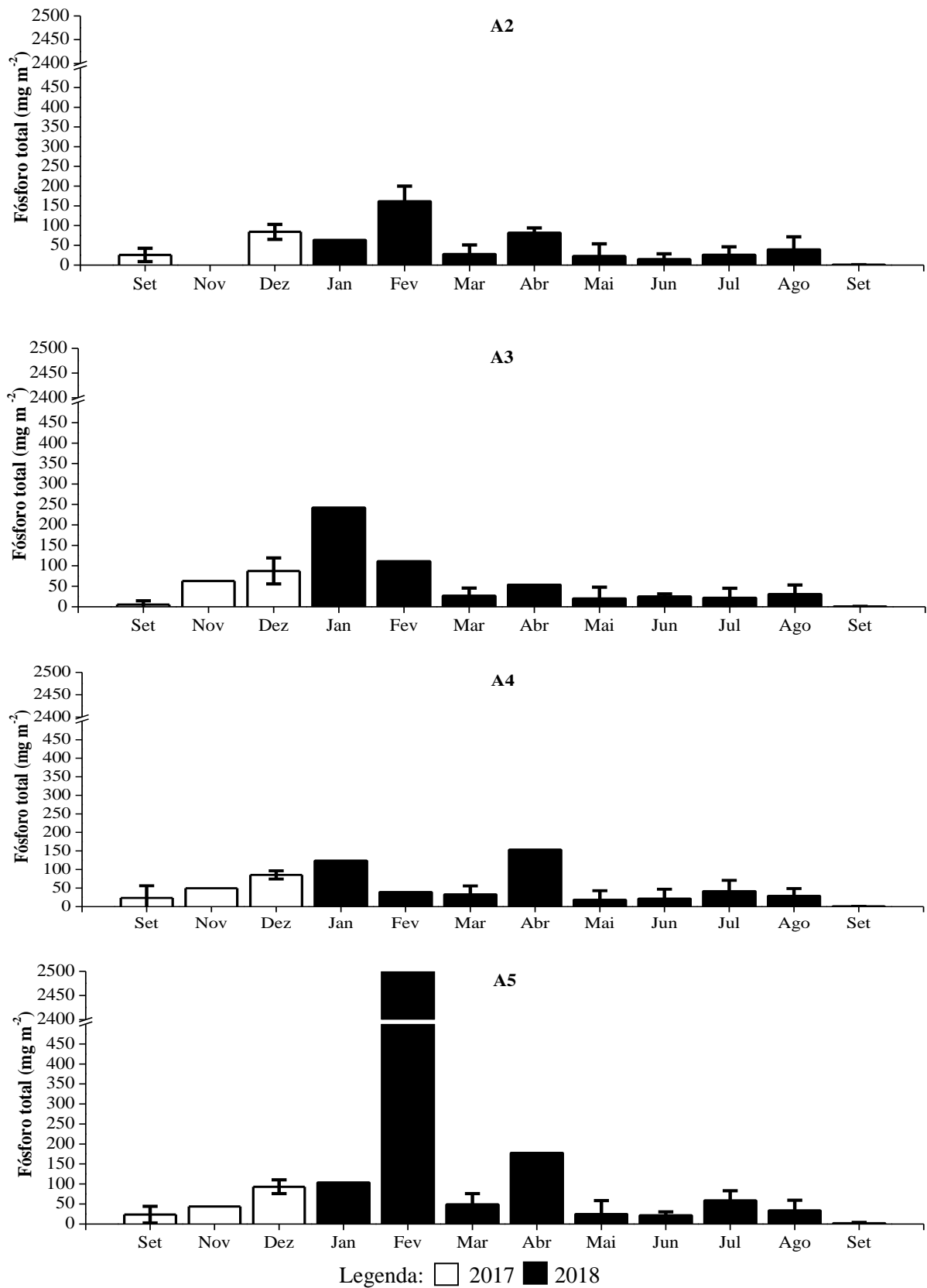
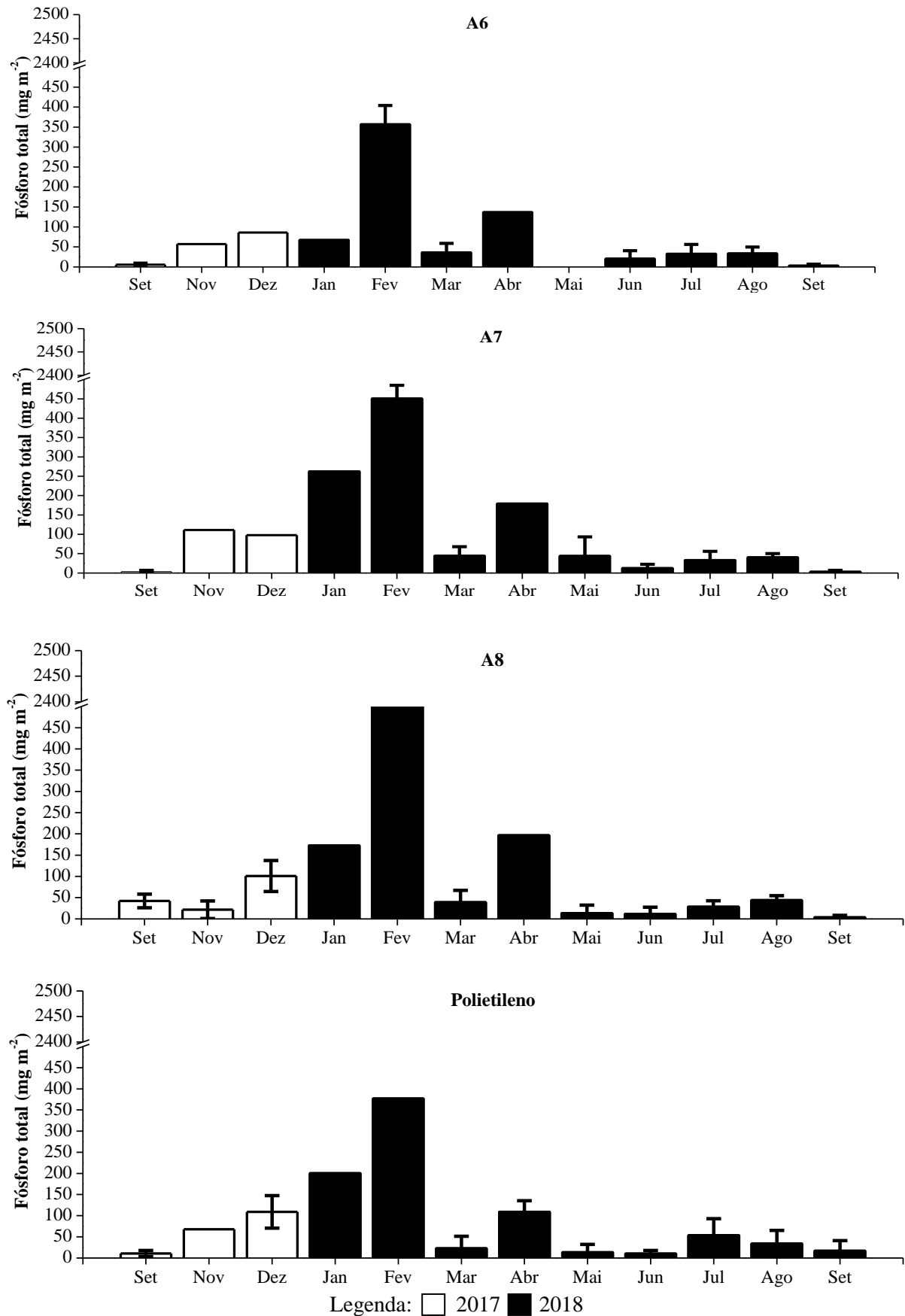


Figura 33 (continuação): Concentrações de fósforo total por área (mg m^{-2}) ao longo do período de estudo para os biofilmes formados sobre os diferentes materiais suportes.



O desenvolvimento do biofilme e, por conseguinte, a acumulação de fósforo, depende de alguns fatores ambientais, como a luminosidade. De fato, Oliveira, Ferragut & Bicudo (2010), ao estudarem a relação entre os fatores ambientais e o desenvolvimento do biofilme em ambiente hipereutrofizado (Lago das Garças), observaram que para tal ambiente tropical degradado o regime de luz é um fator que deve ser levado em consideração, por conta dos eventos de floração de cianobactérias. Além disso, a temperatura é outro parâmetro relevante, pois está relacionado com a atividade metabólica dos seres que compõem o biofilme (DODDS, 2003). Outro fator importante é a disponibilidade de nutrientes, uma vez que a biomassa do biofilme é influenciada pela captação de nutrientes, principalmente, do fósforo, por se tratar do elemento limitante (DODDS, 2003; LIBORIUSSEN & JEPPESEN, 2006; FERRAGUT & BICUDO, 2009; BORDUQUI & FERRAGUT, 2012).

Pela análise das variáveis climáticas, os meses que apresentaram maiores concentrações de fósforo foram os meses que compreendem o período úmido (setembro a fevereiro), bem como, os meses de mar/18 e ago/18.

As altas concentrações de PT no biofilme para os meses dez/17, jan/18, fev/18 e mar/18 também podem ser explicadas pelas variáveis limnológicas, pois nesses meses houve poucas variações entre os valores dos parâmetros de temperatura, transparência, PT e NT. De forma que, em linhas gerais, a temperatura da água foi alta (21,7°C - 25,8°C), assim como a transparência (0,53 m - 0,61 m) e as concentrações de PT (96,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 137 $\mu\text{g L}^{-1}$). Já as concentrações de NT (1270 $\mu\text{g L}^{-1}$) se mantiveram próximo das concentrações padrões estabelecidas pela sua classificação. Já os meses de nov/17, abr/18, jul/18 e ago/18 apesar de apresentarem baixa transparência (~0,35 m), com exceção do mês de jul/18 (0,68 m) tiveram concentrações de PT similares às dos outros meses (125 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 149,3 $\mu\text{g L}^{-1}$), o que explica a boa acumulação de fósforo nos biofilmes.

A baixíssima concentração de fósforo total no biofilme no mês de set/18 pode ser explicada pela baixa temperatura nos meses de ago/18 (18,8 °C) e set/18 (19,6 °C), baixa transparência no mês de ago/18 (0,35 m) e a menor concentração de fósforo no mês de set/18 (112,74 $\mu\text{g L}^{-1}$).

5.6.4. Taxa de acumulação de fósforo

A Figura 34 apresenta as taxas de acumulação de fósforo ao longo do período de estudo para os biofilmes formados sobre os diferentes materiais suportes.

Figura 34: Taxa de acumulação de fósforo, TAP ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) ao longo do período de estudo para os biofilmes formados sobre os diferentes materiais suportes.

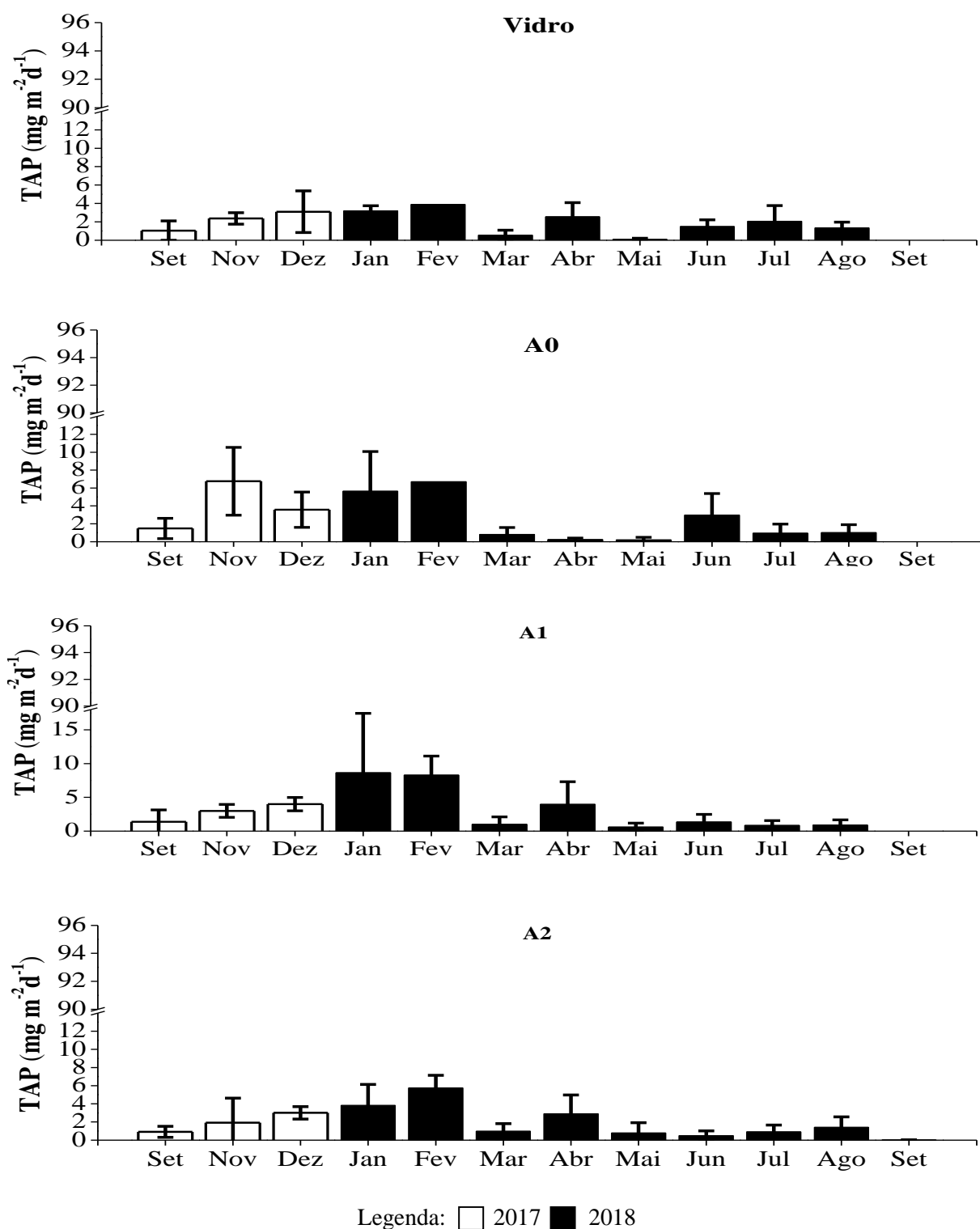


Figura 34 (continuação): Taxa de acumulação de fósforo ($\text{mg m}^{-2}\text{d}^{-1}$) ao longo do período de estudo para os biofilmes formados sobre os diferentes materiais suportes.

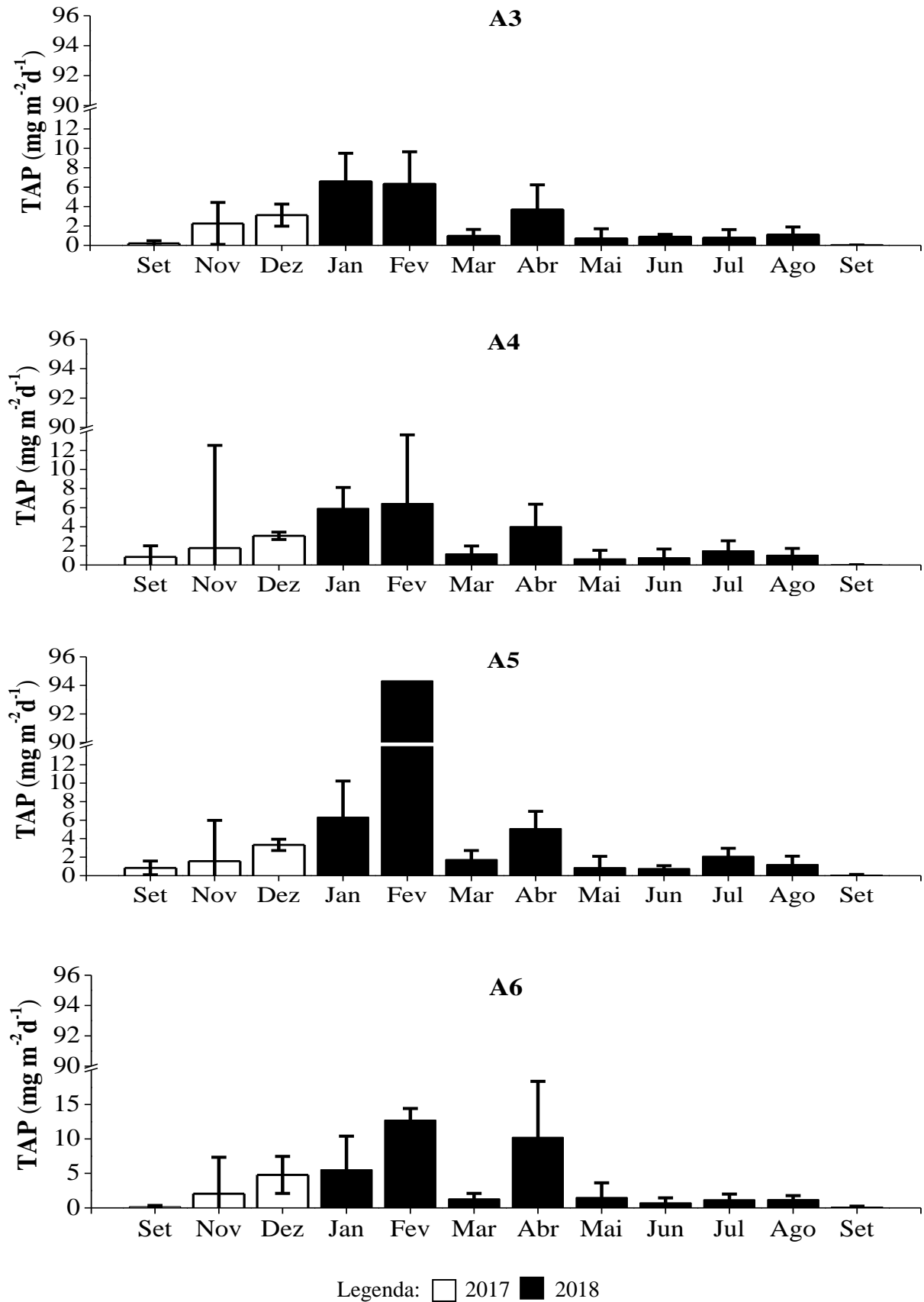
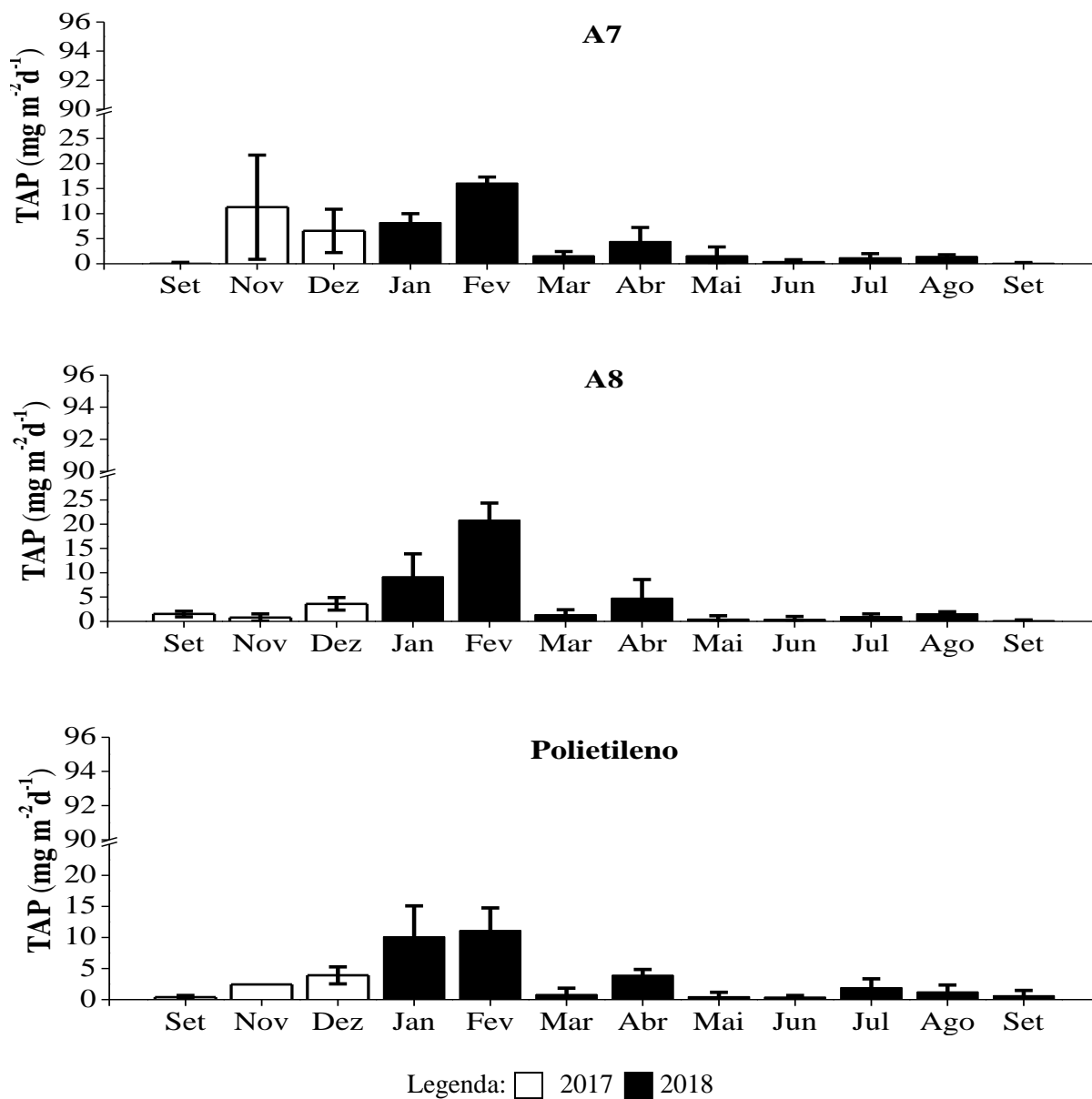


Figura 34 (continuação): Taxa de acumulação de fósforo ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) ao longo do período de estudo para os biofilmes formados sobre os diferentes materiais suportes.



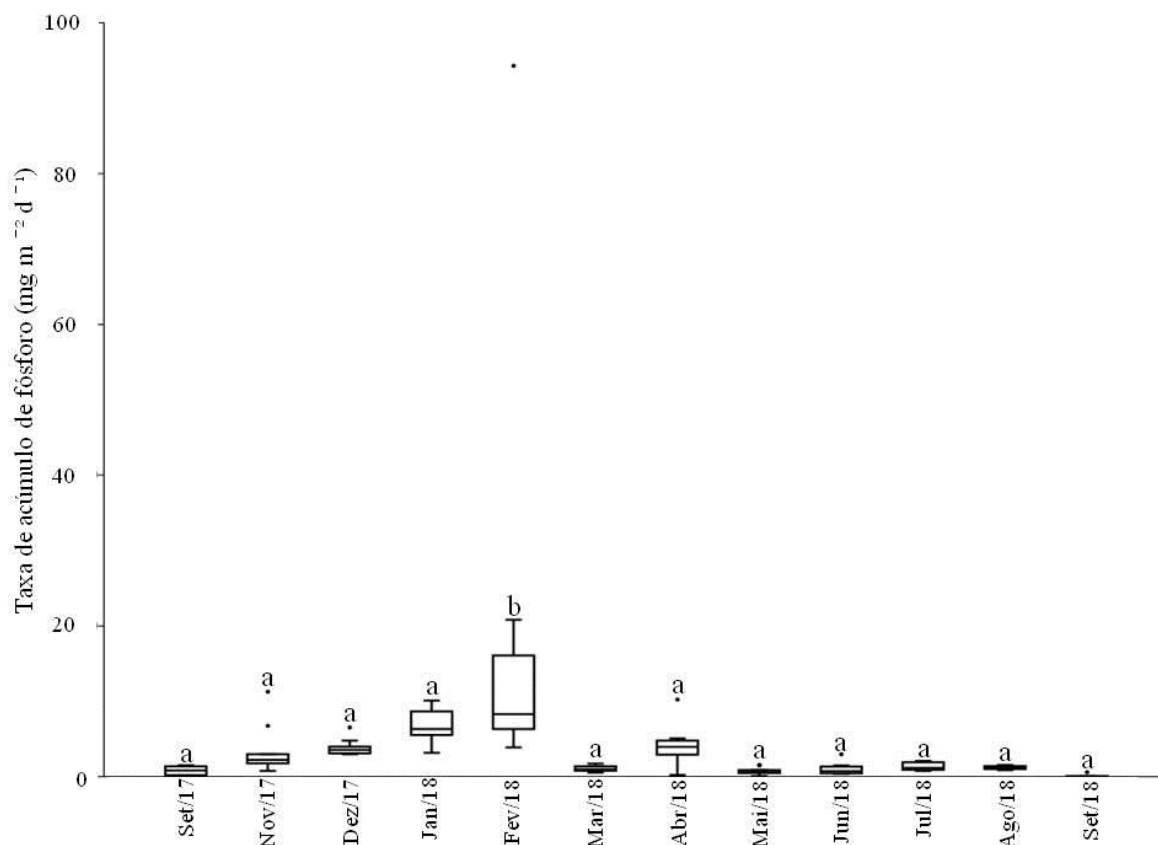
As taxas de acumulações de fósforo variam de $0 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ a $94,3 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$, com média de $3,5 \pm 2,1 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$. As maiores taxas foram obtidas no mês de fev/18 (vidro, A2, A4, A5, A6, A7, A8 e PE), jan/18 (A1 e A3) e nov/18 (A0). Já os menores valores ocorreram em set/18 para todos os materiais, com exceção do polietileno, tendo o menor valor registrado em jun/18.

Com o intuito de verificar se houve diferença significativa entre os materiais e os meses foi realizado o teste de variância ANOVA *two-way* com nível de significância de 5%

($\alpha = 0,05$). O resultado do *p* valor da análise para os diferentes materiais foi igual a 0,5366 e para os diferentes meses foi de 0,01231. Dessa forma, o teste indicou que não houve diferença significativa entre os materiais, no entanto, houve diferença significativa entre os meses.

Assim, para se verificar quais meses apresentaram diferença significativa foi realizada a análise ANOVA *one-way* seguida do Teste de Tukey. O *p* valor encontrado foi de $1,58.10^{-5}$. A Figura 35 ilustra o *boxplot* da taxa de acumulação de PT no biofilme formado sobre os diferentes materiais ao longo do período de estudo, onde se observa que apenas o resultado do mês de fev/18 foi diferente dos demais.

Figura 35: *Boxplot* da taxa de acumulação de fósforo ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) com o Teste de Tukey ANOVA *one-way* ($p < 0,05$). As letras sobre os valores indicam os grupos estatisticamente diferentes entre si.



A Tabela 6 apresenta as médias das taxas de acumulações de fósforo para cada material, bem como as encontradas em estudos realizados tanto no Brasil quanto no exterior. Ressalta-se na Tabela 6 foi desconsiderado o *outlier* presente no mês de fev/18 (Figura 35).

Tabela 6: Taxa média de acumulação de fósforo ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) obtida no presente estudo para os diferentes materiais e dados disponíveis na literatura.

Local	Fósforo total na coluna d'água ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Material Suporte	Taxa de acumulação de Fósforo ($\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	
			Período úmido	Período seco
Lago das Garças (Brasil) presente estudo	122,8	Vidro	2,26±1,34	1,34±0,84
		A0	4,03±2,58	1,04±0,93
		A1	4,22±3,25	1,44±1,14
		A2	2,47±1,89	1,25±0,78
		A3	3,08±2,62	1,34±1,04
		A4	3,01±2,43	1,51±1,15
		A5	2,42±2,22	1,95±1,47
		A6	4,23±4,33	2,68±3,39
		A7	7,06±5,73	1,77±1,24
		A8	5,99±7,27	1,60±1,48
		Polietileno	4,76±4,32	1,44±1,20
Lago Nanhu (China) ¹	790	Pedras de Granito		22
Lago Donghu (China) ¹	230	Pedras de Granito		13
Lago Fuhlinger (Alemanha) ²	100	Polipropileno		0,8
Microcosmo simulando a qualidade da água de um lago eutrofizado (China) ³	3490	Esponjas de poliuretano		0,03
Lago das Garças (Brasil) ⁴	-	Vidro		0,8
Lago das Garças (Brasil) ⁴	-	PET		1,0

Fontes: ¹PEI, WANG & LIU. (2015); ²JOGBEN et al. (2004); ³MA et al. (2019); ⁴BALLE & JESUS(2014).

Pela análise da Tabela 6, o biofilme formado sobre o material que apresentou a melhor taxa foi o A7 e o A8 no período úmido e no período seco foi o A6, já o que apresentou a pior

taxa foi o vidro para o período úmido e o A0 para o período seco. Vale ressaltar que o A7 e A8 apresentam em sua composição matéria orgânica, Sílica e negro de fumo. Entretanto, como já apontado pela ANOVA, não foram observadas diferenças significativas entre a acumulação de fósforo no biofilme devido ao material suporte.

Comparando os valores encontrados percebe-se que as taxas de acumulações do presente estudo são superiores aos outros estudos, exceto ao trabalho de Pei, Wang & Liu (2015), em que as concentrações de fósforo e nitrogênio para ambos os lagos foram superiores às do Lago das Garças. Já, para os estudos realizados no mesmo local e época do ano a diferença pode se dar pela estrutura utilizada para dispor os biofilmes que permite que os biofilmes fiquem sempre dispostos nos mesmos locais e com as mesmas condições.

5.6.5. Análise de componentes principais

A Figura 36 e a Tabela 7 apresentam o resultado da análise de componentes principais (ACP) para as variáveis: carbono total (CT), taxa de acumulação de fósforo (TAP), área superficial (AS), rugosidade (RG) e ângulo de contato (AC) para todos os materiais.

Figura 36: Análise de componentes principais (ACP) das variáveis: carbono total (CT), taxa de acumulação de fósforo (TAP), área superficial (AS), rugosidade (RG) e ângulo de contato (AC) para todos os materiais.

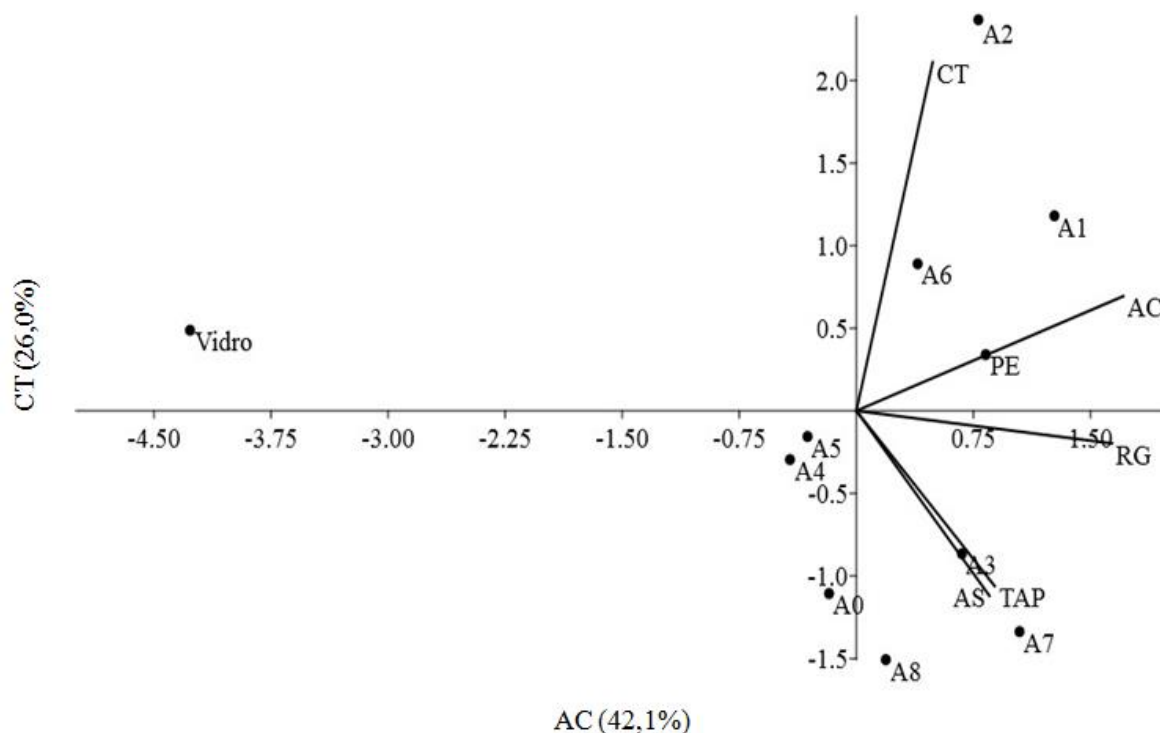


Tabela 7: Correlação das variáveis com os componentes principais 1 e 2.

Variáveis	Códigos ACP	Componentes principais	
		1	2
Rugosidade	RG	-0,072743	0,60374
Área superficial	AS	-0,41303	0,31437
Ângulo de contato	AC	0,25576	0,63046
Taxa de acumulação de fósforo	TAP	-0,39117	0,32665
Carbono total	CT	0,77826	0,18026
Variação explicada (%)		42,1	26,0

A análise resumiu 68,1% da variabilidade conjunta dos dados em duas componentes. O primeiro eixo indica as variáveis que melhor explicam o conjunto de dados, que foi o ângulo de contato (42,1%); já o segundo eixo (26,0%) foi melhor explicado pelo carbono total. O primeiro eixo separou o vidro dos demais materiais, uma vez que o valor do ângulo de contato do vidro é inferior ao dos demais materiais. No eixo 2 separaram-se os materiais principalmente A6, A2, A1, e PE que apresentaram valores altos de CT e AC e os materiais A7 e A3 que apresentaram valores baixos de carbono total e altos de área superficial e de taxa de acumulação de fósforo.

5.6.6. Ensaio de Biodegradação

A Tabela 8 apresenta os parâmetros para condições do solo simulado utilizado no ensaio.

Tabela 8: Parâmetros do solo simulado no início do ensaio de biodegradação.

Carbono total (%)	Nitrogênio Total (%)	Relação C/N
13,8 ± 7,7	0,5 ± 0,1	28,6 ± 4,8

De acordo com a norma ASTM D 5988-12 a relação C/N deve estar na faixa de 10 a 40 para que o processo de biodegradação ocorra de forma adequada. Desta forma, o valor obtido se encontra na faixa esperada.

Com o intuito de se comparar o processo de biodegradação entre os materiais com biofilme e sem biofilme foi necessário fazer uma alteração no cálculo da variação de massa. Ao invés de se subtrair o valor do peso inicial foi necessário subtrair o peso do primeiro mês em que ocorreram as pesagens. A medida foi necessária, pois no início do processo o material

possuía o biofilme úmido e para que ele não fosse danificado as pesagens iniciais foram feitas com o material úmido. Dessa forma, a variação de massa no primeiro mês foi grande devido à perda de umidade e não devido ao processo de biodegradação. Assim, os dados do material com biofilme iniciaram a partir de 60 dias e não 30 dias como ocorreu com o material padrão.

A Figura 37 apresenta os dados da variação de massa dos materiais suportes padrões, com biofilme de jan/18 e de mai/18 ao longo de 210 dias.

Figura 37: Variação de massa do material suporte padrão, do material suporte com biofilme de jan/18 e de mai/18 ao longo de 210 dias.

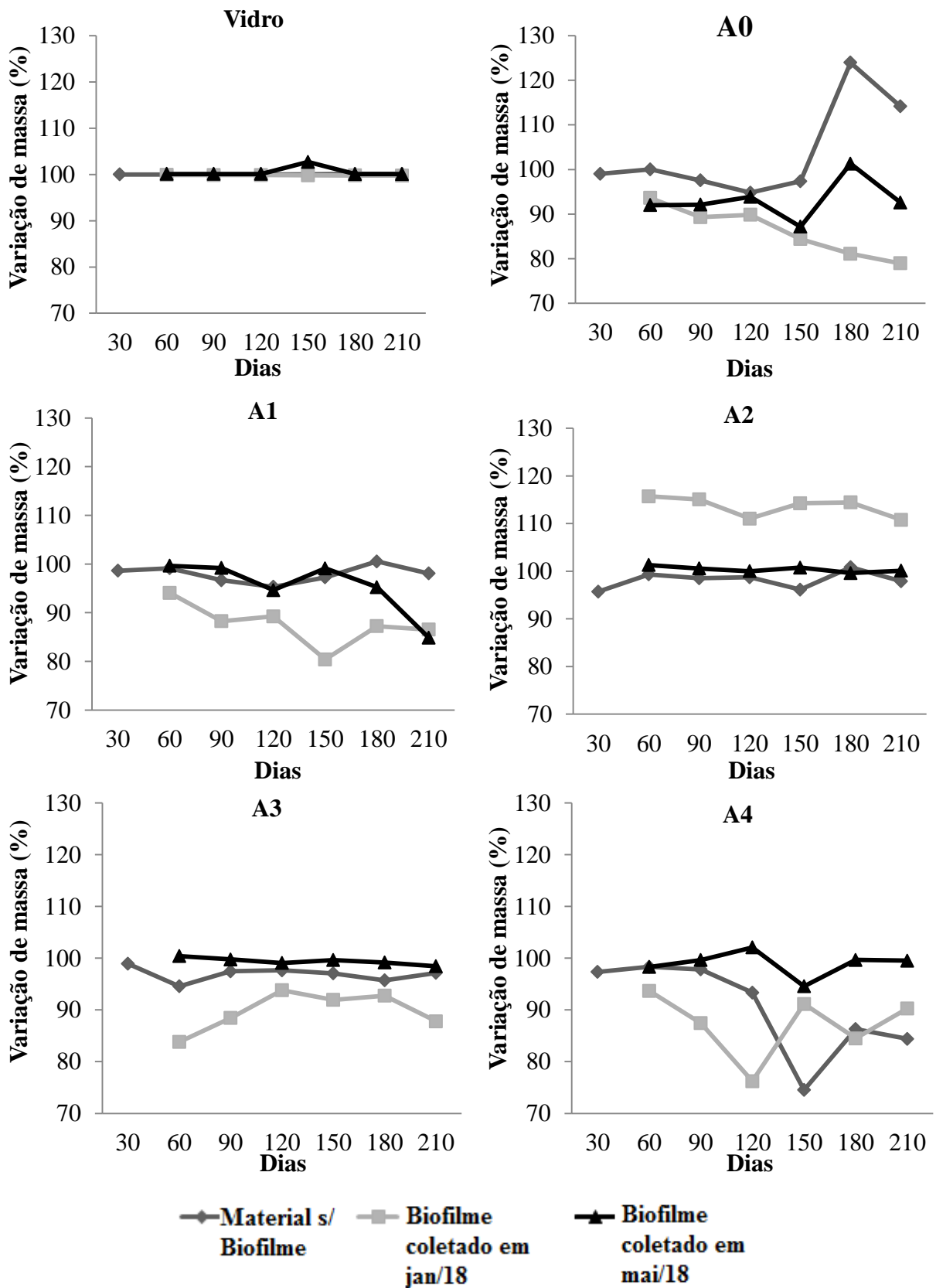
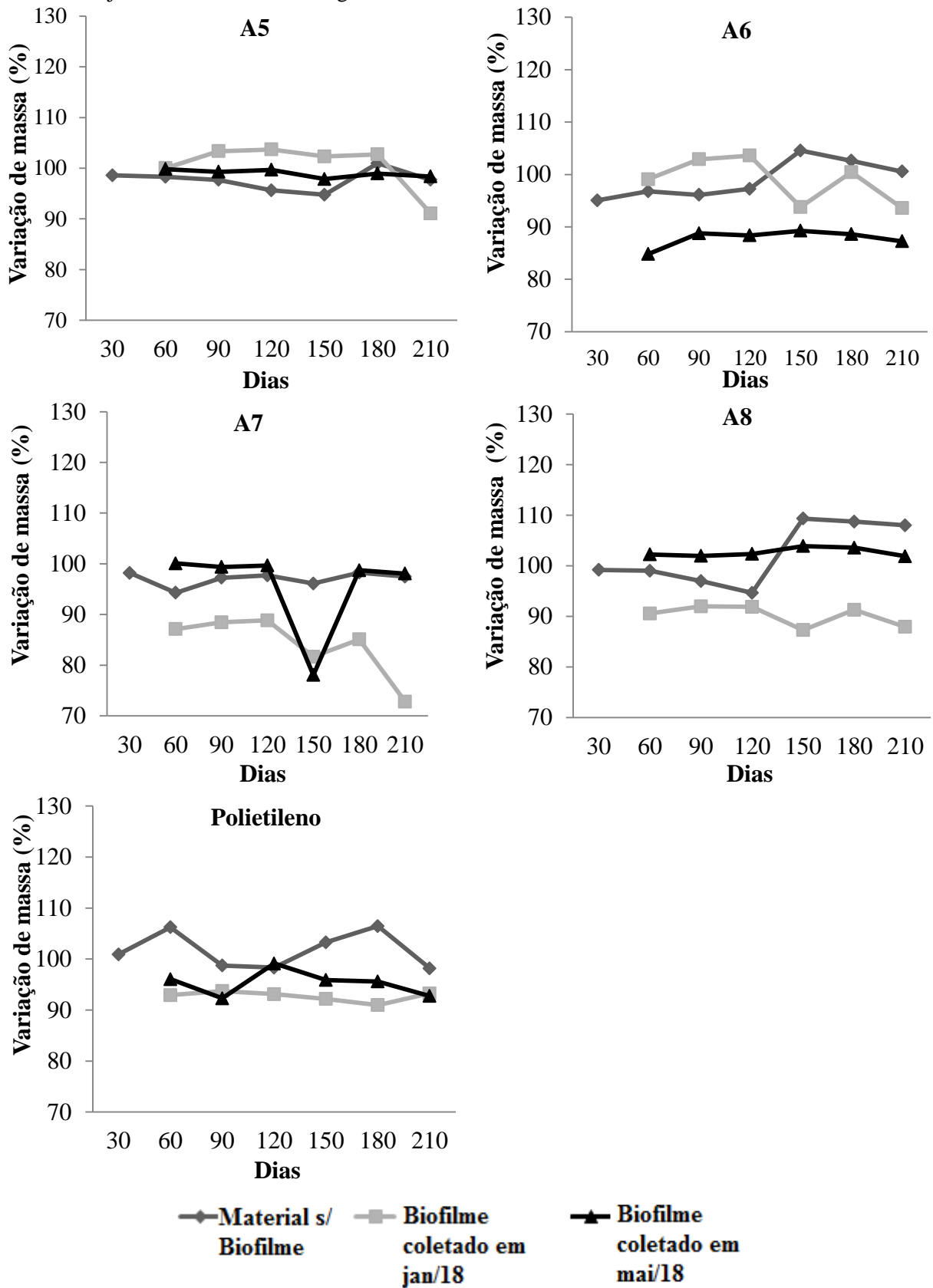


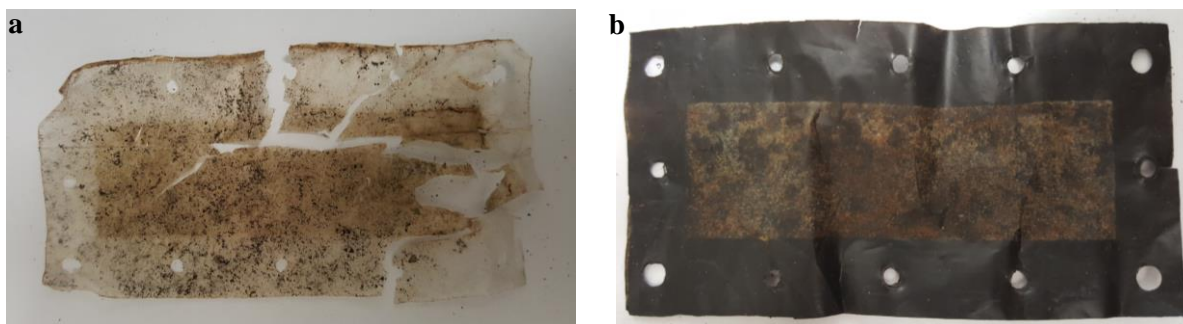
Figura 37 (continuação): Variação de massa do material suporte padrão, do material suporte com biofilme de jan/18 e de mai/18 ao longo de 210 dias.



A variação média do material sem o biofilme foi de $93,9 \pm 6,4\%$ enquanto que do material com biofilme foi de $91,9 \pm 6,7\%$, ou seja, o material com biofilme apresentou variação de massa ligeiramente menor que a do material padrão. Para o material sem o biofilme, o A4 ($74,5 \pm 8,4\%$) foi o que apresentou a maior variação e o material com biofilme que apresentou maior variação foi o A7 ($79,9 \pm 5,4\%$). Já o material que apresentou a menor variação foi o vidro.

Apesar da pequena variação de massa pode-se perceber que as características do material mudaram com a perda de cor, enrugamento, aparecimento de rachaduras e da fragmentação que alguns materiais como pode ser visto na Figura 38.

Figura 38: Ilustração dos filmes poliméricos biodegradáveis com biofilme ao final do ensaio de biodegradação em solo simulado.



Fonte: Autoral, 2018.

A fim de se verificar se houve diferença significativa no processo de biodegradação entre os materiais, bem como, entre os tratamentos, com ou sem o biofilme, foi realizado o teste de variância ANOVA *two-way* seguido com nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$). O *p* valor encontrado foi de $1,21 \cdot 10^{-8}$ para os materiais e $1,69 \cdot 10^{-5}$ para os tratamentos. Desta forma, os tratamentos e o tipo de material apresentaram diferenças significativas.

As características físicas e químicas do material apresentaram influencia no processo da biodegradação dos materiais. De forma que quanto maior hidrofiliçidade, rugosidade e área superficial, e menor cristalinidade, tais fatores favorecerão o processo de biodegradação, mas também da formação do biofilme. Dessa forma, analisando o ângulo de contato dos materiais verificou-se que todos os ângulos encontrados foram inferiores ao ângulo de 90° . Dessa forma são classificados como hidrofílicos. A rugosidade média dos materiais está acima do valor ideal para que esse parâmetro influencie na adesão dos microrganismos à superfície dos materiais, com exceção do vidro e do PE. Os materiais que apresentaram maiores áreas

superficiais foram o A0 e o A3 e os que apresentaram menores áreas foram o vidro e o A1. Com relação à cristalinidade, os materiais que apresentaram menor cristalinidade foram o A7 (38,8%) e A8 (34,0%) e o que apresentou maior foi o A5 (45,0%).

No que tange às interações químicas, segundo HARADA (2018) os materiais A0, A1 e PE não apresentam grupos funcionais reativos, o que dificulta os processos de oxiredução e hidrólise. Os materiais que apresentam sílica em sua composição (A4, A5, A6, A7 e A8) acabam tendo maior hidrofobicidade pela interação entre a sílica e o grupo éster da estrutura do PLA. Os materiais que apresentam composto orgânico (A2 e A3) apresentam maior bioassimilação. E os materiais que possuem em sua composição ambos os compostos orgânicos e sílica, possuem sua parte amorfa aumentada, o que facilita o processo de degradação do material.

Já os materiais que apresentavam biofilme possuíam vantagem em relação aos materiais padrões, uma vez que a superfície do material já estava danificada pelos microrganismos formadores do biofilme do lago, além disso tais microrganismos também serviram como matéria orgânica para os microrganismos presentes no solo.

O estudo realizado por Harada (2018) em que os mesmos materiais foram submetidos ao ensaio de biodegradação por 330 dias apresentaram variação de massa de 100 % (PE) a aproximadamente 10% (A8). Em 210 dias, a maioria dos materiais apresentou variação de massa por volta dos 100% com exceção do A4 (90%) e A8 (75%). Desse modo, os valores médios da variação de massa para o mesmo período (210 dias) são similares.

5.6.7. Simulação de aplicação do sistema em escala real

A fim de se verificar a viabilidade da utilização do biofilme para a recuperação da qualidade de água do Lago das Garças foi realizada a simulação do uso da tecnologia. Considerou-se que os efluentes de entrada fossem cessados e também não foi levada em consideração a liberação do fósforo do sedimento para a coluna d'água.

As equações apresentadas nessa secção foram utilizadas para a determinação da recuperação do Lago das Garças ao nível mesotrófico e oligotrófico. No entanto, foram demonstrados os desenvolvimentos das Equações 11, 12,13 e 14 apenas para o cenário em que o lago retornasse ao nível oligotrófico.

A quantidade de fósforo presente no lago foi calculada a partir do volume conforme Equação 9.

$$Volume_{Lago} = \text{Área}_{Lago} \times \text{Profundidade média}_{Lago} \quad \text{Equação 9}$$

$$Volume_{Lago} = 88156m^2 \times 3,4 m$$

$$Volume_{Lago} = 299730400 L$$

Posteriormente, foi calculada a massa de fósforo total presente na água que seria de aproximadamente 30 kg, Equação 10.

$$Massa PT_{Lago} = \text{Concentração PT}_{média Lago} \times Volume_{Lago} \quad \text{Equação 10}$$

$$Massa PT_{Lago} = 100,52 \mu g L^{-1} \times 299730400 L$$

$$Massa PT_{Lago} = 30128899808 \mu g$$

Após determinar a massa de fósforo presente no lago foi calculada a quantidade de fósforo que deveria ser removida para que houvesse a recuperação da qualidade da água para os níveis oligotrófico e mesotrófico. Para tanto foram utilizadas: a concentração de fósforo que atendesse aos parâmetros de qualidade de água referentes à sua classificação, no caso da recuperação da água ao nível oligotrófico; e os valores estabelecidos pela CETESB (2017), para o cenário em que o lago fosse classificado como mesotrófico. Dessa forma, seria necessária a remoção de 24 kg de fósforo para que o lago se tornasse oligotrófico e 19,49 Kg de fósforo para que o lago se tornasse mesotrófico. A Equação 11 foi utilizada para a determinação da massa de fósforo máxima para atender aos valores estabelecidos pela legislação e a Equação 12 foi utilizada para determinar a quantidade, em massa, de fósforo a ser removida.

$$Massa PT_{oligotrófico} = \text{Concentração PT}_{CLASSE 1} \times Volume_{Lago} \quad \text{Equação 11}$$

$$Massa PT_{oligotrófico} = 20 \mu g L^{-1} \times 299730400 L$$

$$Massa PT_{oligotrófico} = 599460800 \mu g$$

$$Massa PT_{a ser removido} = Massa PT_{Lago} - Massa PT_{oligotrófico} \quad \text{Equação 12}$$

$$Massa PT_{a \text{ ser removido}} = 30128899808 \mu g - 5994608000 \mu g$$

$$Massa PT_{a \text{ ser removido}} = 24134291808 \mu g$$

Com o intuito de se determinar o tempo necessário para a recuperação da qualidade da água foram utilizadas a porcentagem da área a ser ocupada pelo biofilme (1%, 5% e 10%) e a taxa de acumulação de fósforo do material A7 no período úmido (7,06 mg m⁻² d⁻¹), que apresentou a melhor taxa dentre os outros materiais. Conforme as Equações 13 e 14.

$$= TAP(A7) \times \text{Áreas}(1\% \text{ do lago}) \quad \text{Equação 13}$$

$$6226,92 \text{ mg d}^{-1} = \frac{7,06 \text{ mg d}^{-1} \times 882 \text{ m}^2}{1 \text{ m}^2}$$

$$Tempo = \frac{Massa PT_{a \text{ ser removido}} \times 1 \text{ dia}}{6226,92 \text{ mg}} \quad \text{Equação 14}$$

$$Tempo = \frac{24134291,808 \text{ mg} \times 1 \text{ dia}}{6226,92 \text{ mg}}$$

$$Tempo = 3875 \text{ dia (10,8anos)}$$

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos na simulação.

Tabela 9: Tempo para a remoção de fósforo (meses) necessária para atender aos parâmetros de qualidade de água de acordo com a classificação do Lago das Garças utilizando diferentes áreas superficiais do espelho do lago ocupado com o biofilme.

Área (m ²)	Tempo (meses)		Massa a ser removida de fósforo (kg)
	Oligotrófico	Mesotrófico	
882 (1%)	129,2 meses (10 anos e 9 meses)	104,3 meses (8 anos e 8 meses)	
4408 (5%)	25,9 meses (2 ano e 2 meses)	20,9 meses(1 ano e 8 meses)	24 (oligotrófico) e 19,49 (mesotrófico)
8816 (10%)	12,9 meses (1 ano e 1 mês)	10,4 meses(0,9 anos)	

Com a utilização do material suporte A7 para a formação do biofilme e acumulação de fósforo ocupando uma área de 882 m² demoraria aproximadamente 10 anos e 9 meses para que fossem removidos 24 kg de fósforo, e o sistema ser classificado como oligotrófico (Tabela 2). Já se a área de implementação fosse de 10% esse tempo seria reduzido para 1 ano e 1 mês.

No cenário mesotrófico seriam necessários 8 anos e 8 meses para que fossem removidos 19,49 Kg de fósforo caso fossem utilizados 1% da área total do Lago das Garças com o biofilme. No entanto, caso essa área fosse ampliada para 10% seriam necessários 10 meses, aproximadamente.

6. Considerações Finais

O presente estudo contemplou os resultados das concentrações de fósforo e carbono no biofilme para doze meses de experimento e para o nitrogênio no biofilme para os meses de jan/18 e fev/18. Dessa forma, pelos resultados obtidos, pode-se perceber que nos meses em que havia maior disponibilidade de nutrientes na água, principalmente de fósforo, maior transparência na coluna d'água e maiores temperaturas da água e do ar maiores foram os valores de acumulação de nutrientes no biofilme. Em contrapartida, nos meses em que as concentrações dos nutrientes na água estavam mais baixas ou com transparência reduzida as concentrações de nutrientes no biofilme foram mais baixas. Assim, as variáveis limnológicas e climáticas apresentam influência no desenvolvimento do biofilme e, por conseguinte, na acumulação de fósforo.

No que tange à eficiência da tecnologia na mitigação do processo de eutrofização pode-se constatar que a média da taxa de acumulação de fósforo do biofilme para o período úmido ($4,75 \pm 2,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) e seco ($1,46 \pm 2,1 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) de todos os materiais obtida foi superior a quase todos os valores encontrados na literatura.

Apesar de não terem sido observadas diferenças significativas na acumulação de PT no biofilme formado sobre os diferentes materiais, aqueles que obtiveram as melhores taxas de acumulação de fósforo foram o A7 ($7,06 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) para o período úmido e o A6 ($2,68 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) para o período seco. O A7 é composto por 4% de composto orgânico, 2% de sílica e 2% de negro de fumo. Já o A6 é formado por 2% de composto orgânico, 1 % de sílica e 2% de negro de fumo. Os materiais suportes que apresentaram o menor valor foi o vidro ($2,26 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) para o período úmido e A0 ($1,04 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) para o período seco. O material A0 não apresenta nenhum aditivo em sua composição.

Assim como não foi possível verificar diferença significativa na acumulação de fósforo do biofilme sobre os diferentes materiais, também não foi constatada diferença significativa no CT do biofilme formado nos materiais.

Entretanto, com relação à sazonalidade foi constatado através das análises de variância que houve diferenças significativas entre os meses. De forma geral, os meses referentes ao período úmido (setembro-fevereiro) apresentaram melhores acumulações de fósforo, pois o aumento da temperatura influencia positivamente no metabolismo dos seres vivos.

No ensaio de biodegradação não foi possível verificar a degradação completa dos materiais. A variação média de massa obtida para os materiais sem o biofilme foi de 93% e para os materiais com biofilme de 91%, ou seja, a variação foi baixa tanto para os materiais com biofilme quanto para os materiais sem o biofilme. Entretanto, pode-se perceber que as características físicas do material como a presença de ranhuras, perda de brilho e fragmentação foram observadas, evidenciando que o processo de degradação ocorreu em determinado grau.

Tanto as características do material quanto a presença ou ausência do biofilme apresentaram diferenças significativas para o processo de biodegradação. Sendo que os materiais que obtiveram a maior biodegradação foram o A4 sem o biofilme ($74,5 \pm 8,4\%$) e o A7 ($79,9 \pm 5,4\%$) com a presença do biofilme. Tais resultados podem ser explicados pelas características do material, como alta rugosidade e caráter hidrofílico, e da sua composição química.

Caso a utilização do biofilme em escala real fosse realizada no Lago das Garças ocupando 10% da área superficial do lago seriam necessários 1 ano e 1 mês para que fossem retirados 24 kg de fósforo, o suficiente para que a concentração de fósforo ficasse dentro do limite estabelecido para a Classe 1 pela Resolução CONAMA 357/2005 e para que o lago se tornasse oligotrófico. Já para que o lago seja classificado como mesotrófico seria necessária a remoção de 19,49 Kg de fósforo, o que demoraria 10 meses, aproximadamente, ocupando 10% da área do lago. Ressalta-se que foram desconsideradas as fontes internas e externas de nutrientes.

Portanto, pode-se verificar a influência da sazonalidade, mas não dos diferentes polímeros biodegradáveis na acumulação de fósforo pelo biofilme. Além disso, o ensaio de biodegradação dá indícios de que os polímeros biodegradáveis podem ser mineralizados, mas há a necessidade de um tempo maior de ensaio. Dessa forma, o uso do biofilme para a recuperação da qualidade da água de ambientes hipereutrofizados se mostra promissora com a utilização de qualquer um dos filmes poliméricos biodegradáveis aqui utilizados e, preferencialmente, com aplicação no período de temperaturas mais elevadas.

7. Referências Bibliográficas

- ALEXANDER, M. 1999. Biodegradation and bioremediation. In: ALEXANDER, M. **Acclimation**. Nova York: Gulf Professional Publishing, p51-69.
- ANDERSEN, J. M. 1976. An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. *Water Research* 10 (4): 329-331.
- APHA, AWWA, WEF. 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, 22, Washington. p-1360.
- ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS). 2012. Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil. D5338-15.
- ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS). 2015. Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials under Controlled Composting Conditions, Incorporating Thermophilic Temperatures. D5338-15.
- AYKENT, F.; YONDEM, I.; OZYESIL, A. G.; GUNAL, S. K.; AVUNDUK, M. C. OZKAN, S. 2010. Effect of different finishing techniques for restorative materials on surface roughness and bacterial adhesion. **The journal of prosthetic dentistry** , 103.p.221-227.
- BABATUNDE, A. O.; ZHAO, Y. Q. 2010. Equilibrium and kinetic analysis of phosphorus adsorption from aqueous solution using waste alum sludge. **Journal of hazardous materials** 184 (1): 746-752.
- BALLE, M. G.; JESUS, T. A. 2014. **Avaliação da taxa de acumulação de fósforo por biofilme perifítico com vistas ao desenvolvimento de biotecnologia de remediação ambiental**. X ENCONTRO NACIONAL DE ÁGUAS URBANAS, 10, 2014, São Paulo. São Paulo: Associação Brasileira de Recursos Hídricos. p.4.
- BARBOSA, L. M.; POTOMATI, A.; PECCINNI, A. A. 2002. PEFI: histórico e legislação. In: BICUDO, D C; FORTI, M C.; BICUDO, C. **Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI): unidade de conservação que resiste a urbanização de São Paulo**. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. p. 15-28.
- BASF. 2010. Bioplastic, Biomaterial. *Industrial Biotechnology* 6 (6): 303-313.
- BESTER, E; KROUKAMP, O.; HAUSNER, M.; EDWARDS, E. A.; WOLFAARDT, G. M. 2010. Biofilm form and function: carbon availability affects biofilm architecture, metabolic activity and planktonic cell yield. **Journal of Applied Microbiology** 110 (2): 387-398.

- BEZERRA, T. P.; SILVA, C. P.; LOPES, J. P. 2007. Utilização da macrófita aquática *Egeria densa* (Hydrocharitaceae) na produção de tijolos para a construção civil. **Revista Brasileira de Engenharia Pesca** 2(1): 113-127.
- BICUDO, C. E. M.; CARMO, C. F.; BICUDO, D. C.; HENRY, R.; PIÃO, A. C. S.; SANTOS, C. M.; LOPES M. R. M. 2002. Morfologia e morfometria de três reservatórios do PEFI. In: BICUDO, D. C.; FORTI, M. C.; BICUDO, C. E. M. Parque Estadual das Fontes do Ipiranga: unidade de conservação ameaçada pela urbanização de São Paulo. São Paulo: Editora Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, p. 141-158.
- BICUDO, D. C.; FONSECA, B. M.; BINI, L. M.; CROSSETTI, L. O.; BICUDO, C. E. M.; JESUS, T. A. 2007. Undesirable side-effects of water hyacinth control in a shallow tropical reservoir. **Freshwater Biology** 52 (6):1120-1133.
- BORDUQUI, M.; FERRAGUT, C. 2012. Factors determining periphytic algae succession in a tropical hypereutrophic reservoir. **Hydrobiologia** 683 (1): 109-122.
- BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Resolução Conama nº 357/2005**. Brasil: Dou, 18 mar. 2005. n. 053, p. 58-63.
- BRITO, G F.; AGRAWAL, P.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A. 2011. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos** 6 (2): 127-139.
- CALJURI, M. C; CUNHA, D. G. F. 2013. Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão, 1ª. ed., Rio de Janeiro: Elsevier,p. 832.
- CALLISTO, M.; MOLOZZI, J.; BARBOSA, J. L. E. 2014. Eutrophication of lakes. In: A ANSARI, Abid; GILL, Sarvajeet Singh. **Eutrophication: causes, consequences and control**. Nova York: Springer. p. 55-71.
- CARLSON, R. E.1977. A trophic state index for lakes. **Limnology and oceanography**. 22(2): 361-369.
- CARPENTER, S. R.; CHRISTENSES, D. L.; COLE, J.J.; COTTINGHAM, K. L.; HE, X.; HODGSON, J. R.; KITCHELL, J. F.; KNIGHT, S. E.; PACE,M. L.; POST, D. M.; SCHINDLER, D. E.; VOICHICK, N. 1995. Biological control of eutrophication in lakes. **Environmental Science & Technology**. 29. p.784-786.
- CETESB. 2013. Águas Interiores. Índices de qualidade das águas: Índice do Estado Trófico. São Paulo. Disponível em: < <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/04.pdf>>. Acessado em: 4 de julho de 2017.
- CHEN, S.; YANG, G.; LU, J.; WANG, L. 2017. Water quality in simulated eutrophic shallow lakes in the presence of periphyton under different flow conditions. **Environmental Science and Pollution Research**. 25 (5): 4584-4595.

- CHIN, I. J.; UEMATSU, S. 2011. Biodegradation of polymeric systems. In: MITTAL, Vikas. **Nanocomposites with biodegradable polymers: synthesis, properties and future perspectives**. Oxford: Oxford University Press. p. 28-57.
- COOKE, D.; WELCH, E.; PETERSON, S. 2005. Lake and reservoir diagnosis and evaluation. In: COOKE, Dennis; WELCH, Eugene; PETERSON, Spencer. **Restoration and management of lakes and reservoirs**. Florida: Crc Press. Cap. 10. p. 239-256.
- CORDELL, D.; DRANGERT, J.O.; WHITE, S. 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 19 (2): 292-305.
- COSTA, S. B. 2012; BENNION, H.; JESUS, T. A.; ALBUQUERQUE, A. L. S.; FIGUEIRA, R. C. L.; BICUDO, D. C. **Paleolimnologically inferred eutrophication of a shallow, tropical, urban reservoir in southeast Brazil. histórico**. *Journal of Paleolimnology*, 48:751-766.
- COUTINHO, B. C.; MIRANDA, G. B.; SAMPAIO, G. R.; SOUZA, L. B. S.; SANTANA, W. J.; COUTINHO, H. D. M. 2004. A importância e as vantagens do polihidroxibutireto (filme polimérico biodegradável), *Holos* 3 (20): 76-81.
- CUNHA, D. G. F. 2012. Heterogeneidade espacial e variabilidade temporal do reservatório de Itupararanga: uma contribuição ao manejo sustentável dos recursos hídricos da bacia do Rio Sorocaba. 235f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) Universidade de São Paulo, São Carlos.
- DERISIO, J. C. 2017. Ciclos biogeoquímicos. In: DERISIO, J. C.. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 5 ed. São Paulo: Oficina de Texto. p. 1-9.
- DHIR, B. 2013. Phytoremediation: Role of aquatic plants in environmental clean-up. New Delhi: **Springer India**, cap. 2, p.21 – 50.
- DODDS, W. K. 2003. The role of periphyton in phosphorus retention in shallow freshwater aquatic systems. **Journal Of Phycology**, 39(5): 840-849.
- DORGHAM, M. M. 2014. Effects of eutrophication. In: A ANSARI, A.; GILL, S. S. **Eutrophication: causes, consequences and control**. Nova York: Springer. p. 29-44.
- EL SAYED, A. F. M. 1999. Alternative dietary protein sources for farmed tilapia, *Oreochromis ssp.*. **Aquaculture**. Amsterdam, 179(1-4): 149-168.
- ENRICH-PRAST, A. 2005. Caminhos do nitrogênio em ecossistemas aquáticos continentais. In: ROLAND, F.; CESAR, D.; MARINHO, M.. **Lições de limnologia**. São Carlos: Rima, p. 209-227.

- EPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. Method 44.0 Determination of carbon and nitrogen in sediments and particulates of estuarine/coastal waters using elemental analysis. Method-440.0;
- ESTADO DE SÃO PAULO (Estado). Decreto nº 10755, de 22 de novembro de 1977. **Decreto Nº10755/1977**. São Paulo, 22 nov. 1977.
- ESTEVES, F. de A.; TUNDISI, T. M. 2011. Fundamentos de limnologia. Rio de Janeiro: Interciência. p. 826.
- FERRAGUT, C.; BICUDO, D. C. 2009. Efeito de diferentes níveis de enriquecimento por fósforo sobre a estrutura da comunidade perifítica em represa oligotrófica tropical (São Paulo, Brasil). **Revista Brasileira de Botânica**, 32(3): 571-585.
- FERREIRA, R. M.; BARROS, N. O.; ESTRADA, C. H. D.; ROLAND, F. 2005. Caminhos do fósforo em ecossistemas aquáticos continentais. In: ROLAND, F.; CESAR, D.; MARINHO, M.. **Lições de limnologia**. São Carlos: Rima. p. 229-242.
- FRANÇA, R. C. S.; LOPES, M. R. M.; FERRAGUT, C. 2009. Temporal variation of biomass and status nutrient of periphyton in shallow Amazonian Lake (Rio Branco, Brazil). **Acta Limnologica Brasileira**, Rio Claro, 21(2): 175-183.
- FRANÇA, R. C.S.; LOPES, M. R. M.; FERRAGUT, C. 2011. Structural and successional variability of periphytic algal community in a Amazonian lake during the dry and rainy season (Rio Branco, Acre). **Acta Amazonica**, 41(2): 257-266.
- FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. 2006. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, 29(4): 811-816.
- FUNABASHI, M.; NINOMIYA, F.; KUNIOKA, M. 2009. Biodegradability Evaluation of Polymers by ISO 14855-2. **International Journal Of Molecular Sciences**, 10(8): 3635-3654.
- GALLI, C. S.; ABE, D. S. 2010. Disponibilidade, poluição e eutrofização das águas. IN: BICUDO, C. E. de M.; TUNDISI, J. G.; SCHEUENSTUHL, M. C. B. (ORG). **Águas do Brasil- Análise Estratégica**. 1ed. São Paulo: Instituto de Botânica. p 165-174.
- GOLTERMAN H.L., CLYMO, R.S; OHMSTAD, M. 1978. Methods for physical and chemical analysis of freshwaters. Oxford: Blackwell Scientific Publications. p. 213.
- GRANELLI, W.; SOLANDER, D. 1998. Influence of aquatic macrophytes on phosphorus cycling in lakes. **Hydrobiologia**, 170, p. 245-266.
- HALLS, S.; YAMAZAKI, K. 2002. De onde vêm os nutrientes e como eles provocam a eutrofização. In: HALLS, S.; YAMAZAKI, K.. **Lagos e reservatórios: qualidade da água: o impacto da eutrofização**. Instituto Internacional de Ecologia. p. 13-16.

- HARADA, J. 2018. **Novos filmes poliméricos biodegradáveis contendo compostos orgânicos e Sílicas para aplicações na área agrícola**. 2018. Dissertação (Doutorado - Curso de Pós-Graduação em Nanociência e Materiais Avançados), Universidade Federal do ABC, Santo André.
- IAG. INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. 2013. Boletim climatológico anual da Estação Meteorológica do IAG/USP. São Paulo, v 6, p. 71.
- JEPPESEN, E.; MEERHOFF, M.; JACOBSEN, B. A.; HANSEN, R. S.; SONDERGAARD, M.; JENSEN, J. P.; LAURIDSEN, T.L.; MAZZEO, N.; BRANCO, C.W.C 2007. Restoration of shallow lakes by nutrient control and biomanipulation-the successful strategy varies with lake size and climate. 581.p.269-285.
- JEPPESEN, E.; SONDERGAARD, M.; LAURIDSEN, T. L.; DAVIDSON, T. A.; LIU, Z.; MAZZEO, N.; TROCHINE, C.; OZKAN, K.; JENSEN, H. S.; TROLLE, D.; STARLING, F.; LAZZARO, X.; JOHANSSON, L. S.; BJERRING, R.; LIBORIUSSEN, L.; LARSEN, S. E.; LANDKILDEHUS, F.; EGEMOSE, S.; MEERHOFF, M. 2012. Biomanipulation as a Restoration Tool to Combat Eutrophication. **Advances In Ecological Research**, p.411-488.
- JILBERT, T. 2016. Understanding mud: The importance of sediment biogeochemistry. **Geologi**. 68.p. 80-87.
- JOBGEN, A.; PALM, A.; MELKONIAN, M.2004. Phosphorus removal from eutrophic lakes using periphyton on submerged artificial substrata. **Hydrobiologia**, 528(1-3): 123-142.
- KANGAS, P. C. 2004. Introduction. In: KANGAS, Patrick C. **Ecological engineering: principles and practice**. Boca Raton: Crc Press. p. 1-24.
- KHAN, M N.; MOHAMMAD, F. 2014a. Eutrophication: challenges and solutions. In: A ANSARI, Abid; GILL, Sarvajeet Singh. **Eutrophication: causes, consequences and control**. Nova York: Springer, p. 1-17.
- KRAPIVIN, V. F.; VAROTSOS, C.A. 2008. Biogeochemical cycles in globalization and sustainable development. In: KRAPIVIN, V. F.; VAROTSOS, C.A. **Globalization and biogeochemical cycles**.Chichester: Springer. p: 1-86.
- LAMPARELLI, M. C. 2004. **Grau de trofia em corpos d'água do Estado de São Paulo: Avaliação dos métodos de monitoramento**. 238f. Dissertação (Doutorado em Ecossistemas terrestres e aquáticos) Universidade de São Paulo, São Paulo.
- LEWANDOWSKI, J., SCHAUSER, I., HUPFE, M. 2003. Long term effects of phosphorus precipitations with alum in hypertrophic Lake Süsser See (Germany). **Water Research**, 37, p. 3194–3204.

- LI, Y.; FAN, Y.; LI, X.; WU, D. 2017. Evaluation of zeolite/hydrous aluminum oxide as a sediment capping agent to reduce nutrients level in a pond. **Ecological Engineering**, 101, p. 170-178.
- LIBORIUSSEN, L.; JEPPESEN, E. 2006. Structure, biomass, production and depth distribution of periphyton on artificial substratum in shallow lakes with contrasting nutrient concentrations. **Freshwater Biology**, 51(1): 95-109.
- LU, H.; FENG, Y.; WANG, J.; WU, Y.; SHAO, H.; YANG, L. 2016b. Responses of periphyton morphology, structure, and function to extreme nutrient loading. **Environmental Pollution**, 214, p.878-884.
- LU, H.; SHAO, H.; LI, J.; WU, Y. 2016a. Periphytic biofilm: A buffer for phosphorus precipitation and release between sediments and water. **Chemosphere**, 144, p.2058-2064.
- MA, D.; CHEN, S.; LU, J.; LIAO, H. 2019. Study of the effect of periphyton nutrient removal on eutrophic lake water quality. *Ecological Engineering*. 130, p.122-130.
- MACEDO, J. R. N. & ROSA, D. S. 2015. Effect of fiber and starch incorporation in biodegradation on PLA-TPS-Cotton composites. **Key Engineering Materials**. 668, p: 54-62.
- MAHDY, A.; HILT, S.; FILIZ, N.; BEKLIOGLU, M.; HEJZLAR, J.; OZKUNDAKCI, D.; PAPASTERGIADOU, E.; SCHARFENBERGER, U.; SORF, M.; STEFANIDIS, K.; TUVIKENE, L.; ZINGEL, P.; SONDERGAARD, M.; JEPPESEN, E.; ADRIAN, R. 2015. Effects of water temperature on summer periphyton biomass in shallow lakes: a pan-European mesocosm experiment. **Aquatic Sciences**, 77(3): 499-510.
- MARONEZE, M.M.; ZEPKA, L. Q.; VIEIRA, J. G.; QUEIROZ, M. I.; LOPES, E. J. A. 2014. Tecnologia de remoção de fósforo: gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente & Água**, Taubaté, 9(3): 445-458.
- MARTINS, F. C. O.; FERNANDES, V. O. 2011. Biomassa e composição elementar (C, N e P) da comunidade perifítica em diferentes gradientes fluviais tropicais (alto rio Santa Maria da Vitória, Espírito Santo, Brasil). **Brazilian Journal Of Aquatic Science And Technology**, 15(1): 11-18.
- MEES, J. B. R. 2006. **Uso de aguapé (Eichhornia crassipes) em sistema de tratamento de efluentes de matadouro e frigorífico e avaliação de sua compostagem**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel.
- MIAO, S.L.; SKLAR, F.H. 1998. Biomass and Nutrient Allocation of Sawgrass and Cattail Along a Nutrient Gradient in the Florida Everglades. **Wetlands Ecology and Management**, 5, p.245-263.

- MITSCH, W. J. 1997. Ecological engineering: the roots and rationale of a new ecological paradigm. In: ETNIER, Carl; GUTERSTAM, Bjorn. **Ecological engineering for wastewater treatment**. Boca Raton: Lewis Publishers. p. 1-20.
- MOSS, B.; JEPPESEN, E.; SONDERGAARD, M.; LAURIDSEN, T. L.; LIU, Z. 2013. Nitrogen, macrophytes, shallow lakes and nutrient limitation: resolution of a current controversy? **Hydrobiologia**. 710 (1):3-21.
- NAEEM, M.; IDREES, M.; KHAN, M. A.; MOINUDDIN, M.A.; ANSARI, A.A. 2014. Task of mineral nutrients in eutrophication. In: ANSARI, A.; GILL, S. S. **Eutrophication: causes, consequences and control**. Nova York: Springer. p. 223-237.
- NARANJO, R. C.; NISWONGER, R. G.; SMITH, D.; ROSENBERRY, D.; CHANDRA, S. 2019. Linkages between hydrology and seasonal variations of nutrients and periphyton in a large oligotrophic subalpine lake. **Journal of hydrology**. 568. p.877-890.
- NOGUEIRA, F.; ESTEVES, F. D.; PRAST, A. E. 1996. Nitrogen and Phosphorus Concentration of Different Structures of the Aquatic Macrophytes *Eichornia Azarea* Kunth and *Scirpus Cubensis* Poepp Kunth in Relation to Water Levels Variation in Lagoa Infernã (Sao Paulo, Brazil). **Hydrobiologia**, 328, p.199-205.
- OLIVERIA, D. E. de; FERRAGUT, C.; BICUDO, D. C. 2010. Relationships between environmental factors, periphyton biomass and nutrient content in Garças Reservoir, a hypereutrophic tropical reservoir in southeastern Brazil. **Lakes & Reservoirs: Research & Management**, 15(2): 129-137.
- ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). 2016. Union Nation Water. World Water Assessment Programme. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2016: Água e Emprego, Fatos e números. Collombella, Perugia, Itália. p12.
- PARRA D. F., ROSA, D. S., REZENDE, J., PONCE, P., LUGÃO, A. B. 2011. Biodegradation of γ Irradiated Poly 3-hydroxybutyrate (PHB) Films Blended with Poly(Ethyleneglycol). *Journal of Polymers and Environment*. 19. p: 918-925.
- PEI, G.; WANG, Q.; LIU, G. 2015. The role of periphyton in phosphorus retention in shallow lakes with different trophic status, China. **Aquatic Botany**, v. 125, p.17-22.
- PENG, C.; QIN, H.; BI, Y.; LI, D.; 2019. Regulating nutrients and phytoplankton by extending the habitats of periphyton in a deep river-type reservoir. **Clean Soil, Air Water**. 46(12): 1-20.
- PERKINS, M. A.; KAPLAN, L. A. 1978. Epilithic periphyton and detritus studies in a subalpine stream. **Hydrobiologia**, 57(2): 103-109.

- PETZOLDT, T; UHLMANN, D. 2006. Nitrogen emissions into freshwater ecosystems: is there a need for nitrate elimination in all wastewater treatment plants?. **Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica**, 34(4):305-324.
- QUILLIAM, Richard S.; NIEKERK, M. A. V.; CHADWICK, D. R.; CROSS, P.; HANLEY, N.; JONES, D. L.; VINTEN, A. J. A.; WILLBY, N.; OLIVER, D. M. 2015. Can macrophyte harvesting from eutrophic water close the loop on nutrient loss from agricultural land? **Journal Of Environmental Management**, 152, p.210-217.
- REITZEL, K., HANSEN, J., ANDERSEN, F.Ø., HANSEN, K.S., JENSEN, H.S. 2005. Lake restoration by dosing aluminum relative to mobile phosphorus in the sediment. **Environmental Science and Technology**, 39, p. 4134–4140.
- ROBAZZA, W. S.; TELEKEN, J. T.; GOMES, G. A. 2010. Modelagem matemática do crescimento de microrganismos em alimentos. **Trends in applied and computational mathematics**. 11(1):101-110.
- ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. 2003. Degradação de polímero. In: ROSA, Derval dos Santos; PANTANO FILHO, Rubens. **Biodegradação: um ensaio com polímero**. Itatiba: Moara Editora. p. 51-60.
- SALATI, E.; SALATI E.F.; SALATI, E. 2003. Utilização de sistemas de wetlands construídas para tratamento de águas. **Biológico**, São Paulo, 65(1-2): 113-116.
- SAMPAIO, E. V. S. B.; OLIVEIRA, N. M. B. 2005. Aproveitamento da macrófita aquática *Egeria densa* como adubo orgânico. **Planta Daninha**, Viçosa, 23(2): 169-174.
- SANTOS, T. R.; FERRAGUT, C. 2013. The successional phases of a periphytic algal community in a shallow tropical reservoir during the dry and rainy season. **Limnetica**, Madrid, 2(32): 337-352.
- SÃO PAULO (Estado). 2007. Secretaria do Meio Ambiente. Coordenação técnica do plano de manejo. Programa Multisetorial de Eco-desenvolvimento do PEFI. Parque Estadual Fontes do Ipiranga. **Plano de Manejo: Resumo Executivo**. São Paulo, p. 41.
- SCHINDLER, D. W.; CARPENTER, S. R.; CHAPRA, S. C.; HECKY, R. E.; ORIHIEL, D. M. 2016. Reducing Phosphorous to Curb Lake Eutrophication is a Success. **Environmental Science & Technology**. 50, p 8923- 8929.
- SCHWARZBOLD, A. 1990. Métodos ecológicos aplicados ao estudo do biofilme. **Acta Limnológica Brasileira**, Rio Claro, 3(1):545-592.
- SEMENOV, S. A.; GUMARGALIEVA, K. Z.; ZAIKOV, G. E. 2003. Biodegradation and durability of materials under the effect of microorganisms. In: SEMENOV, S.A.; GUMARGALIEVA, K. Z.; ZAIKOV, G. E. **Modern ideas about biodamaging of materials and technical articles: Review of references**. 1 ed. CRC Press.

- SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology advances**. 26 (3):246-265.
- SILVA, M.B; ABRANTES, N.; NOGUEIRA, V.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, R. 2016. TiO₂ nanoparticles for the remediation of eutrophic shallow freshwater systems: Efficiency and impacts on aquatic biota under a microcosm experiment. **Aquatic Toxicology**. 178. p. 58-71.
- SOUZA, M. L.; FERRAGUT, C. 2012. Influence of substratum surface roughness on periphytic algal community structure in a shallow tropical reservoir. **Acta Limnologica Brasiliensia**, 24(4):397-407.
- STELZER, R. S.; LAMBERTI, G. A. 2002. Ecological Stoichiometry in Running Waters: Periphyton Chemical Composition and Snail Growth. **Ecology**, 83(4): 1039-1051.
- SVIRCEV, Z., KRSTIC, S., MARKOVIC, S.B., PLAVSA, J. & LAZIC, L. 2008. Methods for management of eutrophication in freshwater ecosystems in Vojvodina. **Geographica Pannonica**. 12, p 4-11.
- TEKILE, A.; KIM, I.; KIM, J. 2015. Mini-review on river eutrophication and bottom improvement techniques, with special emphasis on the Nakdong River. **Journal Of Environmental Sciences**, 30, p.113-121.
- TEUGHEL, W.; ASSCHE, N. V.; SLIEPEN, I.; QUIRYNEN, M. 2006. Effect of material characteristics and/or surface topography on biofilm development. **Clinical oral implants research**. 17(2): 68-81.
- THOMPSON, M. 2008. (Ed.) CHNS Elemental Analysers. AMC technical Briefs. The Royal Society of Chemistry.
- TOLEDO, J.,A. P.; TALARICO, M.; CHINEZ, S. J.; AGUDO, E. G. 1983. **A aplicação de modelos simplificados para a avaliação de processo da eutrofização em lagos e reservatórios tropicais**. In: Anais do 12º Congresso brasileiro de engenharia ambiental. Associação brasileira de engenharia sanitária.p.34.
- TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. 2008. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos. 631 p.
- UTERMOHL, H. 1958. Zur vervollkommnung der quantitative phytoplankton-methodik. **Mitteilungen Internationale Vereinigung fur theoretische und angewandte limnologie**. 9 .p1-38.
- VALDERRAMA, G. C. 1981. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. **Marine Chemistry** 10. p.109-112.
- VENABLE, M. E.; PODBIELSKI, M. R. 2019. Impact of substrate material on algal biofilm biomass growth. **Environmental Science and Pollution Research**. 26(7):7256-7262.

- VERCELLINO, I. S. 2007. **Resposta do biofilme aos pulsos de enriquecimento em níveis crescentes de fósforo e nitrogênio em represa tropical mesotrófica (Lago das Ninféias, São Paulo)**. 2007. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Biológicas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro.
- VIDAL, L.; MENDONÇA, R. F.; MARINHO, M. M.; CESAR, D.; ROLAND, F. 2005. Caminhos do carbono em sistemas aquáticos continentais. In: ROLAND, F.; CESAR, D.; MARINHO, M.. **Lições de limnologia**. São Carlos: Rima. p. 193-208.
- VINÇON-LEITE, B.; CASENAVE, C. 2019. Modelling eutrophication in lake ecosystems: A review. **Science of the total environment**. 651 (2):2985-3001.
- VROMAN, I., TIGHZERT, L. 2009. Biodegradable Polymers, **Materials**, 2(2):307-344.
- WANG, G. X.; ZHANG, L. M.; CHUA, H.; LI, X. D.; XIA, M. F.; PU, P. M. 2009. A mosaic community of macrophytes for the ecological remediation of eutrophic shallow lakes. **Ecological Engineering**, 35(4): 582-590.
- WANG, Z.; ZHANG, Z.; ZHANG, Y.; ZHANG, J.; YAN, S.; GUO, J. 2013. Nitrogen removal from Lake Caohai, a typical ultra-eutrophic lake in China with large scale confined growth of *Eichhornia crassipes*. 92 (2): 177-183.
- WETZEL, R. G. 1983. Dynamics of periphytic communities. In: WETZEL, Robert G. **Periphyton of freshwater ecosystems**. Vaxjo: Dr W Junk Publishers. p. 5-10.
- WETZEL, R. G. 2001. The phosphorus cycle. In: WETZEL, Robert G. **Limnology: lake and river ecosystems**. San Diego: Elsevier. p. 239-286.
- WU, Y.; LIU, J.; YANG, L.; CHEN, H.; ZHANG, S.; ZHAO, H.; ZHANG, N. 2011. Allelopathic control of cyanobacterial blooms by periphyton biofilms. **Environmental Microbiology**. 13(3):604-615.
- YI, H; KONG, M.; HAN, M.; FAN, C. 2016. Influence of sediment resuspension on the efficacy of geoenvironmental materials in the control of internal phosphorous loading from shallow eutrophic lakes. **Environmental pollution**. 219.p.568-579.
- YUAN, Y.; LEE, T.R.; 2013. Contact angle and wetting properties. **Surface science techniques**. Springer-verlag, Heidelberg. 51.p.3-34.
- ZAMPARAS, M. ZACHARIAS, L. 2014. Restoration of eutrophic freshwater by managing internal nutrient loads. A review. **Science of The Total Environment**, 496, p.551-562.