

## ENSAYO PARA REHABILITAR LA CALIDAD DEL AGUA DE UNA LAGUNA EUTROFIZADA MEDIANTE UNA ZEOLITA ARGENTINA

Laboratory test to rehabilitate the water quality of a eutrophic lagoon with an Argentine zeolite

Beatriz López-Sánchez<sup>1,3\*</sup>, María Alcira Trinelli<sup>2,3</sup>,  
Ángeles Rodríguez<sup>1,3</sup>, Pablo Leal<sup>3,4</sup> y Rodrigo Sinistro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ecología, Genética y Evolución de Buenos Aires (IEGEBA). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN), Universidad de Buenos Aires (UBA), Buenos Aires (BA), Argentina. <sup>2</sup> Dpto. de Química Inorgánica, Analítica y Química Física. FCEN, UBA, BA, Argentina. <sup>3</sup> Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS). UBA, BA, Argentina. <sup>4</sup> Dpto. de Ciencias Geológicas. FCEN, UBA, BA, Argentina.\*bealopezsanchez@gmail.com

### RESUMEN

Las lagunas urbanas son reservorios de biodiversidad, sitios de recreación, educación y turismo, son afectadas por el ingreso excesivo de nutrientes producto de la actividad antrópica. Esto causa un estado de eutrofización que impacta fuertemente en su estructura, funcionamiento y dinámica. Una alternativa para mitigar estos efectos es mediante la “geoingeniería”, el uso de un mineral (zeolita), con gran capacidad de adsorción e intercambio iónico, pudiendo aliviar la carga de nutrientes y las condiciones que favorecen la eutrofización. Se experimentó con una zeolita natural argentina tratada con sodio y cloruro de hierro (ZFe). El objetivo fue evaluar en experimento de laboratorio la capacidad de ZFe para remover el fósforo del agua de una laguna eutrofizada de Buenos Aires, y determinar cambios en la calidad del agua. Se monitorearon durante 8 días parámetros físico-químicos (turbidez, oxígeno disuelto-OD, pH, conductividad, nitrógeno, fósforo), la biomasa fitoplanctónica (Chl-*a*), y concentración de cianobacterias. Los resultados indicaron que ZFe fue eficiente en la adsorción del fósforo del agua, promoviendo una reducción de la densidad de la cianobacteria *Microcystis aeruginosa*, y del estimador de la biomasa (Chl-*a*). Se observó un aumento de la transparencia del agua y OD al final del experimento respecto del control. Teniendo en cuenta el incremento en la calidad del agua obtenido a pequeña escala con este mineral, se propone su utilización como una potencial herramienta para ensayos de mesocosmos y su potencial combinación con otras metodologías empleadas en la rehabilitación de cuerpos de agua eutrofizados.

**Palabras clave:** lagos urbanos, fósforo, zeolita tratada con hierro, cianobacteria.

**Keywords:** urban lakes, phosphorus, zeolite with iron, cyanobacteria.

### INTRODUCCIÓN

El enriquecimiento acelerado de las aguas producto de la entrada exógena de nutrientes limitantes para el fitoplancton –fósforo y nitrógeno– como consecuencia de acciones humanas (eutrofización cultural), es uno de los problemas más comunes del deterioro del agua en lagos urbanos, afectando la salud del ecosistema y comprometiendo el aprovechamiento del recurso agua (Quirós *y col.*, 2006; Mishra *y col.*, 2023). Las lagunas urbanas son espacios para la recreación, educación, turismo, y son

valiosos reservorios de biodiversidad, y no escapan de ser impactadas al recibir afluentes con altas cargas de nutrientes conllevándolas a procesos de eutrofización (Gulati *y col.*, 2012; Waajen *y col.*, 2014). La eutrofización impacta sobre la estructura, funcionamiento y dinámica ecológica de los ecosistemas acuáticos, afectando la calidad del agua debido a la liberación de toxinas por las cianobacterias, provocando pérdida de biodiversidad y decaimiento de la vegetación acuática (Huisman *y col.*, 2018).

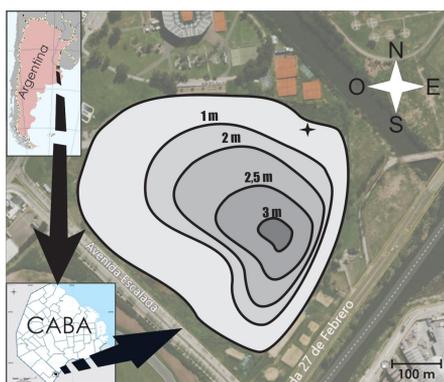
El fósforo ha mostrado una relación directa con la biomasa de algas fitoplanctónicas (Scheffer *y col.*, 1993). Existen varios métodos para eliminar los compuestos de fósforo (ej. adsorción, intercambio iónico, coagulación, etc.) (Park *y col.*, 2017). En la actualidad, los procesos de adsorción presentan alta efectividad, ausencia de toxicidad, simplicidad, bajo costo y la disponibilidad de una amplia gama de adsorbentes (Goscianska *y col.*, 2018). Debido a su gran área superficial, alta capacidad de intercambio iónico, bajo costo y amplia disponibilidad, las zeolitas se han utilizado ampliamente como adsorbentes efectivos para eliminar contaminantes (ej. control de olores, tratamiento de agua, catálisis química, etc.) (Gallo-González y Vázquez-Rodríguez, 2021). El objetivo de este trabajo fue evaluar la efectividad de una zeolita de origen argentino tratada con hierro para la adsorción de fósforo de la columna de agua y en particular evaluar los efectos sobre las variables fisicoquímicas (FQ) y biológicas en agua de una laguna eutrofizada, en una experiencia llevada a cabo en cámara de cultivo. De esta manera diseñar un protocolo de aplicación para controlar a la comunidad fitoplanctónica, especialmente a las cianobacterias, en cuerpos de agua eutróficos o hipereutróficos, por medio de una regulación de tipo “*Bottom up*” (Carpenter, 1988).

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

El agua de la Reserva Ecológica Lago Lugano, Ciudad Autónoma de Buenos Aires (Figura 1), fue recolectada en mayo 2023, trasladada al laboratorio de limnología, IEGEBA-Ciudad Universitaria, y mantenida en aclimatación por 72h. Fueron preparados Erlenmeyer (vol. 500 ml) con el agua previamente filtrada con una red de zooplancton (47  $\mu\text{m}$ ). Como adsorbente fue empleada una zeolita Clinoptilolita procedente del yacimiento Anita (Provincia de La Rioja, Argentina), tratada previamente con NaCl y FeCl<sub>3</sub> en el laboratorio de aguas (INGEIS) y con tamaño de partícula entre 63 y 105  $\mu\text{m}$ , en adelante ZFe.

Fueron evaluados dos tratamientos por triplicado, un control (C) sin ZFe, el tratamiento 1 (T1) con una concentración de 10 g/l ZFe, y un tratamiento 2 (T2) donde se utilizó la misma cantidad de ZFe, pero en dos aplicaciones, la mitad (5 g/l) al inicio y la restante a las 72h, alcanzando la misma concentración que en el T1. Los Erlenmeyers fueron colocados en una cámara de cultivo por una semana a temperatura (22°C) y fotoperiodo

constante (12h:12h), se tomaron las muestras correspondientes al inicio de la experiencia ( $t_0$ ) y luego se procedió a colocar la ZFe en ambos tratamientos (T1 y T2). Las siguientes muestras fueron registradas a las 24h ( $t_1$ ), 72h ( $t_2$ ) y a los ocho días ( $t_3$ ). En cada recipiente y en cada tiempo fueron medidas las variables FQ en la capa subsuperficial del agua. Además, se tomaron muestras de agua para clorofila *a* fitoplanctónica, nutrientes y recuentos de la fracción fitoplanctónica (nano y microfitoplancton). Fueron empleados instrumentos electrónicos portátiles para la medición de las variables FQ: temperatura del agua, pH, conductividad; oxígeno disuelto (OD) (YSI/ProODO); turbidez (turbidímetro/2100P, HACH®). Para determinar la concentración de clorofila *a* fitoplanctónica (Chl-*a*) un volumen conocido de agua (80 ml) fue filtrado a través de filtros de fibra de vidrio Whatman® GF/F y se los conservó a  $-20^{\circ}\text{C}$ . En la extracción del pigmento se colocaron los filtros en un volumen conocido de etanol caliente (8mL) y se los conservó en oscuridad durante 24h a  $4^{\circ}\text{C}$  (Marker y col., 1980). Luego, se estimó la biomasa fitoplanctónica por espectrofotometría (HACH DR 2800) registrándose los valores antes y después de acidificar con HCl 1 M. Los nutrientes disueltos (nitrato  $\text{NO}_3^-$  y fósforo reactivo soluble FRS) fueron analizados después de la filtración de la muestra a través de membranas de fibra de vidrio (Whatman® GF/F). Fue empleado un espectrofotómetro HACH DR 2800 y los correspondientes kits de reactivos HACH®. Las concentraciones totales de nitrógeno (NT) y fósforo (PT) se determinaron al inicio y al final de la experiencia ( $t_0$  y  $t_3$ ), se realizó una digestión siguiendo la metodología descrita por Valderrama (1981), para luego analizar los nutrientes disueltos con la misma metodología ya descrita. Las muestras para el análisis cuantitativo del fitoplancton se fijaron en solución de Lugol acidificada al 1%, efectuando los recuentos con un microscopio invertido a 400X (Olympus CKX41) de acuerdo con Utermöhl (1958).

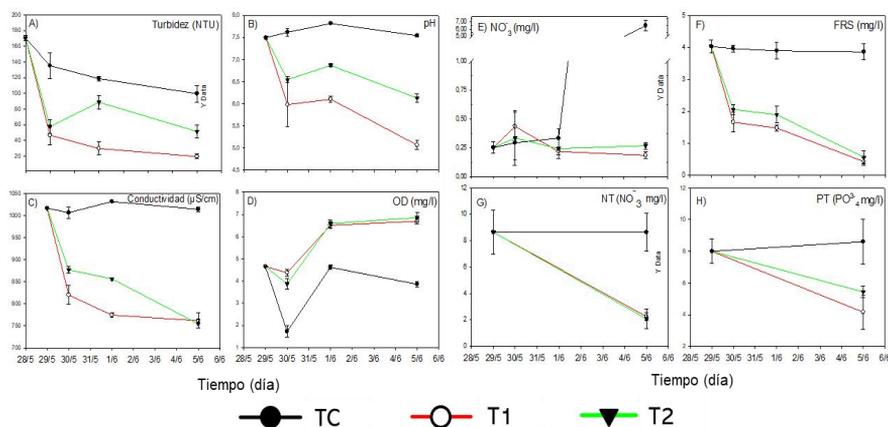


**Figura 1.** Localización geográfica relativa de la Reserva Ecológica Lago Lugano, Ciudad Autónoma de Buenos Aires (CABA), Argentina.

**Análisis de datos.** Para detectar diferencias en las variables FQ y biológicas entre tratamientos a lo largo del tiempo del experimento fue realizado un análisis de varianza de medidas repetidas (AnovaRM), utilizando el paquete estadístico JASP v0.18.3 (2024).

## RESULTADOS

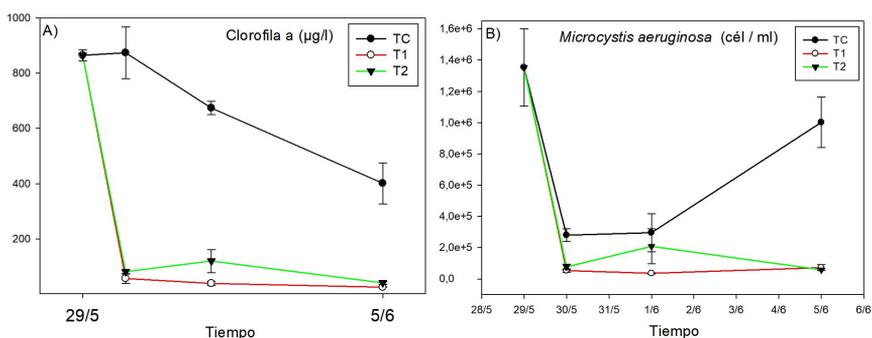
Las variables FQ permanecieron constantes en los controles durante el tiempo del experimento, no así en los tratamientos, evidenciando un efecto de la ZFe sobre estas (Figura 2). Así observamos que la turbidez, pH y conductividad mostraron una fuerte disminución en 24h en ambos tratamientos (T1, T2) ( $p < 0,001$ ), a diferencia del control (TC) donde se mantuvieron relativamente constante (Figuras 2A, 2B, 2C). Aunque en T2 estos cambios son más suaves y al final del experimento ( $t_3$ ) alcanzan niveles intermedios entre el TC y T1, al menos para el pH y la turbidez. El OD desciende cerca de 4 mg/l en 24h ( $t_1$ ) en ambos tratamientos, luego incrementa y llega a niveles de saturación al octavo día ( $t_3$ ). Mientras en TC desciende por debajo de 2 mg/l en 24h, observando un aumento en los dos últimos tiempos de muestreo, aunque siempre permanece a niveles inferiores a los registrados en los tratamientos ( $< 4$  mg/l) ( $p < 0,001$ ) (Figura 2D).



**Figura 2.** Variaciones temporales y de acuerdo al tratamiento con ZFe de las variables F-Q, se muestra la media y desviación estándar (media±DE).

**Nutrientes.** El nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) se mantuvo a niveles similares durante los primeros tres días del experimento en todos los tratamientos, aunque a 72h ( $t_3$ ) mostró un fuerte incremento en el control (TC), observándose diferencias significativas respecto a los tratamientos ( $p < 0,001$ ) (Figura 2E).

Se detectó una disminución en FRS a partir de las 24h ( $t_1$ ) en los tratamientos con zeolita (T1 y T2) con respecto al control ( $p < 0,001$ ), alcanzando niveles por debajo de 1-mg/l al octavo día, removiéndose entre 86-89% del FRS. A diferencia del control que se mantuvo constante a niveles cercanos a los 4 mg/l durante toda la experiencia (Figura 2F). No se observaron diferencias significativas en los niveles de FRS ( $p > 0.1$ ) y  $\text{NO}_3^-$  ( $p > 0.9$ ) entre los tratamientos (T1, T2) a lo largo del experimento. Al final de la experiencia, los tratamientos con zeolita mostraron una disminución significativa en la concentración de PT y NT con respecto al inicio de la experiencia ( $t_0$ ) ( $p < 0,001$ ), en contraste al control que se mantuvo constante (Figuras 2G, 2H).



**Figura 3.** (A) Cambios en la concentración de Ch-a. (B) Efecto de la ZFe sobre la concentración de la cianobacteria *Microcystis aeruginosa* (Media $\pm$ DE).

La Chl-a disminuyó a las 24hs ( $t_1$ ) en ambos tratamientos con zeolitas (T1 y T2), y se mantuvo a bajas concentraciones hasta el final de la experiencia. Si bien en el control TC disminuyó también a partir de las 72h ( $t_3$ ), esta disminución no fue tan marcada como en los tratamientos con zeolitas, manteniendo niveles superiores a los tratamientos ( $\text{TC} > \text{T1} = \text{T2}$ ,  $p < 0,001$ ). Respecto a la biomasa de *Microcystis aeruginosa* (Kutz.) Kutz., se observó una disminución significativa de la biomasa desde el inicio de la experiencia ( $t_1$ ) en todos los casos (control y tratamiento), no obstante, en TC (control) ocurrió un incremento después de 72h finalizando en niveles superiores a los tratamientos ( $p < 0,001$ ) (Fig. 3B).

## DISCUSIÓN

Es necesario investigar en el desarrollo de nuevos adsorbentes: económicos, asequibles y que no representen un riesgo para el ambiente. Existen experiencias con productos comerciales como “phoslock” donde la

eficiencia de remoción es mayor por unidad del material utilizado (Lürling y van Oosterhout, 2013). Si bien, las cantidades utilizadas en esta experiencia son altas en comparación a la bentonita comercial “phoslock”, esta experiencia es una primera aproximación para la remoción del fósforo de la columna de agua, con el fin de utilizar la ZFe en conjunto con otras técnicas de rehabilitación como la fitorremediación (Annadotter *y col.*, 1999; Søndergaard *y col.*, 2000; Takamura *y col.*, 2003; Fontanarrosa *y col.*, 2019) y la biomanipulación. Los resultados logrados señalan que la ZFe favoreció la adsorción-remoción del fósforo por encima del 80%, conllevando a una reducción de la abundancia de cianobacterias, acompañada de un aumento de la calidad del agua respecto del control. Esta reducción de la biomasa de cianobacterias puede estar dada por la adsorción del FRS como también por un efecto de arrastre (floculación) sobre la biomasa fitoplanctónica, como ha ocurrido en experimentos con otros materiales (Wang *y col.*, 2019).

El descenso en la conductividad está relacionado con un menor contenido de iones en la columna de agua probablemente debido a la adsorción o sedimentación por el agregado de la zeolita. De la misma manera, la disminución del pH en los tratamientos con ZFe puede explicarse por el efecto de adsorción de aniones con propiedades básicas sobre la superficie de la zeolita (Goscianska *y col.*, 2018). Nuestros resultados señalan que al agregar ZFe por etapas, como en T2, produce las mismas ventajas sobre la calidad del agua que con T1, pero causa una menor caída del pH. Los cuerpos de agua eutrofizados suelen tener un pH entre 7 y 11 (O’Farrell *y col.*, 2019), por lo que condiciones de pH elevado (8-11) pueden reducir la eficiencia de la eliminación de fosfato de los materiales que contienen Fe por la ocupación de sitios para la adsorción de aniones con oxidrilos (Goscianska *y col.*, 2018). Por otro lado, un pH bajo puede incrementar la solubilidad de los metales pesados; al incrementar el pH se favorece la precipitación de metales que forman oxihidroxo complejos acuosos que suelen precipitar al alcanzar su valor de Kps (constante de producto de solubilidad), como es comprobado en un intervalo de pH entre 4 y 6 por García-Sánchez *y col.* (1999). Así, un valor de pH cercano a 6 puede resultar óptimo tanto para la adsorción de fosfato, como para estabilizar los metales en la interfase agua-sedimento.

Los resultados obtenidos permiten proponer a la zeolita Clinoptilolita tratada con hierro (ZFe) como una potencial herramienta en la rehabilitación de cuerpos de agua eutrofizados en sinergia junto a otras técnicas de restauración.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica FONCyT de Argentina y el proyecto PICT 2018-3666 por brindar los fondos para el desarrollo de la investigación. Al IEGEBA y al INGEIS por facilitar sus laboratorios para el desarrollo de este proyecto.

## LITERATURA CITADA

- Annadotter, H., G. Cronberg, R. Aagren, B. Lundstedt, P. A. Nilsson y S. Ströbeck. 1999. Multiple techniques for lake restoration. *Hydrobiologia* 395/396: 77-85.
- Carpenter, S.R (Ed.). 1988. Complex interactions in lake communities. Springer.
- Fontanarrosa, M. S., L. Allende, A. M. Rennella, M. B. Boveri y R. Sinistro. 2019. A novel device with macrophytes and bio balls as a rehabilitation tool for small eutrophic urban ponds: A mesocosm approximation. *Limnologica* 74: 61-72.
- Gallo-González, A.K. y G.A. Vázquez-Rodríguez. 2021. Uso de zeolitas para el control de fuentes no puntuales de contaminación del agua: revisión. *Ing. del Agua* 25(4): 241-255.
- García-Sánchez, A., A. Alastuey y X. Querol. 1999. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *Sci Total Environ* 242(1-3): 179-188.
- Goscianska, J., M. Ptaszewska-Koniarz, M. Frankowski, M. Franus, R. Panek y W. Franus. 2018. Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash. *J Colloid Interface Sci* 513: 72-81.
- Gulati, R.D., L.M.D. Pires y E. van Donk. 2012. Restoration of Freshwater Lakes. En: *Restoration Ecology: The New Frontier* (van Andel, J. y J. Aronson, Eds.). John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.
- Huisman, J., G.A. Codd, H.W. Paerl, B.W. Ibelings, J.M.H. Verspagen y P.M. Visser. 2018. Cyanobacterial blooms. *Nat. Rev. Microbiol.* 16: 471-483.
- JASP Team. 2024. JASP (Version 0.18.3) [Computer software].
- Lüring, M. y F. van Oosterhout. 2013. Controlling eutrophication by combined bloom precipitation and sediment phosphorus inactivation. *Water Res* 47: 6527-37.
- Marker, A.F.H., A. Nusch, H. Rai y B. Riemann. 1980. The measurement of photosynthetic pigments in freshwater and standardization of methods: conclusions and recommendations. *Arch. Hydrobiol.* 14: 91-106.
- Mishra, S., R. P. Stumpf, B. A. Schaeffer y P.J. Werdell. 2023. Recent changes in cyanobacteria algal bloom magnitude in large lakes across the contiguous United States. *Sci. Total Environ.* 897:165253.
- O'farrell, I., C. Motta, M. Forastier, W. Polla, S. Otaño, N. Meichtry y R. Lombardo. 2019. Ecological meta-analysis of bloom-forming planktonic Cyanobacteria in Argentina. *Harmful Algae* 83: 1-13.
- Park, T., V. Ampunan, S. Maeng y E. Chung. 2017. Application of steel slag coated with sodium hydroxide to enhance precipitation-coagulation for phosphorus removal, *Chemosphere* 167: 91-97.
- Quirós, R., M. B. Boveri, C. A. Petracchi, A. M. Rennella y J. J. Rosso. 2006. Los efectos de la agriculturización del humedal pampeano sobre la eutrofización de sus lagunas. En: *Eutrofização América do Sul: Causas, conseqüências e tecnologias de gerenciamento e controle*. (Galizia Tundisi, J., T. Matsumura-Tundisi, C. Sidagis Galli, Eds.). Instituto Internacional de Ecologia e Gerenciamento Ambiental, Academia Brasileira de Ciências: 1-16.
- Scheffer, M., S.H. Hopper, M.L. Meijer, B. Moss y E. Jeppesen. 1993. Alternative equilibria in shallow lakes. *Trends Ecol. Evol.* (Amst.) 8:275-279.
- Søndergaard, M., E. Jeppesen, J.P. Jensen y T. Lauridsen. 2000. Lake restoration in Denmark. *Lakes Reservoirs Res Manage* 5:151-159.
- Takamura, N., Y. Kadono, M. Fukushima, M. Nakagawa y O. K. Baik-H. 2003. Effects of aquatic macrophytes on water quality and phytoplankton communities in shallow lakes. *Ecol. Res.* 18:381-395
- Utermöhl, H. 1958. Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplankton-Methodik. (For the perfection of quantitative phytoplankton

- methodology). *Mitteilungen. Communications. Verh. - Int. Ver. Theor. Angew. Limnol.* 9:1-38. <https://doi.org/10.1080/05384680.1958.11904091>.
- Valderrama, J. C. 1981. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. *Marine Chemistry* 10: 109–122.
- Waajen, G. W. A. M., E. J. Faasen y M. Lürling. 2014. Eutrophic urban ponds suffer from cyanobacterial blooms: Dutch examples. *Environ. Sc. Pollut. Res.* 21, 9983–9994.
- Wang, C., Q. Cai, B. Feng, S. Feng, C. Tian, X. Jiang y B. Xiao. 2019. Improving the performance of shipboard rotary drum filters in the removal of cyanobacterial blooms by cationic polyacrylamide flocculation. *Sep. Purif. Technol.* 215: 660-669.