

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

APLICAÇÃO DA GEOENGENHARIA COMO
FERRAMENTA PARA CONTROLE DE
FLORAÇÕES DE ALGAS E DA FERTILIZAÇÃO
INTERNA DE FÓSFORO EM UM ECOSSISTEMA
AQUÁTICO EUTROFIZADO

José Neuciano Pinheiro de Oliveira

Belo Horizonte

2017

**APLICAÇÃO DA GEOENGENHARIA COMO
FERRAMENTA PARA CONTROLE DE FLORAÇÕES
DE ALGAS E DA FERTILIZAÇÃO INTERNA DE
FÓSFORO EM UM ECOSSISTEMA AQUÁTICO
EUTROFIZADO**

José Neuciano Pinheiro de Oliveira

José Neuciano Pinheiro de Oliveira

**APLICAÇÃO DA GEOENGENHARIA COMO
FERRAMENTA PARA CONTROLE DE FLORAÇÕES
DE ALGAS E DA FERTILIZAÇÃO INTERNA DE
FÓSFORO EM UM ECOSISTEMA AQUÁTICO
EUTROFIZADO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição

Orientador: Eduardo von Sperling

Co-orientadora: Vanessa Becker

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2017

O48a

Oliveira, José Neuciano Pinheiro de.

Aplicação da geoengenharia como ferramenta para controle de florações de algas e da fertilização interna de fósforo em um ecossistema aquático eutrofizado [manuscrito / José Neuciano Pinheiro de Oliveira. - 2017.

xvi, 126 f., enc.: il.

Orientador: Eduardo von Sperling .
Coorientadora: Vanessa Becker.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 118-126.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. Lagos - Restauração - Teses. 4. Floculação - Teses. I. Von Sperling, Eduardo. II. Becker, Vanessa. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos
Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL
Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br
<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

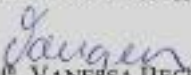
FOLHA DE APROVAÇÃO

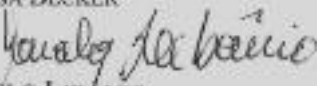
Aplicação da Geoengenharia Como Ferramenta Para Controle de Florações de Algas
e da Fertilização Interna de Fósforo Em Ecossistemas Aquáticos Eutrofizados

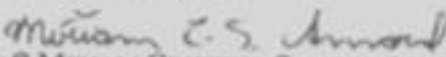
JOSÉ NEUCIANO PINHEIRO DE OLIVEIRA

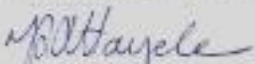
Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

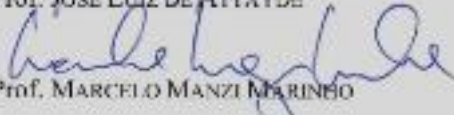

Prof. EDUARDO VON SPERLING


Prof. VANESSA BECKER


Prof. MARCELO LIBANIO


Prof. MIRIAM CRISTINA SANTOS AMARAL MORAVIA


Prof. JOSÉ LUIZ DE ATTAYDE


Prof. MARCELO MANZI MARINHO

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

Prof. Nilo de Oliveira Nascimento
Coordenador

Prof. Eduardo von Sperling
Orientador

Belo Horizonte, 21 de dezembro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora das Graças, por ter me dado saúde, coragem e sabedoria durante toda essa fase da pós-graduação e pelas oportunidades concedidas e graças alcançadas.

A CAPES pela concessão de bolsa de doutorado e pelo financiamento da pesquisa através do projeto CAPES-NUFFIC.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo von Sperling e a minha co-orientadora Profa. Dra. Vanessa Becker pela orientação neste trabalho. Agradeço pela oportunidade e confiança depositada em meu trabalho, pela força, contribuição e motivação, principalmente nesta reta final que foi muito difícil, porém facilitada pelas suas palavras de incentivo e apoio. O aprendizado que tive com vocês levarei para o resto da minha vida.

Aos professores Dr. José Luiz de Attayde e Dr. Marcelo Libânio, pelas valorosas contribuições na minha banca de qualificação.

Aos professores Dra. Miriam Cristina Santos Amaral Moravia, Dr. Marcelo Libânio, Dr. José Luiz de Attayde e Dr. Marcelo Manzi Marinho pela disponibilidade em participar da minha banca de defesa da tese de doutorado.

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais que colaboraram para minha formação científica e profissional.

Ao LARHISA/UFRN – Laboratório de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pela concessão do espaço físico, equipamentos e materiais, essenciais para realização desta pesquisa.

Ao secretário do PPgSMARH-UFMG Júlio e a todos os funcionários do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG por todo suporte e ajuda durante todo período de doutorado.

Aos meus colegas de doutorado, Jorge, Elias, Carlos Flores, Rafael, Bernardo, Débora Ferreira, Colin, Laura, Taiana, Marcos Mol pela grande amizade e pelos momentos de descontração e lazer juntos.

Aos meus colegas do projeto MEVEMUC-ELISA, Fabiana, Débora Heloísa, Carlos, Hérika, Ingrid, Isaac, Raul, Daniel, André, Izabel, Jonas, Jade, Jéssica Leite, Gabi, Pablo e Jéssica

Papera pela ajuda nas coletas, na organização dos dados e nas análises de laboratório. Com vocês o exaustivo trabalho de campo e de laboratório se tornou muito mais divertido e descontraído. São momentos inesquecíveis que vou levar para o resto da vida.

Aos meus pais, Francisco Gonçalves de Oliveira (Seu Chico Isabel) e Emília Maria Pinheiro de Oliveira (Dona Zanira), aos meus irmãos Neiliane Pinheiro de Oliveira e Francisco Neudiano Pinheiro de Oliveira e a toda minha família que, apesar da distância, sempre me deram apoio, confiança e palavras de conforto nos momentos difíceis. Tenho muito orgulho de ser o primeiro doutor dessa família tão carismática e batalhadora.

“A todos vocês, que fizeram parte de mais esta fase da minha vida e que, de uma outra forma contribuíram para esta conquista, meus sinceros agradecimentos”.

RESUMO

A eutrofização é considerada o principal problema de degradação da qualidade da água de ecossistemas aquáticos continentais, sendo causada pelo enriquecimento das águas superficiais por nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio, com consequente aumento excessivo da produtividade primária e a possível ocorrência de florações de algas e cianobactérias. Nesse sentido, torna-se relevante o desenvolvimento de técnicas inovadoras de restauração de lagos, tais como a aplicação da geoengenharia, a qual tem se tornado uma ferramenta promissora para reduzir a liberação de fósforo a partir do sedimento e remover a biomassa algal em ecossistemas aquáticos continentais. Este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação de técnicas de geoengenharia para o controle de florações de algas e da fertilização interna por fósforo em um ecossistema aquático eutrofizado localizado na região semiárida tropical. Os experimentos em escala piloto foram realizados com água do reservatório Gargalheiras, localizado na região semiárida do estado do Rio Grande do Norte, Brasil. Os experimentos consistiram em testes de adsorção de fosfato com uso dos adsorventes de fósforo em fase sólida argila bentonita natural (BEN) e argila bentonita modificada com lantânio (BML), além de testes de floculação e sedimentação da biomassa algal e de fósforo com aplicação dos floculantes cloreto de polialumínio (PAC) e sulfato de alumínio (Al_2SO_4), isolados ou combinados com os lastros argila bentonita natural da região (BEN) e argila bentonita modificada com lantânio (BML). Por fim foram realizados experimentos piloto de capeamento do sedimento límnic com aplicação da BML isoladamente ou combinada aos floculantes PAC e Al_2SO_4 em doses selecionadas de acordo com as cargas de fósforo presentes na água e no sedimento do reservatório. Nos testes de adsorção de fosfato pelas argilas BML e BEN foi observado que as capacidades máximas de adsorção de fosfato por ambas argilas são reduzidas consideravelmente em águas naturais com características físico-químicas que interferem no processo de adsorção, tais como a presença de substâncias húmicas associadas a valores elevados de pH acima de 8. Os resultados dos testes de floculação e sedimentação mostraram que a aplicação isolada dos floculantes apresentou o mesmo efeito na remoção da biomassa algal e do fósforo total em relação aqueles tratamentos com combinação desses agentes com as argilas, deixando o meio em condições mesotróficas ($Chl-a < 12 \mu g.L^{-1}$; $P \text{ total} < 60 \mu g.L^{-1}$) e sendo efetivo para o controle da eutrofização no reservatório Gargalheiras em um curto período de tempo. Os experimentos de capeamento do sedimento límnic mostraram que a aplicação da técnica de capeamento do sedimento com BML na dose de 100g BML: 1g P é efetiva a curto/médio prazo no controle da fertilização interna de fósforo do reservatório Gargalheiras em condições aeróbias e com faixa de pH entre 6 e 8. Foi observado ainda que a aplicação da técnica “*flock & lock*” com uso da BML em conjunto com baixas doses dos floculantes Al_2SO_4 e PAC não apresenta vantagens em relação ao controle das cargas internas de fósforo realizado pela aplicação isolada da BML no reservatório Gargalheiras. Conclui-se que a aplicação das técnicas de geoengenharia utilizadas nesse estudo foram eficientes na remoção da biomassa algal e do fósforo da coluna d’água do reservatório, além de apresentar alto desempenho na imobilização do P no sedimento e realizar o controle da fertilização interna.

Palavras-chave: Restauração de lagos, geoengenharia, floculação, argila bentonita.

ABSTRACT

Eutrophication is considered a serious problem of freshwater systems caused by the enrichment of water by nutrients, typically phosphorus and nitrogen, resulting in increase of primary production and blooms of algae and cyanobacteria. In this sense, the development of innovative lake restoration techniques, such as geoengineering, has become a promising tool to reduce the internal P loading and to control eutrophication in freshwaters. The aim of this study was to evaluate the application of geoengineering techniques for the control of algal blooms and internal P loading in a eutrophic ecosystem located in the tropical semiarid region. The experiments were carried out with water from the Gargalheiras reservoir, located in the semi-arid region of the state of Rio Grande do Norte, Brazil. The first experiments consisted of phosphate adsorption tests by natural bentonite clay (BEN) and lanthanum modified bentonite clay (LMB). Other experiments consisted in tests to evaluate the flocculation and sedimentation of algal biomass and phosphorus with the application of flocculants polyaluminium chloride (PAC) and aluminum sulphate (Al_2SO_4) flocculants isolated or combined with the ballasts natural bentonite clay (BEN) and lanthanum-modified bentonite clay (LMB). Sediment capping experiments were carried out with application of LMB isolated or in combination with PAC or Al_2SO_4 using selected doses according to the P loads present in the water and the sediment of the reservoir. For the P adsorption tests by the LMB and BEN clays it was observed that the maximum capacities of phosphate adsorption by natural and lanthanum-modified bentonite clays are considerably reduced in natural waters with physicochemical characteristics that interfere with the adsorption process, such as the presence of humic substances associated with a high pH. The results of the flocculation and sedimentation tests showed that the isolated application of the flocculants had the same effect in the removal of algal biomass and total phosphorus in relation to those treatments with a combination of these agents with the clays, resulting in mesotrophic conditions ($\text{Chl-}a < 12 \mu\text{g.L}^{-1}$; Total P $< 60 \mu\text{g.L}^{-1}$) and being effective for a control of eutrophication in the Gargalheiras reservoir. Finally, the sediment capping experiments showed that the isolated application of the LMB in the dose of 100 g LMB: 1 g P is effective in the control of internal P loading of Gargalheiras reservoir under aerobic conditions and with pH ranging from 6 and 8. It was also observed that the use of LMB combined with low doses of the flocculants Al_2SO_4 and PAC does not present advantages in relation to the control of the internal P loading carried out by LMB solely. In conclusion, the application of geoengineering techniques used in this study were efficient in the removal of algal biomass and total phosphorus from the water column of the Gargalheiras reservoir, presenting high performance in the immobilization of P in the sediment and control of internal P loading.

Keywords: Lake restoration, geoengineering, flocculation, bentonite clay.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE TABELAS.....	XV
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	XVII
INTRODUÇÃO GERAL	1
EUTROFIZAÇÃO: CAUSAS E CONSEQUÊNCIAS.....	2
FÓSFORO COMO NUTRIENTE LIMITANTE PARA A PRODUÇÃO PRIMÁRIA	4
TÉCNICAS DE RESTAURAÇÃO DE ECOSISTEMAS AQUÁTICOS	7
<i>Bio manipulação como técnica de restauração de ecossistemas aquáticos</i>	<i>8</i>
<i>Métodos físicos para restauração de ecossistemas aquáticos</i>	<i>9</i>
<i>Aplicação da geoengenharia como técnica de restauração de ecossistemas eutrofizados.....</i>	<i>12</i>
ÁREA DE ESTUDO.....	19
OBJETIVOS.....	20
CAPÍTULO 1: ADSORÇÃO E REMOÇÃO DE FOSFATO POR ARGILA BENTONITA NATURAL E POR ARGILA BENTONITA MODIFICADA COM LANTÂNIO EM ÁGUA DEIONIZADA E EM ÁGUA EUTROFIZADA DE UM RESERVATÓRIO DA REGIÃO SEMIÁRIDA TROPICAL	22
RESUMO	22
ABSTRACT.....	23
INTRODUÇÃO.....	24
MATERIAL E MÉTODOS	27
<i>Amostragem e caracterização da água do reservatório</i>	<i>27</i>
<i>Argilas utilizadas nos experimentos</i>	<i>28</i>
<i>Delineamento experimental</i>	<i>29</i>
RESULTADOS	31
DISCUSSÃO	35
CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS	41
CAPÍTULO 2: APLICAÇÃO COMBINADA DE FLOCULANTES E ARGILAS BENTONITAS NATURAL E MODIFICADA COM LANTÂNIO COMO FERRAMENTA PARA A RESTAURAÇÃO DE UM RESERVATÓRIO EUTROFIZADO DA REGIÃO TROPICAL SEMIÁRIDA.....	47
RESUMO	47
ABSTRACT.....	48
INTRODUÇÃO.....	49
MATERIAL E MÉTODOS	51
<i>Amostragem e caracterização da água do reservatório</i>	<i>51</i>
<i>Produtos químicos utilizados nos experimentos</i>	<i>52</i>
<i>Delineamento experimental</i>	<i>53</i>
RESULTADOS	56
<i>Etapa 1.....</i>	<i>56</i>
<i>Etapa 2.....</i>	<i>59</i>
<i>Etapa 3.....</i>	<i>65</i>
DISCUSSÃO	67
CONCLUSÕES	72
REFERÊNCIAS	73
CAPÍTULO 3: APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE CAPEAMENTO DO SEDIMENTO COM BENTONITA MODIFICADA COM LANTÂNIO PARA O CONTROLE DA FERTILIZAÇÃO INTERNA DE FÓSFORO EM UM RESERVATÓRIO DA REGIÃO SEMIÁRIDA DO BRASIL.....	77
RESUMO	77
ABSTRACT.....	78
INTRODUÇÃO.....	79
MATERIAL E MÉTODOS	82

<i>Amostragem da água bruta e de sedimento</i>	82
<i>Fracionamento do fósforo no sedimento</i>	83
<i>Experimentos de capeamento do sedimento</i>	83
RESULTADOS	87
DISCUSSÃO	97
CONCLUSÕES	107
REFERÊNCIAS	108
CONSIDERAÇÕES FINAIS	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa e localização do ponto de coleta no reservatório Gargalheiras, Rio Grande do Norte, Brasil.....pág.20

Figura 2: Variação da percentagem de remoção de fósforo solúvel reativo (FSR) pela aplicação de 0,1 g de bentonita modificada com lantânio (BML) e de bentonita natural (BEN) em amostras de 50 ml de água do reservatório Gargalheiras nas concentrações de 1, 2, 4, 8, 10, 20, 40, 60, 120, 180 e 240 mg.L⁻¹ de FSR.....pág.32

Figura 3: Variação da percentagem de remoção de fósforo solúvel reativo (FSR) pela aplicação de 0,1 g de bentonita modificada com lantânio (BML) e de bentonita natural (BEN) em amostras de 50 ml de água deionizada nas concentrações de 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 25; 50; 75 e 100 mg.L⁻¹ de FSR.....pág.32

Figura 4: Capacidade de adsorção de fosfato (mg.g⁻¹) da argila bentonita modificada com lantânio (BML) e de uma argila bentonita natural (BEN) em amostras de água deionizada contendo diferentes concentrações de fósforo solúvel reativo (FSR). As linhas representam as isotermas de adsorção de Langmuir obtidas de regressões não-lineares.....pág.34

Figura 5: Capacidade de adsorção de fosfato (mg.g⁻¹) da argila bentonita modificada com La (BML) e de uma argila bentonita natural (BEN) em amostras de água do reservatório Gargalheiras contendo diferentes concentrações de fósforo solúvel reativo (FSR). As linhas representam as isotermas de adsorção de Langmuir obtidas de regressões não-lineares.....pág.34

Figura 6: Valores de clorofila-*a* (µg.L⁻¹) e de pH nos 20 ml do topo de microcosmos com amostras de água do reservatório Gargalheiras tratadas com diferentes concentrações dos flocculantes sulfato de alumínio (Al₂SO₄) e cloreto de polialumínio (PAC) após período de repouso de 1 hora.....pág.58

Figura 7: Valores de fósforo total (µg.L⁻¹) e de pH nos 20 ml do topo de microcosmos com amostras de água do reservatório Gargalheiras tratadas com diferentes concentrações dos flocculantes sulfato de alumínio (Al₂SO₄) e cloreto de polialumínio (PAC) após período de repouso de 1 hora.....pág.58

Figura 8: Valores de fósforo solúvel reativo (µg.L⁻¹) e de pH nos 20 ml do topo de microcosmos com amostras de água do reservatório Gargalheiras tratadas com diferentes concentrações dos flocculantes sulfato de alumínio (Al₂SO₄) e cloreto de polialumínio (PAC) após período de repouso de 1 hora.....pág.59

Figura 9: Valores de clorofila-*a* (µg.L⁻¹) e de pH nos 20 ml do topo de microcosmos com amostras de água do reservatório Gargalheiras após o período de 1 hora em repouso, tratadas com doses fixas de Al₂SO₄ (4 mgAl.L⁻¹) e de PAC (6 mgAl.L⁻¹) combinadas com diferentes concentrações (50, 100, 200 e 400 mg.L⁻¹) de bentonita natural (BEN) e de bentonita modificada com lantânio (BML).....pág.63

Figura 10: Valores de fósforo total (µg.L⁻¹) e de pH nos 20 ml do topo de microcosmos com amostras de água do reservatório Gargalheiras após o período de 1 hora em repouso, tratadas com doses fixas de Al₂SO₄ (4 mgAl.L⁻¹) e de PAC (4 mgAl.L⁻¹) combinadas com diferentes

concentrações (50, 100, 200 e 400 mg.L⁻¹) de bentonita natural (BEN) e de bentonita modificada com lantânio (BML).....pág.64

Figura 11: Valores de fósforo solúvel reativo (µg.L⁻¹) e de pH nos 20 ml do topo de microcosmos com amostras de água do reservatório Gargalheiras após o período de 1 hora em repouso, tratadas com doses fixas de Al₂SO₄ (4 mgAl.L⁻¹) e de PAC (4 mgAl.L⁻¹) combinadas com diferentes concentrações (50, 100, 200 e 400 mg.L⁻¹) de bentonita natural (BEN) e de bentonita modificada com lantânio (BML).....pág.65

Figura 12: Valores de clorofila-*a* (µg.L⁻¹) e de pH nos 50 ml do topo de microcosmos com amostras de água do reservatório Gargalheiras após ensaio em *jar test* com mistura rápida (rotação de 300 rpm por 30s), mistura lenta (rotação de 30 rpm por 20 min) e sedimentação (60 minutos), tratadas com doses fixas de PAC (6 mgAl.L⁻¹), Al₂SO₄ (4 mgAl.L⁻¹), bentonita natural (50 mg.L⁻¹) e de bentonita modificada com lantânio (50 ou 100 mg.L⁻¹) isoladamente ou combinadas.....pág.66

Figura 13: Valores de fósforo total (µg.L⁻¹) e de pH nos 50 ml do topo de microcosmos com amostras de água do reservatório Gargalheiras após ensaio em *jar test* com mistura rápida (rotação de 300 rpm por 30s), mistura lenta (rotação de 30 rpm por 20 min) e sedimentação (60 minutos), tratadas com doses fixas de PAC (4 mgAl.L⁻¹), Al₂SO₄ (4 mgAl.L⁻¹), bentonita natural (50 mg.L⁻¹) e de bentonita modificada com lantânio (50 mg.L⁻¹) isoladamente ou combinadas.....pág.67

Figura 14: Variação das concentrações de oxigênio dissolvido (mg.L⁻¹) na água sobre o sedimento do reservatório Gargalheiras sem aplicação de nenhum tratamento (CONTROLE) e com aplicação dos tratamentos BML na dose de 100g:1g de P (BML 100); Al₂SO₄ na dose de 4 mg.L⁻¹ (Al₂SO₄); PAC na dose de 4 mg.L⁻¹ (PAC); combinação de BML na dose de 100g:1g de P + Al₂SO₄ na dose de 4 mg.L⁻¹ (BML 100 + SFT) e combinação de BML na dose de 100g:1g de P + PAC na dose de 4 mg.L⁻¹ (BML 100 + PAC) ao longo de um experimento com duração de 56 dias.....pág.88

Figura 15: Variação do pH na água sobre o sedimento do reservatório Gargalheiras sem aplicação de nenhum tratamento (CONTROLE) e com aplicação dos tratamentos BML na dose de 100g:1g de P (BML 100); Al₂SO₄ na dose de 4 mg.L⁻¹ (Al₂SO₄); PAC na dose de 4 mg.L⁻¹ (PAC); combinação de BML na dose de 100g:1g de P + Al₂SO₄ na dose de 4 mg.L⁻¹ (BML 100 + SFT) e combinação de BML na dose de 100g:1g de P + PAC na dose de 4 mg.L⁻¹ (BML 100 + PAC) ao longo de um experimento com duração de 56 dias.....pág.89

Figura 16: Variação das concentrações de fósforo solúvel reativo (µg.L⁻¹) na água sobre o sedimento do reservatório Gargalheiras sem aplicação de nenhum tratamento (CONTROLE) e com aplicação dos tratamentos BML na dose de 100g:1g de P (BML 100); Al₂SO₄ na dose de 4 mg.L⁻¹ (Al₂SO₄); PAC na dose de 4 mg.L⁻¹ (PAC); combinação de BML na dose de 100g:1g de P + Al₂SO₄ na dose de 4 mg.L⁻¹ (BML 100 + SFT) e combinação de BML na dose de 100g:1g de P + PAC na dose de 4 mg.L⁻¹ (BML 100 + PAC) ao longo de um experimento com duração de 56 dias.....pág.90

Figura 17: Variação das concentrações de fósforo total (µg.L⁻¹) na água sobre o sedimento do reservatório Gargalheiras sem aplicação de nenhum tratamento (CONTROLE) e com aplicação dos tratamentos BML na dose de 100g:1g de P (BML 100); Al₂SO₄ na dose de 4 mg.L⁻¹ (Al₂SO₄); PAC na dose de 4 mg.L⁻¹ (PAC); combinação de BML na dose de 100g:1g de P +

Al₂SO₄ na dose de 4 mg.L⁻¹ (BML 100 + SFT) e combinação de BML na dose de 100g:1g de P + PAC na dose de 4 mg.L⁻¹ (BML 100 + PAC) ao longo de um experimento com duração de 56 dias.....pág.92

Figura 18: Variação da taxa de liberação de fósforo total (µg.L⁻¹) na água sobre o sedimento do reservatório Gargalheiras sem aplicação de nenhum tratamento (CONTROLE) e com aplicação dos tratamentos BML na dose de 100g:1g de P (BML 100); Al₂SO₄ na dose de 4 mg.L⁻¹ (Al₂SO₄); PAC na dose de 4 mg.L⁻¹ (PAC); combinação de BML na dose de 100g:1g de P + Al₂SO₄ na dose de 4 mg.L⁻¹ (BML 100 + SFT) e combinação de BML na dose de 100g:1g de P + PAC na dose de 4 mg.L⁻¹ (BML 100 + PAC) ao longo de um experimento com duração de 56 dias.....pág.93

Figura 19: Variação da eficiência do capeamento do sedimento em relação ao controle não-tratado (%) na água sobre o sedimento do reservatório Gargalheiras com aplicação dos tratamentos BML na dose de 100g:1g de P (BML 100); Al₂SO₄ na dose de 4 mg.L⁻¹ (Al₂SO₄); PAC na dose de 4 mg.L⁻¹ (PAC); combinação de BML na dose de 100g:1g de P + Al₂SO₄ na dose de 4 mg.L⁻¹ (BML 100 + SFT) e combinação de BML na dose de 100g:1g de P + PAC na dose de 4 mg.L⁻¹ (BML 100 + PAC) ao longo de um experimento com duração de 56 dias.....pág.94

Figura 20: Média (pontos e triângulos) e desvio padrão (barras) das concentrações de FSR em tratamentos com aplicação isolada da BML (*lock*) e dos flocculantes Al₂SO₄ e PAC (*flock*) ou com aplicação combinada desses produtos (*flock & lock*) ao final do período de incubação de 56 dias.....pág.96

Figura 21: Média (pontos e triângulos) e desvio padrão (barras) das concentrações de P total em tratamentos com aplicação isolada da BML (*lock*) e dos flocculantes Al₂SO₄ e PAC (*flock*) ou com aplicação combinada desses produtos (*flock & lock*) ao final do período de incubação de 56 dias.....pág.96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características físico-químicas da argila bentonita natural utilizada nos experimentos de adsorção. Fonte: Bentonisa S.A.....pág.28

Tabela 2: Características físico-químicas da argila bentonítica modificada com La natural utilizada nos experimentos de adsorção. Fonte: Haghseresht *et al.* (2009).....pág.29

Tabela 3: Resultados da ANOVA *two-way* (razões de F e valores de P) para testar os efeitos da aplicação isolada da BML (*lock*) e dos flocculantes Al_2SO_4 e PAC (*flock*) ou da aplicação combinada desses produtos (*flock & lock*) sobre as concentrações de P total ($\mu g.L^{-1}$), FSR ($\mu g.L^{-1}$) na coluna d'água no final do período de incubação experimento (56º dia) e sobre as taxas de liberação de P ($mg.P.m^{-2}.dia^{-1}$) ao longo de todo o experimento.....pág.95

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

BEN: Bentonita natural

BML: Bentonita modificada com lantânio

LMB: Lanthanum modified bentonite

CSIRO: *Commonweath Scientific Industrial Research*

FSR: Fósforo solúvel reativo

P TOTAL: Fósforo total

PAC: Cloreto de polialumínio

INTRODUÇÃO GERAL

Nas últimas décadas o crescimento da população mundial foi acompanhado de um aumento no consumo de recursos naturais de forma insustentável, ocasionando uma maior pressão para a exploração contínua de matérias-primas para os diversos setores de produção industrial e uma demanda crescente para a produção de alimentos pelo setor agrícola. Esse processo vem sendo acompanhado de um aumento na geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, ocasionando a degradação ambiental de diversos ecossistemas naturais ao longo do planeta.

Uma das principais preocupações atuais em relação à degradação ambiental se refere à deterioração da qualidade da água de ecossistemas aquáticos, já que uma adequada qualidade da água é essencial para o abastecimento das populações humanas e animais e para a manutenção do equilíbrio ecológico das comunidades aquáticas e terrestres, além de ser considerada condição básica para utilização do recurso como insumo nos processos industriais e agrícolas.

Dentre os principais problemas relacionados à degradação da qualidade da água de ecossistemas aquáticos pode-se citar a eutrofização, a qual tem como principal causa o enriquecimento dos corpos d'água superficiais por nutrientes, tipicamente fósforo e nitrogênio, advindos principalmente de descargas de esgotos domésticos e industriais de centros urbanos, escoamento de fertilizantes e adubos aplicados às áreas agrícolas, além de fontes difusas naturais das bacias hidrográficas (CARPENTER, 2008; DODDS *et al.*, 2009; SMITH e SCHINDLER, 2009).

O processo de eutrofização está associado a muitos efeitos adversos, tais como o desequilíbrio ecológico devido ao aumento da biomassa fitoplanctônica, redução da transparência da água, problemas com gosto e odor da água, depleção das concentrações de oxigênio dissolvido, perdas econômicas devido à mortalidade de peixes, elevação dos custos com tratamento da água para abastecimento público e para uso industrial, aumento da incidência de doenças, perda do potencial para uso recreacional do ecossistema, necessidade de construção de novos reservatórios e elevação dos custos para gerenciamento e restauração da qualidade da água dos ecossistemas atingidos pelo processo (PRETTY *et al.*, 2003; SCHINDLER *et al.*, 2008; VREDE *et al.*, 2009; MOSS *et al.*, 2013).

Em estados avançados de eutrofização podem ocorrer florações de cianobactérias que, quando submetidas a determinadas condições ambientais, podem produzir toxinas que têm efeitos adversos sobre a saúde humana e animal, sendo consideradas um grave problema ambiental e de saúde pública, principalmente em reservatórios utilizados para abastecimento público. (CARMICHAEL *et al.*, 2001; AZEVEDO *et al.*, 2002; DITTMANN e WIEGAND, 2006;).

Como consequência geral da eutrofização, os ecossistemas aquáticos atingidos pelo processo apresentam progressiva degeneração da qualidade ambiental, comprometendo e inviabilizando os usos múltiplos da água em lagos e reservatórios em diversas partes do mundo (DODDS *et al.*, 2009). Dessa forma, diante da extensão e gravidade do problema da eutrofização e da frequente incidência de florações de cianobactérias potencialmente tóxicas em diversos ecossistemas em escala global, torna-se relevante o desenvolvimento de técnicas inovadoras de restauração da qualidade ambiental desses ecossistemas visando a manutenção e garantia dos serviços ecológicos e sociais dos ecossistemas aquáticos.

Eutrofização: causas e consequências

A eutrofização é considerada o mais importante problema de qualidade da água em ecossistemas aquáticos continentais e costeiros de várias regiões do mundo (SMITH e SCHINDLER, 2009; DOWNING, 2014), podendo ser caracterizada como o processo de enriquecimento das águas por nutrientes, tipicamente fósforo e nitrogênio, resultando no aumento da produção e crescimento de algas e macrófitas aquáticas e no consequente desequilíbrio ecológico e degradação ambiental do ecossistema aquático (CODD *et al.*, 2005; DODDS *et al.*, 2009).

Em lagos naturais pode ser feita uma distinção entre o processo de eutrofização natural e artificial. A eutrofização natural depende somente da geologia local e das características naturais da bacia hidrográfica, já a eutrofização artificial é associada a atividades humanas que aceleram o processo além da taxa equivalente ao processo natural, por exemplo, aumentando o aporte de nutrientes aos ecossistemas aquáticos (SMITH e SCHINDLER, 2009). Esse enriquecimento pode surgir tanto através de fontes externas pontuais e difusas, bem como a partir da fertilização interna no próprio ecossistema, a qual tem como fonte os sedimentos límnicos (SCHINDLER, 2006).

Com a aceleração do processo de eutrofização, mudanças significativas ocorrem no ciclo de nutrientes, refletindo diretamente na qualidade da água dos ecossistemas aquáticos. Com o aumento da disponibilidade de nutrientes ocorre um crescimento excessivo do fitoplâncton, e com a morte e decomposição da matéria orgânica desses microrganismos ocorre uma depleção significativa do oxigênio dissolvido, podendo ocasionar a morte das comunidades aquáticas aeróbias e a perda da qualidade cênica do ambiente (SMITH *et al.*, 1999; PAERL e HUISMAN, 2008; CONLEY *et al.*, 2009).

Em estados avançados de eutrofização pode ocorrer a proliferação de cianobactérias em detrimento de outras espécies aquáticas (CONLEY *et al.*, 2009). Muitos gêneros desses microrganismos, quando submetidos a determinadas condições ambientais, podem produzir toxinas que têm efeitos diretos sobre a saúde humana, causando danos ao fígado, lesões na pele, diarreias, tontura, náuseas, taquicardia e, em casos crônicos, podem levar inclusive a morte (HUSZAR e SILVA, 1999; DITTMANN e WIEGAND, 2006; SCHINDLER, 2006).

O caso mais grave de contaminação humana envolvendo toxinas produzidas por cianobactérias (cianotoxinas) ocorreu em 1996, quando 130 pacientes de uma clínica de hemodiálise em Caruaru (PE) foram intoxicados por hepatotoxinas durante sessões de hemodiálise, provavelmente devido à utilização de água contaminada de uma represa nas proximidades (JOCHIMSEN *et al.*, 1998; AZEVEDO *et al.*, 2002). Destes pacientes, 76 vieram a falecer devido a complicações hepáticas. As análises confirmaram presença de microcistinas e saxitoxina no carvão ativado utilizado no sistema de purificação de água da clínica e de microcistinas em amostras de sangue e fígado dos pacientes (JOCHIMSEN *et al.*, 1998; CARMICHAEL *et al.*, 2001).

Outros casos com intoxicação aguda em humanos causada por toxinas das cianobactérias também foram registrados nas cidades de Évora em Portugal (ARAÚJO, 1995) e Itaparica na Bahia (TEIXEIRA *et al.*, 1993). Casos de intoxicação humana por cianotoxinas pela utilização de água contaminada de reservatórios de abastecimento também já foram relatados, levando inclusive a fatalidades (RESSOM *et al.*, 1994, CARMICHAEL *et al.*, 2001).

O registro de florações vem aumentando em intensidade e frequência no Brasil (AZEVEDO, 1998), com dominância de cianobactérias durante grande parte do ano, sobretudo em reservatórios (HUSZAR e SILVA, 1999; BICUDO *et al.*, 1999; BEYRUTH, 2000; CALIJURI *et al.*, 2002; BOUVY *et al.*, 2003). Além do aumento das florações de cianobactérias no país,

é necessário ressaltar que, em sua grande maioria, as populações são compostas por cepas tóxicas (AZEVEDO, 1998).

As florações de cianobactérias tóxicas, principal consequência da eutrofização, despertam preocupações devido aos riscos à saúde pública, especialmente quando a água do ecossistema é utilizada para abastecimento público, fazendo com que os custos relativos ao tratamento da água sejam elevados (CARMICHAEL *et al.*, 2001). Além disso, nas estações de tratamento de água (ETAs) as algas e as cianobactérias podem ter um importante papel como precursores de trihalometanos, compostos potencialmente cancerígenos, especialmente em eventos de floração (MONDARDO *et al.*, 2006). Nesse sentido, os sistemas de tratamento de água devem monitorar a formação de trihalometanos quando registrado um aumento na densidade fitoplanctônica, especialmente quando o agente oxidante empregado no tratamento for o cloro (GRAHAM *et al.*, 1998).

Face à importância crescente da problemática de florações tóxicas de cianobactérias para a qualidade da água no Brasil, foi implantada a Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), a qual estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Nesse controle deverá ser obrigatório o monitoramento de cianobactérias e cianotoxinas pelas empresas responsáveis pelo abastecimento de água da população.

Vários trabalhos apontam para a gravidade do problema da eutrofização tanto em escala mundial (NASELLI-FLORES *et al.*, 2007; DODDS *et al.*, 2009; SMITH e SCHINDLER, 2009) como no Brasil (BOUVY *et al.*, 2003; BARBOSA *et al.*, 2006; ESKINAZI-SANT'ANNA *et al.*, 2007; PANOSSO *et al.*, 2007; CHELLAPA *et al.*, 2008; COSTA *et al.*, 2009; BRAGA *et al.*, 2015; COSTA *et al.*, 2015) e em função da eutrofização muitos reservatórios e lagos no mundo já perderam sua capacidade de abastecimento de populações, manutenção da vida aquática e recreação.

Fósforo como nutriente limitante para a produção primária

O fósforo é mais frequentemente tratado como nutriente limitante para o processo de eutrofização porque normalmente está em menor disponibilidade para a demanda das algas na maioria dos ecossistemas aquáticos (SMITH e BENNETT, 1999; VREDE *et al.*, 2009). Depois da proposição da lei de Liebig do mínimo (VON LIEBIG, 1855), é aceito que uma ampla

variedade de todos os nutrientes é condição estritamente necessária para o desenvolvimento da biomassa algal. Esta necessidade inclui ambos os nutrientes N e P, porém como o último pode ser diminuído a concentrações limitantes mais facilmente que outros nutrientes, o controle da eutrofização tem primariamente focado no controle do fósforo (SCHINDLER *et al.*, 2008).

Embora o nutriente nitrogênio também seja responsável pela eutrofização, o fator limitante para a eutrofização e ocorrência de florações de cianobactérias é o fósforo, pois algumas das principais espécies tóxicas possuem a capacidade de fixar nitrogênio atmosférico (PADISÁK, 1997).

Através de experimentos em lagos, Schindler *et al.*, (2008) mostraram que a redução das concentrações de nitrogênio favorece a fixação e dominância de cianobactérias fixadoras de N₂, sendo esse processo suficiente para permitir a contínua produção da biomassa em proporção à quantidade do nutriente fósforo. Fenômeno semelhante ocorreu em estudos realizados por Vrede *et al.*, (2009), os quais observaram um aumento na fixação de N₂ em resposta a baixas razões N:P em lagos. Dessa forma, deve-se ser cauteloso ao se propor a redução de N como forma de controle da eutrofização nos ecossistemas aquáticos de água doce, uma vez que essa medida pode afetar a qualidade da água por favorecer cianobactérias fixadoras de N₂. Quando existe um excesso de fósforo e o nitrogênio é limitante (baixa razão N:P), cianobactérias irão dominar uma vez que são capazes de fixar o N₂ atmosférico, sendo beneficiadas pela limitação por nitrogênio (SMITH e BENNETT, 1999).

Contrariamente, a redução das concentrações de fósforo em ecossistemas aquáticos causa um aumento na razão N:P, o que pode ocasionar uma mudança de florações de cianobactérias para formas que são menos danosas, fato que pode ser tão importante quanto a diminuição quantitativa da produção algal (SCHINDLER, 1977).

De acordo com a razão de REDFIELD (1958) (N:P = 7,1), uma pequena redução similar no nível de fósforo pode resultar numa maior redução do crescimento fitoplanctônico do que uma redução similar no nível de nitrogênio. Associado a estes fenômenos, sabe-se que, contrário ao nitrogênio, não existe fonte atmosférica de fósforo biologicamente disponível, fazendo com que a concentração de fósforo em ecossistemas aquáticos seja reduzida significativamente pela redução das cargas pontuais e difusas da bacia de drenagem e da fertilização interna (HILT *et al.*, 2006).

Neste sentido, o controle do nutriente fósforo é um fator crítico para a mitigação da eutrofização (CARPENTER, 2008), devendo focar em dois fatores principais, a redução das fontes externas do nutriente aos ecossistemas aquáticos, tais como fertilizantes e adubos de áreas agrícolas e efluentes domésticos e industriais, além da redução da carga de fósforo lançada na coluna d'água a partir do estoque do nutriente presente no sedimento (COOKE *et al.*, 2005; MEHNER *et al.*, 2008).

A redução de excessivas cargas externas de fósforo está entre as principais medidas de controle da eutrofização, podendo causar mudanças desejáveis nos ecossistemas aquáticos, porém, frequentemente apenas pequenos sinais de recuperação são observados nos anos seguintes à eliminação ou redução dessas fontes (JEPPESEN *et al.*, 1991; GULATI e VAN DONK, 2002; COOKE *et al.*, 2005; HILT *et al.*, 2006).

O principal processo responsável pela manutenção dos efeitos da eutrofização após o controle das fontes externas é o ciclo interno do fósforo no ecossistema aquático, com o lançamento do nutriente na coluna d'água a partir do estoque desse elemento presente no sedimento, o qual foi acumulado durante o período de lançamento de elevadas cargas externas ao ecossistema (COOKE *et al.*, 2005). Nesse sentido, essa fertilização interna de fósforo a partir dos sedimentos aeróbios e anaeróbios, infiltração de águas subterrâneas, decomposição de macrófitas, ressuspensão do sedimento e atividade de organismos aquáticos pode adicionar mais nutrientes para o corpo d'água que cargas externas durante alguns períodos do ano (WELCH e COOKE, 2005).

Uma redução significativa nas cargas externas de nutrientes é essencial para o controle da eutrofização, porém não necessariamente suficiente para redução das concentrações de fósforo nos ecossistemas aquáticos. Esta fertilização interna de fósforo pode atrasar a recuperação do ecossistema por décadas (SØNDERGAARD *et al.*, 1999, 2001; COOKE *et al.*, 2005; JEPPESEN *et al.*, 2005), fazendo com que seja necessário não reduzir somente as cargas externas de fósforo, porém também mitigar os efeitos do ciclo interno do fósforo a partir do sedimento (COOKE *et al.*, 2005; HILT *et al.*, 2006).

A remoção das fontes externas de fósforo que adentram os ecossistemas aquáticos e a imobilização deste nutriente no sedimento, evitando a fertilização interna, são de fundamental

importância para a mitigação do processo de eutrofização e controle das florações de cianobactérias, sendo o principal foco de estudos e técnicas de restauração ambiental em ecossistemas aquáticos como lagos e reservatórios.

Técnicas de restauração de ecossistemas aquáticos

A restauração é definida como o retorno à condição normal ou formal de um ecossistema, bem como sua reparação, reconstrução e/ou alteração (CAIRNS *et al.*, 1992). Ainda de acordo com CAIRNS *et al.* (1992), a restauração de lagos pode ser considerada ainda como o retorno do ecossistema a uma condição próxima ao que se tinha previamente ao distúrbio ou degradação sofrida. Nesse sentido, a restauração de lagos e reservatórios comprometidos por uma degradação ambiental em estrito senso não é possível, porém o termo é aplicado a procedimentos para retornar o ecossistema a uma aproximação de uma condição prévia menos perturbada.

A restauração de ecossistemas aquáticos é um caminho essencial para a sustentabilidade e melhoria na qualidade da água utilizada para abastecimento público e industrial, sendo frequentemente direcionada para locais de uso recreacional, prejudicados pela degradação ambiental e com inviabilização do seu uso para os fins propostos (BARON *et al.*, 2002).

Problemas causados por excesso de nutrientes em ecossistemas aquáticos têm recebido mais atenção ao longo das últimas décadas e a maioria das técnicas de restauração tem sido desenvolvidas visando o controle destes problemas. Especificamente em relação ao problema de eutrofização, os métodos de restauração de ecossistemas aquáticos visando o controle do processo podem ser divididos, de acordo com SPEARS *et al.*, (2014), em duas categorias principais: (1) técnicas de contenção de cargas externas de nutrientes que chegam aos corpos d'água a partir de atividades desenvolvidas na bacia de drenagem; (2) técnicas de controle da carga interna de nutrientes advindas dos sedimentos límnicos.

A eliminação de fontes externas de nutrientes é uma técnica de restauração que pode não apresentar efetividade a curto e médio prazo, devido ao fato da fertilização interna de fósforo a partir dos sedimentos permitir a manutenção de elevadas concentrações de fósforo total na coluna d'água por décadas, sendo também imprescindível o controle das cargas internas visando uma restauração adequada do ambiente (SØNDERGAARD *et al.*, 1999, 2001).

Em contraste à eliminação das cargas externas de nutrientes, as técnicas de restauração de lagos com foco na eliminação da fertilização interna por nutrientes tendem a ser mais eficazes em acelerar o processo de retorno do ecossistema a uma condição ambiental prévia com menor nível trófico e com melhor qualidade da água (COOKE *et al.*, 2005). Nesse sentido, diversas técnicas de restauração de lagos eutróficos têm sido desenvolvidas e aplicadas nas últimas décadas com foco no controle da fertilização interna de fósforo, destacando-se principalmente a biomanipulação, os métodos físicos (retirada do sedimento, troca da água do hipolímnio por meio de descarga, aeração do hipolímnio, etc.) e os métodos químicos (focados principalmente no uso da geoengenharia para manipulação do ciclo interno do fósforo no ecossistema).

Biomanipulação como técnica de restauração de ecossistemas aquáticos

A liberação de fósforo do sedimento pode ser consideravelmente maior em lagos com alta densidade de organismos bentônicos e peixes bentívoros que realizam a bioturbação dos sedimentos através de atividades de escavação, alimentação, excreção, secreção e mistura (DE HAAS *et al.*, 2005; MEYSMAN *et al.*, 2006; CROEL e KNEITEL, 2011; VOLTA *et al.*, 2013). Essas atividades podem desempenhar um importante papel na transferência de nutrientes e material particulado entre o sedimento e a água, fazendo com que a carga de fósforo liberada pela bioturbação contribua para a manutenção de elevados níveis tróficos nos corpos d'água mesmo após a aplicação de métodos físicos ou químicos de restauração de lagos (PERSSON e SVENSSON 2006; RITVO *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2010).

A biomanipulação de peixes tem se constituído em uma técnica bastante efetiva na recuperação de lagos eutrofizados que sofrem com a fertilização interna de fósforo através da bioturbação (DRENNER e HAMBRIGHT, 1999; QIU *et al.*, 2001; MEHNER *et al.*, 2002; JEPPESEN *et al.*, 2007; JEPPESEN *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2017). Um dos objetivos desta técnica é a remoção de peixes bentívoros que ressuspendem o sedimento durante a alimentação, diminuindo a liberação do fósforo depositado no sedimento e tendo efeito cascata sobre a redução da produção primária do ecossistema (LOUGHEED *et al.*, 1998; SCHAUS e VANNI, 2000; SØNDERGAARD *et al.*, 2008; VOLTA *et al.*, 2013; JURAJDA *et al.*, 2016).

Diversos estudo têm mostrado que o uso da biomanipulação, focada principalmente nas comunidades de peixes bentônicos como a carpa comum (*Cyprinus carpio*) e a curimatã (*P. brevis*), tem se constituído em uma ferramenta de restauração de lagos bastante eficaz para a redução da fertilização interna de P e, conseqüentemente, do processo de eutrofização em lagos

e reservatórios (VANNI, 2002; CHUMCHAL *et al.*, 2005; WEBER e BROWN, 2009; FISCHER *et al.*, 2013; NIEOCZYM e KLOSKOWSKI, 2013; VOLTA *et al.*, 2013; DANTAS, 2015).

Experimentos em escala de mesocosmo realizados por Dantas (2015) em um reservatório raso no semiárido mostraram uma redução na concentração de fósforo total e clorofila-*a* na água associados com a remoção de curimatã (*P. brevis*), ressaltando a importância da técnica de biomanipulação no controle da eutrofização nesses ambientes.

Além da sua alta aplicabilidade no controle da fertilização interna e da eutrofização, a biomanipulação de peixes é considerada uma técnica com custos bem menores em comparação ao uso de métodos físicos e químicos de restauração de ecossistemas aquáticos, sendo bastante atraente a sua utilização em lagos rasos e de pequeno porte, embora a sua efetividade possa não ser contínua a longo prazo (JEPPESEN e SAMMALKORPI, 2002).

Métodos físicos para restauração de ecossistemas aquáticos

Um dos primeiros sinais da eutrofização em ecossistemas aquáticos é a ocorrência da depleção do oxigênio dissolvido no hipolímnio de lagos estratificados. Essa depleção ocorre principalmente devido ao aumento da taxa de respiração aeróbia da biota aquática no hipolímnio com o objetivo de degradar o excesso de matéria orgânica presente em ecossistemas eutrofizados (COOKE *et al.*, 2005).

A anoxia do hipolímnio produz efeitos indesejáveis nos corpos d'água, aumentando a descarga de fósforo para a coluna d'água a partir do sedimento e, conseqüentemente, a incidência dos outros efeitos da eutrofização (SØNDERGAARD *et al.*, 2001). Como forma de minimizar o problema da anoxia próximo aos sedimentos límnicos a técnica da aeração do hipolímnio tem sido aplicada em alguns ecossistemas que sofrem com o processo. Essa técnica tem como objetivo a elevação das concentrações de oxigênio da camada hipolimnética do corpo d'água sem alterar a temperatura da água, além de manter a estratificação da coluna d'água (COOKE *et al.*, 2005).

O principal método para realização do processo é a utilização de um dispositivo de sucção de ar que transporta as águas anóxicas do hipolímnio para a superfície, expondo-as à atmosfera para aeração e troca de gases, seguido do retorno dessas águas para a profundidade adequada

(COOKE *et al.*, 2005). Como principais benefícios da aplicação dessa técnica destaca-se a rápida mudança do hipolímnio para um estado oxigenado sem ocorrer uma variação considerável na temperatura da água, além de ocorrer uma diminuição das cargas internas de Fe, Mn e amônia devido à mudança de um meio com características redutoras para outro com características oxidativas (MCQUEEN e LEAN, 1984).

No entanto, em relação à diminuição da fertilização interna de fósforo nos corpos d'água, a aplicação da técnica não tem alcançado os resultados esperados. Embora as concentrações de fósforo sejam reduzidas durante o processo de aeração, estas não permanecem reduzidas a médio e longo prazo como ocorre com outras técnicas físicas de restauração de lagos, tais como a retirada seletiva do hipolímnio ou a retirada do sedimento (COOKE *et al.*, 2005). Para a maioria dos casos que usaram a aplicação da técnica de aeração do hipolímnio visando a restauração de ecossistemas eutrofizados observou-se que, quando ocorre a interrupção da aeração das águas do hipolímnio, as concentrações de P retornam em um curto período de tempo aos níveis anteriores ao processo (BENGTSSON e GELIN, 1975; COOKE *et al.*, 2005).

Uma técnica física de restauração eficiente no controle da eutrofização é a retirada seletiva de água do hipolímnio, a qual é realizada com a mudança da profundidade da descarga de água do ecossistema, passando da região superficial, com baixa concentração de nutrientes, para a região próxima ao fundo do corpo d'água, rica em nutrientes advindos da fertilização interna a partir dos sedimentos (COOKE, *et al.*, 2005). Com a aplicação dessa técnica, o tempo de retenção da água do hipolímnio é reduzido, diminuindo o período de anoxia e a altura da camada anóxica próxima ao sedimento. Com isso, a chance de desenvolvimento de condições anaeróbias no hipolímnio diminui, fazendo com que a disponibilidade de nutrientes para o epilímnio, através dos processos de difusão, seja minimizada (NÜRNBERG, 1987). Além disso, este procedimento melhora a qualidade da água do reservatório como um todo, eliminando problemas com ferro e manganês em mananciais utilizados para abastecimento público (PASTORAK *et al.*, 1981, 1982)

Esta técnica é mais apropriada para lagos estratificados e pequenos reservatórios, nos quais o hipolímnio anaeróbio promove o lançamento de fósforo, amônia e metais traço para a coluna d'água a partir do sedimento. A técnica tem sido largamente empregada em reservatórios utilizados para geração hidroelétrica, principalmente para a realização de descargas de águas profundas com baixa concentração de oxigênio dissolvido, não tendo como foco principal a redução da fertilização interna no ambiente (COOKE *et al.*, 2005).

Uma das aplicações da técnica visando principalmente a redução das cargas internas de fósforo ocorreu no lago Mauern na Suíça (NÜRNBERG, 1987). Nesse estudo a descarga das águas do hipolímio do lago foi realizada a partir da instalação de um tubo a 6,5 m de profundidade a uma vazão de 4 m³.min⁻¹. O estudo mostrou uma considerável melhora na qualidade da água do lago após a aplicação da técnica, com uma progressiva diminuição da carga de P lançado na coluna d'água a partir do sedimento durante o período dos 6 anos posteriores à intervenção, além de uma redução do estoque de fósforo presente nas camadas superficiais do sedimento (NÜRNBERG, 1987).

Outra ação física direta para combate à fertilização interna de fósforo em corpos d'água é a remoção dos sedimentos límnicos ricos em fósforo (PETERSON, 1982). Esse processo tem uma grande vantagem em relação à inativação da fertilização interna com produtos químicos, já que a fonte de fósforo é removida completamente, ao invés do nutriente ficar imobilizado no sedimento em ligação com elementos químicos que o mantém retido nesse compartimento durante longo período de tempo (COOKE *et al.*, 2005).

A principal técnica utilizada para remoção de sedimentos em lagos e reservatórios é a dragagem, realizada por dragas mecânicas ou hidráulicas que retiram o sedimento por remoção mecânica ou por sucção das diferentes camadas. Devido ao uso desses equipamentos a dragagem é considerada uma das medidas de restauração de lagos mais caras, podendo tornar sua aplicação inviável economicamente (WELCH e COOKE, 2005). Outras desvantagens do uso da técnica de remoção do sedimento pela dragagem são a exigência de locais apropriados para disposição do material retirado, além da liberação de nutrientes, matéria orgânica e substâncias tóxicas para a coluna d'água (JEPPESEN *et al.*, 2007).

Alguns estudos mostram a efetividade do uso da dragagem na melhoria contínua da qualidade da água após a aplicação da técnica, como no caso do lago Trummen na Suécia, o qual apresentou redução em torno de 90% nas concentrações de fósforo total na coluna d'água em um curto período de tempo após dragagem de cerca de 50 cm da camada de sedimento do lago (ANDERSSON *et al.*, 1978).

De uma forma geral, em lagos e reservatórios onde o sedimento representa uma fonte considerável de fósforo para a coluna d'água, a remoção do sedimento pode reduzir essa taxa de reciclagem de fósforo, diminuindo a fertilização interna e, conseqüentemente, a incidência de florações de algas (COOKE *et al.*, 2005). No entanto, esses efeitos só serão efetivos por um

longo período de tempo se as fontes externas de fósforo forem eliminadas e o corpo d'água não receber uma grande carga do nutriente nos anos seguintes à aplicação (HILT *et al.*, 2006). Devido ao elevado custo inerente ao processo de restauração de ecossistemas aquáticos pela dragagem dos sedimentos e à incerteza em relação à efetividade da técnica na melhoria da qualidade da água por longo prazo, têm sido desenvolvidas técnicas mais baratas e que apresentem maior efetividade no controle das cargas internas de nutrientes por longo prazo (WELCH e COOKE, 2005).

Nesse sentido, os métodos químicos com uso de técnicas que intervêm no ciclo interno do fósforo em corpos d'água, eliminando o nutriente da coluna d'água e imobilizando-o no sedimento por longo período de tempo têm sido largamente aplicados e mostrado resultados promissores no processo de restauração de ecossistemas aquáticos que sofrem com os efeitos indesejáveis da eutrofização (ANNADOTTER *et al.*, 1999; COOKE *et al.*, 2005).

Aplicação da geoengenharia como técnica de restauração de ecossistemas eutrofizados

Uma técnica promissora para a restauração de ecossistemas aquáticos eutrofizados é a aplicação da geoengenharia, a qual pode ser definida como atividades que intervêm nos ciclos biogeoquímicos para controlar a eutrofização em águas naturais, usando materiais naturais ou com inovações industriais sob condições apropriadas para reduzir o lançamento de fósforo a partir dos sedimentos e a formação de florações de cianobactérias nas águas superficiais (LÜRLING *et al.*, 2016).

O uso das técnicas de geoengenharia para manejo e controle das fontes internas de fósforo promove uma rápida e completa recuperação ecológica do ecossistema aquático (MACKAY *et al.*, 2014), fazendo com que o emprego dessas técnicas seja atrativo quando usadas isoladamente ou em conjunto com o controle das cargas externas de fósforo (SPEARS *et al.*, 2014).

Existe um crescente conjunto de materiais e técnicas de geoengenharia sendo desenvolvidos para a aplicação na restauração de ecossistemas aquáticos. Até o momento o uso de químicos, incluindo ferro (Fe), alumínio (Al) e cálcio (Ca), principalmente na forma de sais, óxidos e hidróxidos, tem sido largamente empregados para o controle de fósforo em lagos (BOERS *et al.*, 1992; LEWANDOWSKI *et al.*, 2003; COOKE *et al.*, 2005; REITZEL *et al.*, 2005; WELCH e COOKE, 2005; WAAJEN *et al.*, 2015; HUSER *et al.*, 2016), porém materiais inovadores

como bentonitas modificadas com lantânio (Phoslock[®]) (DOUGLAS *et al.*, 1999; 2004; COPETTI *et al.*, 2016) ou com Fe, incluindo Bephos[™] (ZAMPARAS *et al.*, 2013) e Sinobent (GOLDYN *et al.*, 2014), têm crescido em aplicação nos últimos anos.

A fertilização interna de fósforo a partir do sedimento pode ser controlada pela adição de sais de alumínio na coluna d'água, especialmente o sulfato de alumínio (Al₂SO₄), o que resulta em um composto de hidróxido de alumínio que se precipita até a superfície do sedimento e forma uma barreira que impede o lançamento de fósforo para a coluna d'água, mesmo se condições anóxicas persistirem (COOKE *et al.*, 2005).

Alguns estudos tratam especificamente do uso de sais de alumínio para controle da ciclagem interna de nutrientes em lagos eutrofizados, entre eles destaca-se a restauração da cadeia de 114 lagos de Minneapolis em Minnessota nos EUA (HUSER *et al.*, 2016). Nesse estudo, observou-se que a redução das cargas externas de nutrientes foi insuficiente para manter boa qualidade da água nesses lagos urbanos, sendo necessária a aplicação de sulfato de alumínio em toda a extensão dos lagos visando reduzir a fertilização interna. O tratamento dos lagos com alumínio produziu efetividade variável em relação à morfologia dos lagos, com a minimização da fertilização interna ocorrendo por mais tempo em lagos profundos e estratificados (média de 21 anos) do que em lagos rasos polimíticos (média de 5,7 anos) (HUSER *et al.*, 2016).

De acordo com Huser *et al.*, (2016), essa diferença de efetividade do tratamento com alumínio entre lagos rasos e profundos pode ser atribuída ao pouco entendimento de fatores que influenciam a fertilização interna de fósforo nos lagos, tais como o revolvimento do sedimento por peixes bentívoros em lagos rasos, e aos métodos inadequados de cálculo das doses de alumínio a serem aplicadas, os quais não levam em consideração a concentração do fósforo disponível do sedimento, preferencialmente nos seus 10 cm superiores. Nesse sentido, os autores sugeriram a realização de estudos que envolvam monitoramento a longo prazo das cargas internas de fósforo a partir do sedimento após aplicação de alumínio, visando identificar fatores que afetam a longevidade da eficácia do processo em lagos.

Outra técnica de geoengenharia que tem crescido em aplicação para controle da eutrofização é o uso do cloreto de polialumínio (PAC) como floculante em conjunto com materiais que funcionam como lastro, principalmente argilas, para agregação e sedimentação de algas e cianobactérias. A aplicação da técnica tem sido reportada como eficiente na eliminação de

florações de cianobactérias da coluna d'água, tanto em estudos em escala piloto (NOYMA *et al.*, 2016) como em estudos em escala real (WAAJEN *et al.*, 2016).

Em comparação ao alumínio, têm sido desenvolvidos menos estudos em lagos que utilizam o ferro (Fe) para inativação do fósforo, principalmente devido à sua elevada sensibilidade redox, fazendo com que o Fe seja facilmente reduzido em ambientes anaeróbios ou anóxicos, o que causa uma forte queda na sua capacidade de ligação ao fósforo dos sedimentos límnicos devido a formação de compostos como o FeSx (SMOLDERS *et al.*, 2006). Essa elevada sensibilidade redox do Fe é vista como a maior desvantagem do uso do elemento para minimizar a fertilização interna do fósforo em lagos (COOKE *et al.*, 2005), porém, recentemente, alguns estudos mostraram resultados promissores na melhoria gradual da qualidade da água de ecossistemas aquáticos após aplicação do Fe, tanto para períodos curtos de monitoramento pós-aplicação (IMMERS *et al.*, 2015) como para períodos longos (KLEEBERG *et al.*, 2013).

Em um estudo realizado no Lago de Kuil na Holanda, Waajen *et al.*, (2016) aplicaram uma combinação de uma baixa dose do flocculante cloreto de ferro III em conjunto com um adsorvente de fosfato de fase sólida (bentonita modificada com La) para mitigação de florações de cianobactérias que surgiam no lago desde a década de 1990. A aplicação obteve sucesso na remoção da biomassa de cianobactérias da coluna d'água, com redução das concentrações médias de clorofila-*a* passando de 16 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (1992-2008) para 6 $\mu\text{g.L}^{-1}$ após a aplicação do tratamento (2009-2014). A interceptação do fósforo lançado a partir do sedimento também foi efetiva após aplicação da técnica, obtendo-se uma redução da taxa de liberação de P de 5,2 $\text{mg. m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ em 2009 (ano da aplicação) para 0,4 $\text{mg. m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ em 2010.

Materiais inovadores que utilizam Fe para controle da eutrofização incluem argilas modificadas com Fe, tais como Bephos™ (ZAMPARAS *et al.*, 2013) e Sinobent (GOLDYN *et al.*, 2014). Em relação à argila Bephos™, o produto apresentou alta capacidade de adsorção não só de fósforo como também de amônia em uma larga faixa de pH (5-9), com cerca de 90 % do fosfato da amostra testada sendo removidos nos primeiros 30 minutos (ZAMPARAS *et al.*, 2013).

Outro elemento químico frequentemente usado no processo de controle da eutrofização pela eliminação do fósforo da coluna d'água é o cálcio, principalmente na forma de CaCO₃. Em águas com valores de pH acima de 9, típicos de lagos com elevada produtividade primária, o CaCO₃ formará um precipitado com possível coprecipitação de fósforo em forma de compostos como a hidroxilapatita, a qual tem baixa solubilidade em pH maiores que 9 (DANEN-

LOUWERSE *et al.*, 1995; COOKE *et al.*, 2005). Dessa forma, a aplicação de Ca em ecossistemas aquáticos como técnica de controle da eutrofização é primeiramente adequada para lagos com elevada taxa fotossintética e pH relativamente alto, onde a calagem poderia diminuir consideravelmente a concentração de P na água e impedir o lançamento de P a partir do sedimento (PREPAS *et al.*, 2001; ZHANG *et al.*, 2001).

Em um experimento com a aplicação conjunta de aluminato de sódio e hidróxido de Ca no hipolímnio do lago Tiefwareensee na Alemanha, Wauer *et al.*, (2009) observaram uma forte redução das taxas de difusão de P a partir do sedimento do lago, causando uma rápida mudança para estados menos tróficos que durou pelo menos por sete anos. Nessa mesma linha de pesquisa Berg *et al.*, (2004) evidenciaram que barreiras ativas de CaCO₃ poderiam reduzir fortemente o fluxo de P a partir do sedimento em experimentos realizados em escala de laboratório com sedimentos de lagos germânicos eutróficos. Diversas características do CaCO₃, tais como tamanho do grão, superfície específica e forma estrutural, determinam a capacidade de absorção de fósforo pelo composto (BERG *et al.*, 2004), enquanto que a complexação e a precipitação podem ser prejudicadas pela matéria orgânica e por íons de ferro dissolvidos (DITTRICH *et al.*, 2011).

Mais recentemente têm surgido no mercado produtos inovadores desenvolvidos para o controle da eutrofização que possuem uma elevada capacidade de absorver o fósforo dissolvido presente na coluna d'água de lagos e de reter esse nutriente no sedimento por longos períodos de tempo. Dentre esses produtos tem sido muito utilizada nos últimos anos a argila bentonita modificada com lantânio (Phoslock[®]) (DOUGLAS *et al.*, 2004)

Na década de 1990 a argila bentonita modificada com lantânio Phoslock[®] (BML) foi desenvolvida na Austrália pela *Land and Water Division da CSIRO (Commonwealth Scientific Industrial Research)* (ROBB *et al.*, 2003). Esse produto é uma argila modificada ionicamente a partir da troca de cátions (como sódio, cálcio e magnésio) com íons lantânio, aplicados na forma de cloreto de lantânio, na superfície da argila bentonita (HAGHSERESHT *et al.*, 2009). Dessa forma, como os íons La³⁺ estão ligados eletrostaticamente à bentonita, dificilmente se dissociam da argila e ainda são capazes de reagir quimicamente com o P presente na água (ROBB *et al.*, 2003).

Uma vez aplicado em um meio aquoso, o lantânio presente na BML reage com o fósforo solúvel reativo, formando um mineral estável e altamente insolúvel chamado de raddofano

($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), o qual se precipita e forma uma camada fina e permeável de até 3 mm de espessura sobre os sedimentos, impedindo a liberação do fósforo solúvel reativo presente nos sedimentos anóxicos e até mesmo em sedimentos com condições anaeróbias (GIBBS *et al.*, 2011; MEIS *et al.*, 2013).

A BML é efetiva na absorção e remoção de fósforo solúvel reativo (FSR) em uma ampla faixa de pH bem como sob condições aeróbias ou anaeróbias, tendo vantagem em relação a outras técnicas de restauração de ecossistemas eutrofizados que utilizam por exemplo Fe ou Al (GIBBS *et al.*, 2011). Essa característica da BML foi testada em estudos realizados por Haghseresht *et al.*, (2009), nos quais foi comprovada a efetividade da remoção do P dissolvido em uma faixa de pH de 4 a 11, com uma maior remoção em torno do pH de 7 a 9 e uma diminuição da adsorção de fosfato pelo produto somente a partir de pH superiores a 9, devido à formação de hidróxidos de lantânio e à diminuição da concentração de H_2PO_4^- .

Em relação à toxicidade aos seres aquáticos e à saúde humana, o produto foi testado em organismos aquáticos bioindicadores (peixes, micro e macrocrustáceos) usando os critérios de toxicidade da EPA (*Environmental Protection Agency*) dos Estados Unidos, comprovando que o produto não oferece riscos à biota aquática e à saúde humana (MOORE e CHISWELL, 2006; MOORE, 2007).

Visando a restauração de ecossistemas eutrofizados, a BML já foi aplicada em mais de 100 lagos ao redor do mundo que têm sofrido com os efeitos da eutrofização, principalmente em países como Alemanha, Reino Unido e Holanda (DOUGLAS *et al.*, 2004; LÜRLING *et al.*, 2016). A maioria das aplicações do produto é realizada em lagos eutróficos relativamente pequenos (<10 ha) utilizados para fins recreacionais.

Alguns estudos mostram a eficácia do produto na melhora progressiva da qualidade da água a partir da sua aplicação. Em estudo realizado no lago eutrófico Het Groene Eiland na Holanda, Lürling e van Oosterhout (2013) aplicaram o produto em toda a extensão do lago a uma dosagem de 100 g de BML para cada 1 g de fosfato, com base na estimativa do estoque de fósforo reativo solúvel presente no lago. Um ano após aplicação do produto, as concentrações médias de clorofila-*a* presentes em cianobactérias foram reduzidas de $21.1 (\pm 34.8) \mu\text{g.L}^{-1}$ para $1.2 (\pm 2.4) \mu\text{g.L}^{-1}$, tornando a água do lago própria para o banho e para diversos outros usos consuntivos.

Outra aplicação da BML visando a restauração de um ecossistema eutrofizado foi realizada no lago Flemington na Escócia, o qual apresentava um longo histórico de problemas relacionados à eutrofização cultural, incluindo florações regulares de cianobactérias potencialmente produtoras de toxinas (MEIS *et al.*, 2013). Com o objetivo de reduzir as concentrações de fósforo na coluna d'água do lago, foram aplicadas 25 t da BML em 2010. O estudo mostrou que a concentração média anual de fósforo total do lago foi reduzida de 0,074 mg.L⁻¹, previamente à aplicação, para 0,037 mg.L⁻¹ após a aplicação. Como consequência dessa redução ocorreram alterações na estrutura ecológica do lago após aplicação do produto, apresentando uma mudança da água de um estado turbido dominado por cianobactérias para um estado límpido dominado por macrófitas aquáticas (MEIS *et al.*, 2013; LANG *et al.*, 2016).

Apesar da BML ser eficiente na retirada do fósforo dissolvido da coluna d'água e na imobilização desse nutriente no sedimento, durante uma floração de cianobactérias o ecossistema impactado pode apresentar concentrações de dezenas ou milhares de milhões de células.mL⁻¹, fazendo com que o fósforo armazenado nessas células possa aumentar a concentração do nutriente na coluna d'água para centenas de mg.L⁻¹, enquanto que o FSR poderá permanecer em concentrações bastante reduzidas. Nessa situação a BML terá pouco ou nenhum efeito no combate ao processo de eutrofização, já que a argila não tem capacidade para se ligar ao fósforo particulado e removê-lo da coluna d'água (LÜRLING e VAN OOSTERHOUT, 2013).

Além de não remover o fósforo particulado, a BML não tem a capacidade de precipitar as florações de cianobactérias presentes na superfície de corpos d'água eutrofizados, já que a baixa força iônica da água dos ecossistemas continentais prejudica a floculação da massa de cianobactérias pelas argilas, sejam elas naturais ou sintéticas (HAN e KIM, 2001; PAN *et al.*, 2006a). Como consequência, a aplicação de BML não será eficaz na eliminação de florações de cianobactérias já estabelecidas, as quais podem ser uma fonte de fósforo suficiente para manter essas florações ou contribuir para o surgimento de novas florações no ecossistema. No entanto, esta desvantagem pode ser superada pela aplicação em conjunto da BML com um floculante, tal como FeCl₃, PAC, poliacrilamida ou quitosana, o que demonstrou ter melhorado a floculação e a remoção de cianobactérias, podendo atingir até de 90% de remoção em alguns estudos (PAN *et al.*, 2006b; ZOU *et al.*, 2006).

A aplicação de BML, quando a maioria do fósforo presente na coluna d'água está na forma de fósforo solúvel reativo, pode ser uma opção adequada para a redução dos danos provocados

pelas florações, porém, esta técnica não pode ser aplicada para ecossistemas que sofrem com florações duradouras e permanentes (YÉPRÉMIAN *et al.*, 2007). Para solucionar esse problema Lürling e van Oosterhout (2013) desenvolveram a técnica “*flock & lock*” que combina uma baixa dose de floculantes com adsorventes de fósforo em fase sólida visando o controle das florações de cianobactérias e da fertilização interna por fósforo.

A aplicação da técnica “*flock & lock*” inicialmente elimina o fósforo total da coluna d’água a partir da remoção da massa de cianobactérias por sedimentação usando um floculante e um composto argílico, normalmente a BML, como agentes ativos do processo. O composto argílico aplicado ainda realiza o bloqueio da carga interna de fósforo pela formação de uma fina barreira ativa na parte superficial do sedimento (LÜRLING e VAN OOSTERHOUT, 2013).

A técnica “*flock & lock*” tem sido implementada com sucesso no lago Rauwbraken (VAN OOSTERHOUT e LÜRLING, 2011; LÜRLING e VAN OOSTERHOUT, 2013) e no lago De Kuil (WAAJEN *et al.*, 2016), dois lagos isolados e estratificados que sofrem com efeitos da eutrofização na Holanda. No lago Rauwbraken o PAC foi usado como floculante, enquanto que no lago De Kuil o cloreto de Fe III foi usado. Em ambos os lagos a BML Phoslock® (DOUGLAS, 2002) foi usada como adsorvente de fósforo em fase sólida e como facilitador para sedimentação dos flocos de cianobactérias (lastro). O uso de floculantes à base de metais e de argilas modificadas industrialmente para aplicação em conjunto na técnica “*flock & lock*” tem recebido algumas críticas com relação ao custo-benefício do processo e aos efeitos tóxicos desses produtos na biota aquática a longo prazo. Consequentemente, floculantes não-tóxicos e biodegradáveis, além de argilas naturais presentes em solos locais no entorno do ecossistema eutrofizado a ser restaurado, poderiam ser utilizados sem restrições e representar soluções atrativas em relação aos custos do processo (SPEARS *et al.*, 2014).

A aplicação do floculante natural quitosana, um biopolímero derivado de crustáceos marinhos, tem demonstrado ser efetiva no controle de florações de cianobactérias pela sedimentação da biomassa, quando combinada com argilas naturais (ZOU *et al.*, 2006; PAN *et al.*, 2011a; 2011b). Além disso, a quitosana tem sido largamente usada no tratamento de águas e esgotos, não apresentando toxicidade e sendo biodegradável com boas propriedades de floculação e coagulação (RENAULT *et al.*, 2009).

Noyma *et al.*, (2016) mostraram que a floculação com ambos PAC e quitosana aplicados em conjunto com solos vermelhos locais sendo utilizados como lastros precipitou efetivamente

florações de cianobactérias flutuantes coletadas do reservatório do Funil no estado do Rio de Janeiro. Em outro experimento, Li e Pan (2015) obtiveram sucesso na sedimentação de cianobactérias e na redução das concentrações de microcistina da água do lago Taihu na China aplicando quitosana e solos do entorno do lago em conjunto.

Dessa forma, a aplicação de técnicas inovadoras como a “*flock & lock*”, tendo como base a manipulação dos processos biogeoquímicos internos aos ecossistemas aquáticos, se apresenta como uma nova alternativa tecnológica para o controle da eutrofização, tornando a geoengenharia uma ferramenta essencial para a restauração de ecossistemas eutrofizados (SPEARS *et al.*, 2014).

ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi realizado com água e sedimento do reservatório Gargalheiras (06°25'30''S; 36°36'09''W), localizado na bacia do rio Piranhas-Açu, região semiárida do estado do Rio Grande do Norte, Brasil (Fig. 1). O reservatório é de extrema importância para o abastecimento de aproximadamente 50.000 habitantes nos municípios Acari e Currais Novos, na microrregião do Seridó Oriental do Rio Grande do Norte (SEMARH, 2017).

A região do reservatório Gargalheiras apresenta clima quente e semiárido (tendendo a árido), tipo estepe, descrita assim pela classificação de KÖPPEN (1928) como clima do tipo BSw'h'. O reservatório teve sua construção concluída em 1959 a partir do barramento do rio Acauã, apresentando área da bacia hidrográfica de 2.400 km², área superficial de 8,05 km², capacidade máxima de acumulação de 44,4 x 10⁶ m³, profundidade máxima de 20 m, profundidade média de 5,5 m e tempo de residência da água em torno de 460 dias (BEZERRA *et al.*, 2014).

O reservatório Gargalheiras possui histórico de ocorrência de elevados níveis de eutrofização, com variações anuais da qualidade de água, caracterizadas pela incidência de florações de cianobactérias principalmente no período de estiagem, devido a diminuição do volume armazenado e a consequente concentração de nutrientes na água (ESKINAZI-SANT'ANNA *et al.*, 2007; PANOSSO *et al.*, 2007; COSTA *et al.*, 2009; MESQUITA, 2009; BEZERRA *et al.*, 2014).

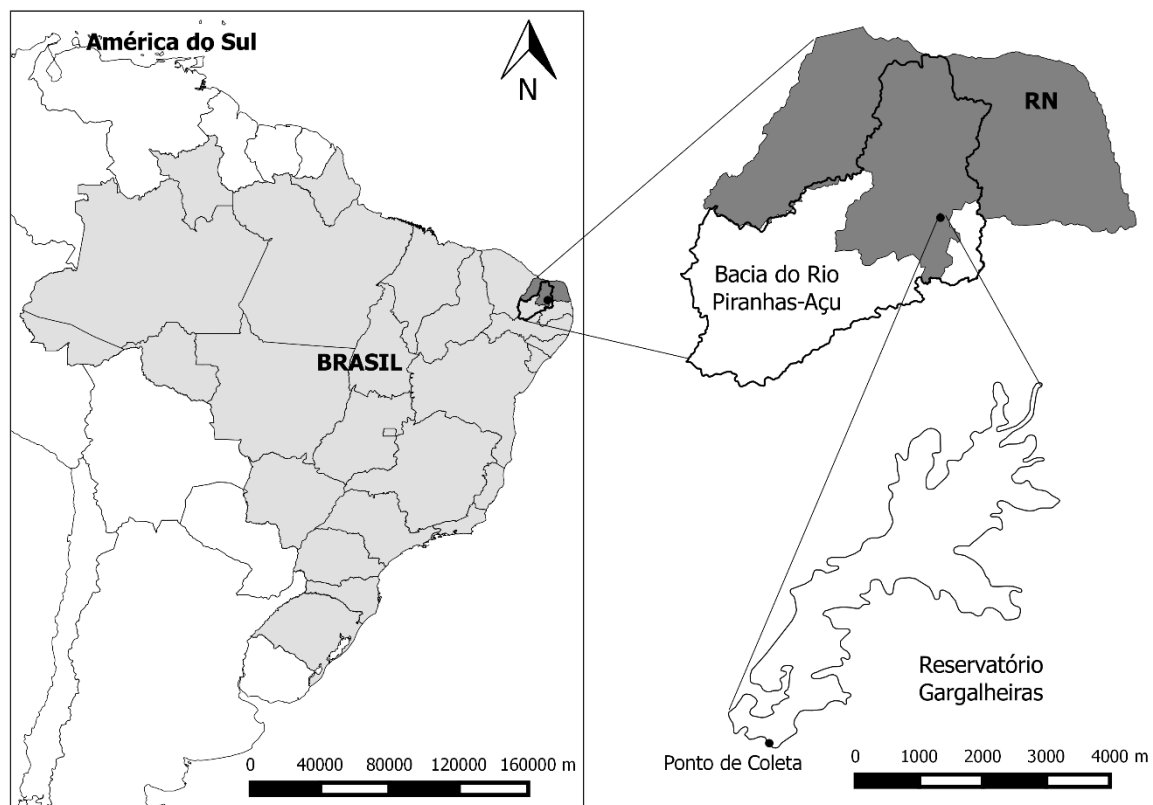


Figura 1 - Mapa e localização do ponto de coleta no reservatório Gargalheiras, Rio Grande do Norte, Brasil.

OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese foi avaliar a aplicação de técnicas de geoengenharia para o controle da biomassa algal e da fertilização interna de fósforo em um ecossistema aquático eutrofizado localizado na região semiárida tropical.

No primeiro capítulo dessa tese objetivou-se analisar a capacidade de adsorção e remoção de fosfato por uma argila bentonita natural (BEN) e por uma argila bentonita modificada com La (BML) em água deionizada e em água eutrofizada de um reservatório da região semiárida do Brasil. Neste capítulo foi testada a hipótese de que as argilas BEN e BML possuem capacidade de adsorver fosfato tanto em água de boa qualidade como na água eutrofizada do reservatório Gargalheiras, porém espera-se que a BML apresente maior capacidade de adsorção e remoção de fosfato em ambos os ambientes devido a presença do lantânio em sua matriz. Foi hipotetizado ainda que as capacidades máximas de adsorção de fosfato pela BEN e pela BML

sejam menores na água eutrofizada do reservatório devido a influência de determinadas características naturais que inibem a capacidade de ligação do fosfato as argilas.

O segundo capítulo da tese teve como objetivo avaliar a eficácia da aplicação dos flocculantes sulfato de alumínio (Al_2SO_4) e cloreto de polialumínio (PAC) isoladamente e combinados com diferentes dosagens de uma argila bentonita natural (BEN) ou de uma argila bentonita modificada com lantânio (BML) na remoção da biomassa algal e do fósforo da coluna d'água de um reservatório da região semiárida do Brasil. A hipótese a ser testada nesse capítulo é a de que a biomassa algal, o fósforo total e o fósforo solúvel reativo serão efetivamente removidos da coluna d'água do reservatório Gargalheiras utilizando uma combinação de baixas doses dos flocculantes sulfato de alumínio (Al_2SO_4) ou cloreto de polialumínio (PAC) com os lastros adsorventes de fosfato em fase sólida argila bentonita natural (BEN) e argila bentonita modificada com La (BML).

O objetivo do terceiro capítulo da tese foi examinar a efetividade da aplicação da argila bentonita modificada com lantânio (BML) como agente de capeamento do sedimento isoladamente ou em conjunto com os flocculantes sulfato de alumínio (Al_2SO_4) e cloreto de polialumínio (PAC) para o controle da fertilização interna de fósforo em um reservatório da região semiárida brasileira. A hipótese testada foi a de que a aplicação da BML como agente de capeamento na dose recomendada pelo fabricante é efetiva no controle das concentrações de fósforo solúvel reativo (FSR) da coluna d'água e no bloqueio da liberação de fósforo biodisponível do sedimento do reservatório Gargalheiras. Espera-se ainda que a aplicação da BML em conjunto com os flocculantes PAC e Al_2SO_4 remova o fósforo total da coluna d'água do reservatório Gargalheiras de maneira eficiente, além de realizar o controle das cargas de fósforo móvel presente no sedimento.

CAPÍTULO 1

ADSORÇÃO E REMOÇÃO DE FOSFATO POR ARGILA BENTONITA NATURAL E POR ARGILA BENTONITA MODIFICADA COM LANTÂNIO EM ÁGUA DEIONIZADA E EM ÁGUA EUTROFIZADA DE UM RESERVATÓRIO DA REGIÃO SEMIÁRIDA TROPICAL

Resumo

Este estudo teve como objetivo investigar o processo de adsorção e remoção de fosfato por uma argila bentonita natural (BEN) e por uma argila bentonita modificada com lantânio (BML) em experimentos utilizando água deionizada e água eutrofizada de um reservatório da região semiárida do Brasil. A água eutrofizada utilizada nos experimentos foi coletada no reservatório Gargalheiras, localizado na região semiárida do estado do Rio Grande do Norte, Brasil. Foram realizados quatro experimentos de adsorção de fosfato aplicando 0,1 g da BEN e 0,1 g da BML em alíquotas de 50 ml da água deionizada e da água eutrofizada do reservatório Gargalheiras, as quais foram enriquecidas com fosfato visando obter diferentes faixas de concentrações de FSR. Após a aplicação das argilas nas soluções, as mesmas foram incubadas em laboratório sob agitação contínua de 200 rpm durante 24 horas. A adsorção de fosfato em cada experimento foi avaliada usando as porcentagens de remoção de fosfato após o período de incubação e usando o modelo de isotermas de Langmuir. Os resultados mostraram que a capacidade máxima de adsorção de fosfato pela BML no experimento com água deionizada foi de $19,14 \pm 3,87$, enquanto que no experimento com água do reservatório Gargalheiras essa capacidade máxima foi reduzida para $6,98 \pm 1,00$. Com relação a BEN as capacidades máximas de adsorção de fosfato foram menores que aquelas da BML tanto nos experimentos com água deionizada ($3,62 \pm 1,04$) como nos experimentos com água do reservatório ($0,5 \pm 0,18$). Esses resultados indicam que o processo de adsorção foi possivelmente afetado por fatores naturais que alteram a qualidade da água do reservatório e que interferem diretamente nos sítios de ligação da BML e da BEN ao FSR. Dentre esses fatores a presença de substâncias húmicas na água do reservatório Gargalheiras em associação a um pH elevado possivelmente fizeram com que o processo de adsorção de fosfato pelas argilas seja menos efetivo do que aquele teoricamente esperado, inferindo que o efeito desses interferentes deve ser levado em consideração nos programas de restauração de ecossistemas aquáticos eutrofizados que tem como foco o uso de adsorventes de fósforo em fase sólida para o combate a carga interna de fósforo. Conclui-se que a BML possui maior capacidade em adsorver e remover fosfato de que a BEN, tanto em experimentos piloto com água de boa qualidade como naqueles com água eutrofizada, porém as capacidades máximas de adsorção de fosfato de ambas as argilas foram reduzidas consideravelmente nos experimentos com água eutrofizada pela presença de fatores que interferem no processo de adsorção.

Palavras-chave: Bentonita, adsorção de fósforo, restauração de lagos, reservatório Gargalheiras.

Abstract

This study aims at evaluating phosphate adsorption of a natural bentonite (BEN) and a lanthanum-modified bentonite (LMB) in experiments with deionized water and eutrophic water from a reservoir in the semi-arid region of Brazil. The eutrophic water used in the experiments was sampled in the Gargalheiras reservoir, located in the semi-arid region of the state of Rio Grande do Norte, Brazil. Four sets of phosphate adsorption experiments with 100 mg of BEN and LMB in 50-mL aliquots of deionized water and reservoir water enriched with phosphorus have been prepared. Aliquots were incubated for 24h, 200 rpm. Phosphate adsorption in each experiment was estimated using phosphate removal percentages after incubation and Langmuir isotherms. The results showed that the maximum phosphate adsorption capacity of LMB in deionized water and in reservoir water was $19.14 \pm 3.87 \text{ mg.g}^{-1}$ and $6.98 \pm 1.00 \text{ mg.g}^{-1}$, respectively. The maximum phosphate adsorption capacity of BEN was lower than LMB, reaching $3.62 \pm 1.04 \text{ mg.g}^{-1}$ in deionized water and $0.50 \pm 0.18 \text{ mg.g}^{-1}$ in reservoir water. These results indicate that the adsorption process was possibly affected by natural factors that alter water quality in the reservoir and that directly affect the binding sites of LMB and BEN to phosphorus. Among these factors, the presence of humic substances in Gargalheiras reservoir, associated with high pH, possibly caused the adsorption process to be less effective than theoretically expected. Therefore, the effect of such parameters must be taken into account in future restoration programs aiming at controlling phosphorus internal loading in Gargalheiras reservoir, especially when techniques using natural and synthetic bentonites are employed. In conclusion, BML has a higher capacity to adsorb and remove phosphate than BEN in both experiments with high water quality and eutrophic water, but the maximum phosphate adsorption capacities of both clays are reduced considerably in natural waters with natural factors that interfere in the adsorption process.

Keywords: Bentonite, phosphorus adsorption, lake restoration, Gargalheiras reservoir.

INTRODUÇÃO

Os nutrientes fósforo e nitrogênio são elementos importantes para o desenvolvimento de diversas atividades antrópicas, sendo largamente usados na agricultura como fertilizantes e na indústria como matérias-primas para produção de detergentes (CARPENTER, 2008). No entanto, o lançamento excessivo desses elementos nos ecossistemas aquáticos a partir de estações de tratamento de esgoto ou a partir do escoamento de áreas de agricultura pode causar o surgimento do processo de eutrofização, o qual é considerado o maior problema de qualidade da água a nível global (CONLEY *et al.*, 2009; SMITH e SCHINDLER, 2009).

A principal consequência do processo de eutrofização é o surgimento de florações de cianobactérias que produzem toxinas potencialmente tóxicas, as quais são uma ameaça para a saúde humana e animal (CODD *et al.*, 2005; DITTMANN e WIEGAND, 2006) e tem causado restrições de uso dos corpos d'água para atividades recreativas e abastecimento de água (LURLING e VAN OOSTERHOUT, 2013; YANG e LIU, 2010).

Em estudos anteriores o fósforo tem sido identificado como fator limitante para produção primária em diversos lagos (SMITH *et al.*, 1999; TIAN e ZHOU, 2007; SIBRELLA *et al.*, 2009). Além disso, o controle do nutriente fósforo em ecossistemas aquáticos é mais factível que o do nitrogênio, porque, diferentemente do nitrogênio, não existe fonte atmosférica de fósforo biologicamente disponível, fazendo com que a concentração de fósforo em ecossistemas aquáticos seja significativamente reduzida pela eliminação das fontes desse nutriente (HILT *et al.*, 2006).

Neste sentido, o controle do nutriente fósforo é um fator crítico para a mitigação da eutrofização, devendo focar em dois processos principais, a eliminação das fontes externas do nutriente aos ecossistemas aquáticos, além da redução das cargas internas de fósforo presentes na coluna d'água e lançadas no ambiente a partir do estoque do nutriente presente no sedimento (COOKE *et al.*, 2005; CARPENTER, 2008; MEHNER *et al.*, 2008).

A entrada exógena de fósforo aos ecossistemas aquáticos pode ser controlada com a interrupção das fontes externas do nutriente, tais como fertilizantes, adubos de áreas agrícolas e efluentes domésticos e industriais não tratados. Esse processo pode causar mudanças desejáveis na qualidade da água, porém, frequentemente apenas pequenos sinais de recuperação são observados nos anos seguintes à eliminação ou redução dessas fontes, devido a fertilização

interna continuar contribuindo para a manutenção de elevadas cargas de fósforo na coluna d'água por longo período de tempo (JEPPESEN *et al.*, 1991; GULATI e VAN DONK, 2002, KAGALOU *et al.*, 2008).

Dessa forma, uma das principais abordagens para melhora progressiva da qualidade da água de ecossistemas aquáticos impactados pela eutrofização é a remoção do fósforo da coluna d'água e a posterior imobilização deste nutriente no sedimento, evitando a fertilização interna e a retroalimentação de fósforo para a produção primária (SCHINDLER *et al.*, 2008; SPEARS *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2012; SPEARS *et al.*, 2013).

Durante as últimas décadas diversas técnicas tem sido desenvolvidas para remoção de fósforo do meio aquático, incluindo osmose reversa, eletrodialise e adsorção (THÖRNEBY e PERSSON, 1999; MOHAMED, 2000; LEWANDOWSKI *et al.*, 2003; ZHU *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2010; DITTRICH *et al.*, 2011). A maioria dessas técnicas normalmente são mais adequadas para o controle de elevadas concentrações de fósforo na água, como no caso de efluentes domésticos e industriais, já que o controle de baixas concentrações de fósforo na água é relativamente difícil, sendo a adsorção recomendada como um dos mais efetivos processos para remoção de fósforo nessas concentrações (MA *et al.*, 2011).

As tecnologias de adsorção são consideradas técnicas confiáveis e efetivas no tratamento de água, tendo crescido sua aplicação devido suas vantagens econômicas, tais como baixo custo dos materiais, baixo gasto de energia e fácil operação (ONYANGO *et al.*, 2007; NADAROGLU *et al.*, 2010). Os mecanismos de adsorção de fósforo incluem trocas aniônicas dos ligantes (adsorção), precipitação e difusão, com os primeiros dois mecanismos sendo os mais importantes (SPARKS, 2003).

Nas últimas décadas, pesquisas tem considerado um número de diferentes adsorventes sólidos para uso na redução dos níveis de fósforo nos corpos d'água, incluindo minerais de argila com propriedades de troca catiônica, tais como zeolitas (MOHARAMI e JALALI, 2013), apatitas (BELLIER *et al.*, 2006), bentonitas (IANNOU *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2006), e diatomitas (XIONG *et al.*, 2011).

As argilas bentonitas são materiais argiláceos abundantes na superfície da terra, sendo compostas em sua maioria de montmorilonita de cálcio ((Ca)_{0,3}(Al ou Mg)₂.Si₄O₁₀(OH)₂.nH₂O), com cargas negativas permanentes na sua superfície (KWOLEK *et*

al., 2003; STATHI *et al.*, 2007). Devido apresentarem características como elevada área específica, alta capacidade de troca de catiônica (CTC), estabilidade química e física, esses materiais podem ser efetivamente empregados como adsorventes para remover diversas substâncias presentes na água (AL-ANBER, 2010; BAGHEL *et al.*, 2006; BHATTACHARYYA e GUPTA, 2007; PUTRA *et al.*, 2009; ZHENG *et al.*, 2008; ZHI-RONG e SHAO-QI, 2010).

Comparado com argilas bentonitas naturais, materiais sintéticos tem elevada capacidade de adsorção de fosfato devido a estrutura de microporos uniforme e elevada área superficial (HAMDI e SRASRA, 2012). Dentre esses produtos destaca-se a argila bentonita modificada com lantânio (BML) conhecida como Phoslock[®], desenvolvida pela *Commonweath Scientific Industrial Research* (CSIRO) na Austrália nos anos 1990 (ROBB *et al.*, 2003). O mecanismo de ação da BML na adsorção e remoção de fósforo em um meio aquoso ocorre pela reação do La presente na argila com o fósforo solúvel reativo (FSR), formando um mineral estável e altamente insolúvel chamado de rabadofano ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), o qual precipita-se e forma uma camada fina e permeável de até 3 mm de espessura sobre os sedimentos, impedindo ainda a liberação do fósforo móvel presente nos sedimentos (GIBBS *et al.*, 2011; MEIS *et al.*, 2013).

Diversos experimentos em escala laboratorial e de campo tem mostrado que a BML é capaz de reduzir a concentração de fósforo solúvel reativo (FSR) na água de lagos em até 97% em um período de 24-36 h, fazendo com que a aplicação da BML seja uma técnica promissora para o controle da eutrofização (ZAMPARAS *et al.*, 2015; ROBB *et al.*, 2003; ROSS *et al.*, 2008; HAGHSERESHT *et al.*, 2009; VAN OOSTERHOUT e LURLING, 2013). No entanto, algumas características físico-químicas do ecossistema, como a faixa de pH e as concentrações de substâncias húmicas da água, podem ter influência direta na redução da adsorção de fosfato pelas argilas bentonitas, fazendo com que esses materiais possivelmente sejam menos efetivos no controle das cargas de fósforo quando aplicados em programas de restauração de lagos em escala real (HAGHSERESHT *et al.*, 2009; PAPADAS *et al.*, 2009; LURLING e FAASSEN, 2012; LURLING e VAN OOSTERHOUT, 2013; REITZEL *et al.*, 2013; ZAMPARAS *et al.*, 2015).

Nesse sentido, este estudo teve como objetivo analisar a capacidade de adsorção e remoção de fosfato por uma argila bentonita natural (BEN) e por uma argila bentonita modificada com La (BML) em água deionizada e em água eutrofizada de um reservatório da região semiárida do Brasil.

Foi testada a hipótese de que as argilas BEN e BML possuem capacidade de adsorver fosfato tanto em água deionizada como na água eutrofizada do reservatório Gargalheiras, porém espera-se que a BML apresente maior capacidade de adsorção e remoção de fosfato em ambos os ambientes devido a presença do lantânio na sua matriz. Foi hipotetizado ainda que as capacidades máximas de adsorção de fosfato pela BEN e pela BML sejam menores na água eutrofizada do reservatório devido a influência de determinadas características naturais que inibem a capacidade de ligação das argilas ao fosfato.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem e caracterização da água do reservatório

O estudo foi realizado com água deionizada e com água do reservatório Gargalheiras (06°2'3''S; 36°3'0''W), localizado no município de Acari, região semiárida do estado do Rio Grande do Norte, Brasil (Fig. 1). Uma amostra integrada da coluna d'água a cada metro de profundidade foi coletada com o auxílio da garrafa de van Dorn no mês de janeiro de 2017 em um ponto próximo ao barramento do reservatório Gargalheiras. Após a coleta, as amostras foram armazenadas em garrafas de polietileno com capacidade de 20 litros previamente descontaminadas com HCl a 10% e mantidas refrigeradas até a chegada ao laboratório para a realização dos experimentos.

Visando caracterizar o nível trófico do reservatório Gargalheiras e avaliar possíveis parâmetros de qualidade da água que interferem no processo adsorção de fosfato pelas argilas bentonitas foram medidos os parâmetros pH (APHA, 2012), temperatura (°C) (APHA, 2012), turbidez (NTU) (APHA, 2012), condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) (APHA, 2012), oxigênio dissolvido ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (APHA, 2012), fósforo solúvel reativo ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (MURPHY e RILEY, 1962), fósforo total ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (VALDERRAMA, 1981), substâncias húmicas (abs) (LEENHEER e CROUÉ, 2003) e clorofila-*a* ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (TURNER DESIGNERS).

No mês de amostragem, a água do reservatório Gargalheiras apresentou temperatura média ao longo da coluna d'água do reservatório de 28,2° C. O parâmetro oxigênio dissolvido variou de condições óxicas (7,6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) na superfície para condições anóxicas (0,6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) próximas ao sedimento. Foram observados ainda valores elevados dos parâmetros pH (8,94), substâncias

húmicas (0,445), condutividade elétrica (1367 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e turbidez (74,4 NTU) na água do reservatório. Com relação ao nível trófico do reservatório Gargalheiras, considerando-se as altas concentrações de fósforo total (98,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) e clorofila-*a* (103,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) na data da coleta o reservatório pode ser classificado como eutrófico de acordo com a classificação de THORNTON e RAST (1993), os quais consideram as concentrações de fósforo total de 60 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e de clorofila-*a* de 12 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ como sendo os valores limites entre os estados mesotrófico e eutrófico de ecossistemas aquáticos em regiões semiáridas.

Argilas utilizadas nos experimentos

A argila bentonita natural (BEN) utilizada neste estudo foi disponibilizada pela Bentonisa, uma empresa comercial do estado da Paraíba, Brasil. Este produto se constitui em um mineral natural não-tóxico composto de um aluminossilicato hidratado calco-sódico. Suas características físico-químicas estão descritas na tabela 1.

Tabela 1: Características físico-químicas da argila bentonita natural utilizada nos experimentos de adsorção. Fonte: Bentonisa S.A.

Característica	Valor
Umidade (dessecação a 105 °C)	5-12 %
Densidade aparente	0,6 - 1,0 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
Óxido de silício (SiO_2)	40-50 %
Óxido de alumínio (Al_2O_3)	20-25 %
Óxido de ferro (Fe_2O_3)	5-15 %
Óxido de magnésio (MgO)	1-5 %
Óxido de cálcio (CaO)	0-3 %
Óxido de potássio (K_2O)	1-5 %

A argila bentonita modificada com lantânio comercialmente chamada de Phoslock® (BML) foi disponibilizada pela HydroScience, empresa representante comercial do produto com sede em Porto Alegre, Brasil. A BML foi desenvolvida pela CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) na Austrália a partir de um processo de troca iônica por meio do qual os íons de lantânio deslocam os íons sódio dentro de uma matriz argílica bentonítica e tornam-se o componente ativo (DOUGLAS, 2002). Suas características físico-químicas estão descritas na tabela 2.

Tabela 2: Características físico-químicas da argila bentonítica modificada com La natural utilizada nos experimentos de adsorção. Fonte: Haghseresht *et al.* (2009).

Característica	Valor
Umidade (dessecação a 105 °C)	7-9 %
Área superficial específica	39,3 (m ² .g ⁻¹)
Densidade aparente	0,91 – 0,96 (g.cm ⁻³)
Óxido de silício (SiO ₂)	61,3 %
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	14,73 %
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	3,64 %
Óxido de magnésio (MgO)	2,76 %
Óxido de cálcio (CaO)	1,79 %
Óxido de lantânio (La ₂ O ₃)	0,058 %

Delineamento experimental

Foram realizados quatro experimentos de adsorção de fosfato em escala de laboratório com aplicação das argilas bentonita natural (BEN) e bentonita modificada com Lantânio (BML) em amostras de água deionizada e do reservatório Gargalheiras enriquecidas com fosfato. Nos experimentos com água deionizada foram adicionados 100 mg de cada argila em alíquotas de 50 ml de soluções de fósforo solúvel reativo (FSR) preparadas a partir da dissolução de K₂HPO₄ em água deionizada, visando obter uma faixa de dez concentrações de FSR (0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 75,0 e 100,0 mg.L⁻¹). Após a aplicação das argilas nas soluções, as mesmas foram incubadas em laboratório sob agitação contínua de 200 rpm durante 24 horas.

Nos experimentos com água bruta do reservatório Gargalheiras o delineamento experimental foi o mesmo daquele utilizado nos experimentos com água deionizada, sendo que as alíquotas de 50 ml onde foram adicionadas as argilas foram preparadas a partir de uma mistura de 40 ml da água do reservatório, a qual possuía concentração média de FSR de 10 µg.L⁻¹, em combinação com 10 ml de uma solução de FSR preparada a partir da dissolução de K₂HPO₄ em água deionizada, visando obter as faixas de concentrações de 1, 2, 4, 8, 10, 20, 40, 60, 120, 180 e 240 mg.L⁻¹ de FSR.

.As concentrações de FSR foram medidas no início dos experimentos e após o período de incubação de cada amostra de acordo com o método proposto por MURPHY & RILEY (1962). Para evitar possíveis interferências do material em suspensão nas concentrações de FSR, após

o período de incubação os tubos foram centrifugados por 10 minutos em 3.000 rpm e o FSR foi medido a partir da amostra filtrada do sobrenadante. Todos os experimentos foram realizados em triplicata para garantir a variabilidade experimental.

A adsorção de fosfato foi avaliada a partir do coeficiente de adsorção de fosfato (mg.g^{-1}), calculado de acordo com a seguinte equação:

$$Q_t (\text{mg.g}^{-1}) = \frac{(C_i - C_e) * V}{W}$$

Onde: $Q_t (\text{mg.g}^{-1})$ = Capacidade de adsorção de fosfato por um adsorvente no tempo t ;

$C_i (\text{mg.L}^{-1})$ = Concentração inicial de fosfato;

$C_e (\text{mg.L}^{-1})$ = Concentração de equilíbrio de fosfato no tempo t ;

$V (\text{L})$ = Volume da solução incubada;

$W (\text{g})$ = peso usado do adsorvente de fosfato (g).

O modelo de isoterma de Langmuir foi usado para estabelecer a relação entre a quantidade de íons fosfato adsorvidos pelas argilas BML e BEN e sua concentração de equilíbrio no sistema aquoso (KRISHNA e BHATTACHARYYA, 2002). Esse modelo é válido para adsorção em monocamadas em uma superfície contendo número finito de sítios idênticos (LANGMUIR, 1918), como no caso das argilas bentonitas (SEN e SARZALI, 2008).

As isotermas de adsorção foram obtidas pela equação de Langmuir:

$$\frac{C_e}{Q_t} = \frac{C_e}{Q} + \frac{1}{Qk}$$

Onde: $Q_t (\text{mg.g}^{-1})$ = Capacidade de adsorção de fosfato por um adsorvente no tempo t ;

$C_e (\text{mg.L}^{-1})$ = Concentração de equilíbrio de fosfato na solução;

$Q (\text{mg.g}^{-1})$ = Capacidade máxima de adsorção;

K = Constante de Langmuir (LANGMUIR, 1918)

A capacidade máxima de adsorção (Q) foi obtida a partir de uma regressão não-linear iterativa da equação de Langmuir usando o pacote de ferramentas do software R.

RESULTADOS

Os resultados indicaram que as eficiências de remoção percentual de FSR pela BML nos experimentos com água do reservatório Gargalheiras ficaram próximas dos 100% no intervalo entre as concentrações de 1 a 20 mg.L⁻¹ de FSR, diminuindo para cerca de 55% de remoção na concentração de 40 mg.L⁻¹ e a partir daí caindo progressivamente até uma porcentagem de remoção em torno de 12% na concentração de 240 mg.L⁻¹ de FSR (Fig. 2). Para os experimentos com aplicação da BEN como adsorvente os percentuais de remoção de FSR na água do reservatório foram bastante reduzidas em comparação aos tratamentos com aplicação da BML, com os maiores percentuais ficando próximo somente de 20 % nas concentrações de 1 e 240 mg.L⁻¹ (Fig. 2).

Nos experimentos com água deionizada, mesmo apresentando faixas de concentração menores de FSR em relação aos experimentos com água do reservatório, observou-se comportamento semelhante em relação as porcentagens de remoção de FSR pela BML, com uma remoção próxima de 100% no intervalo entre as concentrações de 0,5 a 10 mg.L⁻¹ de FSR e uma diminuição para cerca de 54% de remoção de FSR na concentração de 25 mg.L⁻¹, com a posterior queda progressiva na remoção a partir dessa concentração até atingir a menor porcentagem de 33% na concentração de 100 mg.L⁻¹ de FSR (fig. 3). Com relação a remoção de FSR pela BEN nos experimentos com água deionizada foi observado um aumento no percentual removido em comparação aquele da água do reservatório, com as maiores porcentagens atingindo cerca de 33% na concentração de 25 mg.L⁻¹ (Fig. 3).

As figuras 4 e 5 mostram as capacidades de adsorção de fosfato pela BML e pela BEN em função das concentrações finais de equilíbrio de fosfato na solução. Esses dados podem ser descritos por curvas de isoterma de Langmuir, as quais são críticas para avaliar a capacidade adsorção de adsorventes bem como entender a interação entre o adsorbato (PO₄³⁻) e o adsorvente.

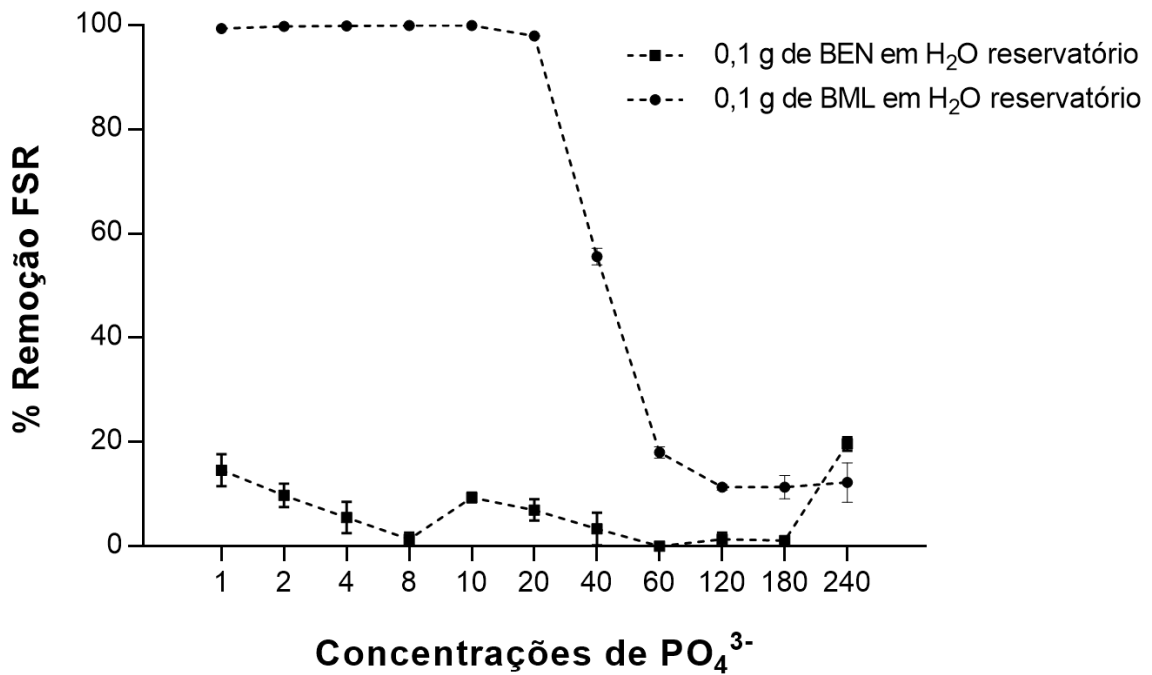


Figura 2: Variação da porcentagem de remoção de fósforo solúvel reativo (FSR) pela aplicação de 0,1 g de bentonita modificada com lantânio (BML) e de bentonita natural (BEN) em amostras de 50 ml de água do reservatório Gargalheiras nas concentrações de 1, 2, 4, 8, 10, 20, 40, 60, 120, 180 e 240 mg.L⁻¹ de FSR.

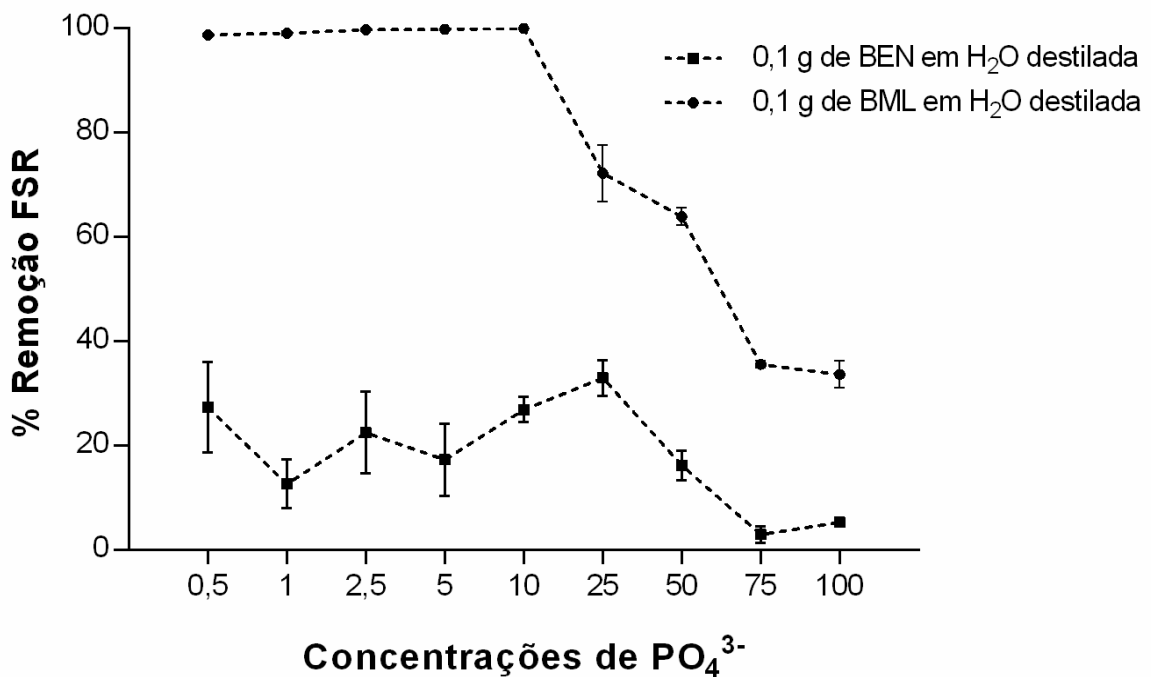


Figura 3: Variação da porcentagem de remoção de fósforo solúvel reativo (FSR) pela aplicação de 0,1 g de bentonita modificada com lantânio (BML) e de bentonita natural (BEN) em amostras de 50 ml de água deionizada nas concentrações de 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 25; 50; 75 e 100 mg.L⁻¹ de FSR.

Observa-se nas figuras 4 e 5 a ocorrência de um rápido aumento na capacidade de adsorção de ambas as argilas, com um aumento na concentração de equilíbrio de fosfato na solução, seguido por um pico de equilíbrio, demonstrando características típicas de isotermas de Langmuir e sugerindo que os sítios de adsorção aproximaram-se da saturação. Outra característica desse tipo de isoterma é que a inclinação inicial não se altera significativamente com o aumento da concentração de equilíbrio de fosfato da solução, ou seja, com o aumento dessa concentração a adsorção de fosfato é menos significativa (Figs. 4 e 5).

Com base na figura 4, a adsorção de fosfato pela BML nos experimentos com água deionizada aumenta substancialmente com o aumento da concentração de equilíbrio de fosfato de 0 para 20 mg.L⁻¹, enquanto que para o experimento com aplicação da BEN como adsorvente esse aumento da adsorção de fosfato é mais acentuado com a elevação da concentração de equilíbrio de 0 para 10 mg.L⁻¹. Já para os experimentos com água do reservatório Gargalheiras as capacidades máximas de adsorção de fosfato pela BML e pela BEN apresentaram aumento bem mais acentuado com uma elevação mínima das concentrações de equilíbrio de fosfato entre 0 a 1 mg.L⁻¹ (fig. 5).

Os experimentos mostraram ainda que tanto a argila bentonita modificada com La (BML) como a argila bentonita natural (BEN) apresentaram capacidade em adsorver fosfato. A capacidade máxima de adsorção de fosfato pela BML no experimento com água deionizada foi de $19,14 \pm 3,87$ ($p = 0,000801$) (Fig. 4), enquanto que no experimento com água do reservatório Gargalheiras essa capacidade máxima foi reduzida para $6,98 \pm 1,00$ ($p = 0,00006$) (Fig. 5). Com relação a BEN as capacidades máximas de adsorção de fosfato foram menores que aquelas da BML tanto nos experimentos com água deionizada ($3,62 \pm 1,04$; $p = 0,00833$) (Fig. 4) como nos experimentos com água do reservatório ($0,5 \pm 0,18$; $p = 0,02$) (Fig. 5).

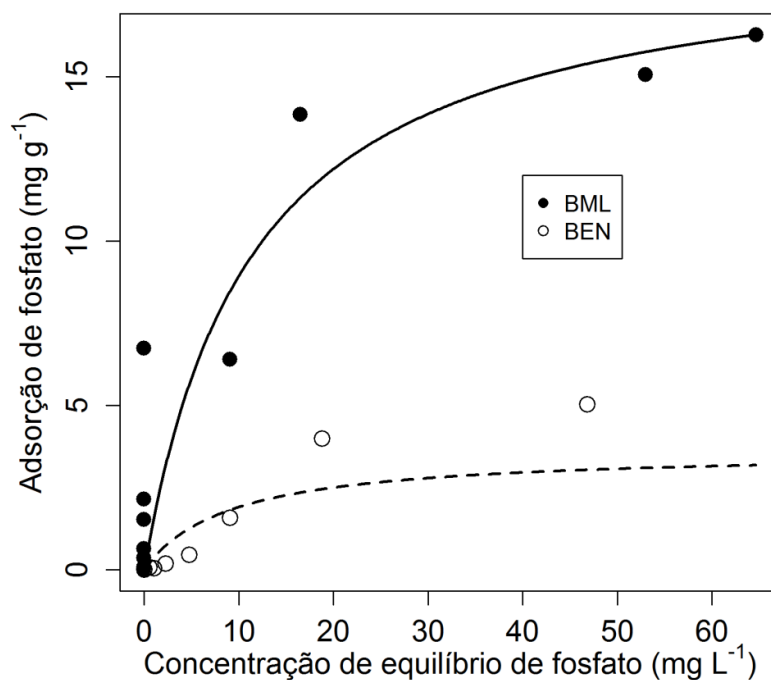


Figura 4 - Capacidade de adsorção de fosfato (mg.g⁻¹) da argila bentonita modificada com lantânio (BML) e de uma argila bentonita natural (BEN) em amostras de água deionizada contendo diferentes concentrações de fósforo solúvel reativo (FSR). As linhas representam as isotermas de adsorção de Langmuir obtidas de regressões não-lineares.

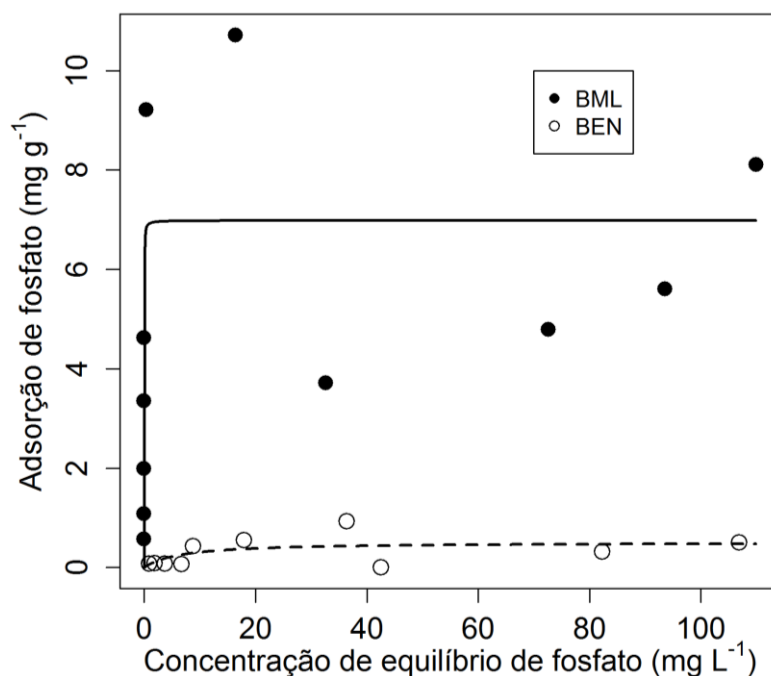


Figura 5 - Capacidade de adsorção de fosfato (mg.g⁻¹) da argila bentonita modificada com lantânio (BML) e de uma argila bentonita natural (BEN) em amostras de água do reservatório Gargalheiras

contendo diferentes concentrações de fósforo solúvel reativo (FSR). As linhas representam as isotermas de adsorção de Langmuir obtidas de regressões não-lineares.

DISCUSSÃO

Os resultados dos experimentos confirmaram a hipótese de que a argila bentonita modificada com La (BML) apresenta capacidade de adsorção e remoção de fosfato consideravelmente maior que a argila bentonita natural (BEN) tanto em água de boa qualidade como na água eutrofizada do reservatório Gargalheiras.

O processo de adsorção pelas argilas bentonitas envolve os mecanismos de reação de troca iônica em sítios de carga permanente e a formação de complexos com grupos superficiais de hidroxila, sendo esses mecanismos mais efetivos para remoção de cátions devido à ausência de locais de adsorção efetivos para ânions em meio aquoso (EL BOURAIE e MASOUD, 2017). Dessa forma, a aplicação eficaz da bentonita natural para a retirada de ânions da água, tais como o fosfato, é limitada devido à presença de uma rede de cargas negativas na sua estrutura, o que leva a uma baixa capacidade de adsorção desses compostos (TAHIR *et al.*, 2010). Para os nossos experimentos com aplicação da bentonita natural como adsorvente de fosfato essa premissa foi constatada, sendo observadas reduzidas capacidades máximas de adsorção de fosfato pela BEN tanto em água deionizada ($3,62 \pm 1,04 \text{ mg.g}^{-1}$) como na água do reservatório ($0,5 \pm 0,18 \text{ mg.g}^{-1}$).

Diversos estudos também reportam baixas capacidades de adsorção de fosfato pelas argilas bentonitas naturais em experimentos com água deionizada, sendo observados na literatura valores entre $0,28 \text{ mg.g}^{-1}$ (XU *et al.*, 2013) e $0,93 \text{ mg.g}^{-1}$ (MOHAMANI e JALALI, 2013), o que está de acordo com o valor encontrado em nosso estudo para os experimentos com água do reservatório, porém ficando abaixo da capacidade máxima de adsorção encontrada nos experimentos com água deionizada.

Visando o aumento da capacidade de adsorção de ânions pelas argilas bentonitas naturais pode ser realizada uma modificação da sua estrutura e composição química, já que a matriz estrutural dessas argilas possibilita que cátions monovalentes e divalentes presentes na sua constituição (ex. Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) possam ser substituídos por elementos específicos (espécies de metais polinucleares) com o objetivo de alterar as características que influenciam diretamente no processo de adsorção (MA e ZHU, 2006). Dentre essas argilas modificadas destaca-se a argila

bentonita modificada com La (BML), a qual é produzida a partir da troca de cátions trocáveis adsorvidos aleatoriamente na superfície interna da bentonita pelos íons lantânio (ZAMPARAS *et al.*, 2015).

A aplicação da BML nos nossos experimentos confirmaram a sua elevada capacidade em adsorver fosfato, sendo observadas capacidades máximas de adsorção de até $19,14 \pm 3,87 \text{ mg.g}^{-1}$ no experimento com água deionizada, ou seja, quase 6 vezes maior que aqueles obtidos para bentonitas naturais nos experimentos sob as mesmas condições ambientais. Essa elevada capacidade de adsorção decorre do fato de ocorrer a formação de um mineral altamente estável e insolúvel conhecido como rabdofano ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) quando a BML é aplicada em meio aquoso com presença de espécies P na forma de oxianions, tais como ortofosfatos (MEIS *et al.*, 2013; ZAMPARAS *et al.*, 2015). Além disso, de acordo com FIRSCHING e BRUNE, (1991) esse complexo de lantânio-fosfato formado é considerado altamente insolúvel, apresentando produto de solubilidade (Kps) em solução aquosa de $10^{-24,76}$ a $10^{-25,7} \text{ mol}^2.\text{l}^{-2}$ e sendo considerado o menos solúvel entre os complexos de fosfato com elementos terras raras, o que explica a elevado poder de precipitação e remoção de fosfato pela BML nos nossos experimentos.

Vários estudos também tem demonstrado a elevada capacidade da BML para adsorção de fosfato em ambientes com condições físico-químicas (pH, temperatura, OD) com ampla faixa de variação (ROSS *et al.*, 2008; HAGHSERESHT *et al.*, 2009; ZAMPARAS *et al.*, 2012; ZAMPARAS *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2016; NOYMA *et al.*, 2016), sendo observados na literatura capacidades máximas de adsorção de fosfato por esse tipo de argila modificada variando entre $9,54 \text{ mg.g}^{-1}$ (HAGHSERESHT *et al.*, 2009) e $21,6 \text{ mg.g}^{-1}$ (MEIS *et al.*, 2012).

Na avaliação do comportamento das porcentagens de remoção de FSR pela BML os resultados dos nossos experimentos indicaram que essa argila modificada foi capaz de remover quase todo o FSR das amostras com concentrações iniciais abaixo de 20 mg.L^{-1} , ou seja, em uma relação estequiométrica teórica de 20 mg FSR.g^{-1} de BML, em ambos os experimentos com água deionizada e com água do reservatório, porém nas amostras com concentrações iniciais de FSR acima de 20 mg.L^{-1} observou-se uma queda crescente nas porcentagens de remoção após o período de 24 horas, o que coincidiu com um aumento nas concentrações de equilíbrio de fosfato na solução, seguido por um pico de equilíbrio observado nas isotermas de Langmuir em ambos os experimentos, sugerindo que os sítios de adsorção aproximaram-se da saturação

devido à falta de disponibilidade de locais ativos na superfície do adsorvente (ZAMPARAS *et al.*, 2012; KAYA e ÖREN, 2005).

Para os experimentos com BEN as porcentagens de remoção de FSR nas diferentes concentrações iniciais foram bastante reduzidas, evidenciando novamente a baixa capacidade dessas argilas em adsorver fosfato (TAHIR *et al.*, 2010), porém nos experimentos com água deionizada essas porcentagens de remoção foram mais elevadas na maioria das faixas de concentrações iniciais de FSR testadas. Comportamento semelhante foi observado nos experimentos com BML, nos quais as porcentagens de remoção de FSR nas amostras com concentrações iniciais acima de 20 mg.L⁻¹ foram menores nos experimentos com água do reservatório. Além desse processo, observou-se uma queda considerável nas capacidades máximas de adsorção de FSR por ambas as argilas nos experimentos com água do reservatório em comparação aqueles com água deionizada, com redução dessas capacidades máximas entorno de 63,5 % para a BML e de 86,18% para a BEN, o que confirma nossa hipótese de que o processo de adsorção foi possivelmente afetado por fatores naturais que alteram a qualidade da água do reservatório e que interferem diretamente nos sítios de ligação da BML e da BEN ao FSR, conforme diversos estudos tem apontado (ROSS *et al.*, 2008; VOPEL *et al.*, 2008; EGEMOSE *et al.*, 2010; REITZEL *et al.*, 2013; LÜRLING *et al.*, 2014; DITHMER *et al.*, 2016).

Dentre os fatores naturais que interferem no processo de adsorção de fosfato pelas argilas bentonitas o pH é considerado como um dos mais importantes parâmetros que controlam o processo de adsorção nas interfaces água-adsorvente (HAGHSERESHT *et al.*, 2009; ZAMPARAS *et al.*, 2015; LIU, 2016; EL BOURAIIE e MASOUD, 2017). Em um estudo feito por Zamparas *et al.*, (2015) foi avaliado o efeito do pH na remoção de fosfato através da adsorção pela BML na faixa de pH entre 5 e 9. De acordo com os autores, a eficiência de adsorção de fosfato pela BML se aproxima do máximo no pH 6 (93%), enquanto que no pH 9 essa eficiência é reduzida para 81%. Em outro estudo utilizando bentonita natural como adsorvente, El Bouraie e Masoud (2017) observaram que a adsorção de FSR por essa bentonita entre a faixa de pH de 4 a 9 foi bastante reduzida e com pouca variação, porém uma maior porcentagem de remoção foi atingida na faixa de pH entre 6 e 7 (entorno de 5%), enquanto que porcentagens de remoção de FSR entorno de 2% foram observadas na faixa de pH entre 8 e 9.

A influência do pH na diminuição da adsorção de fosfato pelas argilas bentonitas pode ser explicado pelo fato de que em faixas de pH entre 6 e 8 ocorre um aumento da adsorção de

ânions de fosfato formados (pKa 7,2) nos sítios superficiais das bentonitas carregados positivamente (STATHI *et al.*, 2007; PAPADAS *et al.*, 2009). Em valores de pH acima de 8, as superfícies das argilas tornam-se carregadas negativamente, ocorrendo a diminuição da adsorção do fosfato (HAGHSERESHT *et al.*, 2009; PAPADAS *et al.*, 2009), processo que pode ter influenciado na redução das capacidades máximas de adsorção de FSR pelas argilas BML e BEN nos nossos experimentos com água do reservatório Gargalheiras (pH = 8,9), em relação àquelas obtidas nos experimentos com água deionizada (pH = 6,8).

Outro processo que pode explicar a influência do elevado pH da água do reservatório na diminuição da capacidade das argilas BML e BEN em adsorver FSR nos nossos experimentos é que esses tipos de argilas carregam na superfície dois tipos de carga elétrica, sendo uma carga negativa permanente gerada a partir de seus componentes estruturais e uma segunda carga na superfície da borda que varia de acordo com o pH do meio (IOANNOU, 2013; MEKHLOUFI *et al.*, 2013). Dessa forma, em valores de pH elevados, as cargas negativas da superfície das argilas provocam repulsão eletrostática entre os íons fosfato e moléculas de SiO₂ e OH⁻ formadas nessa faixa de pH, além disso também ocorre competição entre essas moléculas de hidroxilas e os íons fosfato pelos sítios de adsorção das argilas bentonitas, fazendo com que ocorra uma diminuição considerável da adsorção de fosfato em faixas de pH elevado (STATHI *et al.*, 2007), processo observado nos nossos experimentos com água do reservatório Gargalheiras. Já para um meio com pH ácido, como no caso dos nossos experimentos com água deionizada, a superfície da argila é carregada positivamente devido ao alto raio hidratado, favorecendo a atração eletrostática com íons fosfato e o consequente aumento da adsorção dessa molécula (EL BOURAIE e MASOUD, 2017).

Outro fator natural que pode ter interferido no processo de adsorção de fosfato pela BML é a presença de substâncias húmicas na água do reservatório Gargalheiras (0,445), já que esses compostos são conhecidos por formar complexos orgânicos com metais, principalmente com aqueles da série dos lantanídeos, tais como o La presente na BML (SONKE e SALTERS, 2006; TANG e JOHANNESSON, 2010). Esse processo interfere na ligação e precipitação de La com o fosfato na forma de rhabdofano (LaPO₄) e faz com que a BML seja menos efetiva do que o esperado teoricamente no processo de adsorção (LURLING e FAASSEN, 2012; LURLING e VAN OOSTERHOUT, 2013; REITZEL *et al.*, 2013).

Esse processo foi observado por Lurling *et al.*, (2014) em experimentos que avaliaram o efeito da variação das concentrações de substâncias húmicas na forma de carbono orgânico dissolvido

(COD) na redução do processo de adsorção de fosfato pela BML em águas com pH 7 e 8. Nesse estudo os autores observaram que com o aumento das concentrações de COD na água ocorreu o aumento da porcentagem de formação de complexos orgânicos de La principalmente em pH 8. Por outro lado, esse aumento da concentração de COD na água propiciou uma redução da porcentagem de rabdofano (LaPO_4) formada, sendo essa redução bem mais acentuada na água com pH 8 (entre 0 e 18%) do que na água com pH 7 (entre 65 e 78%), o que confirma a influência de elevadas concentrações de substâncias húmicas na redução da capacidade de adsorção e de precipitação de fosfato pelo lantânio presente na BML, principalmente em valores de pH acima de 8.

Em outro estudo para avaliar a capacidade da BML para a adsorção de FSR em função das concentrações de substâncias húmicas na água na forma de COD, Dhitmer *et al.*, (2015) observaram que em uma concentração de COD acima de 250 μM apenas 40% da remoção teórica de FSR pela BML é realizada, com uma remoção de FSR efetiva (mais de 75%) sendo atingida apenas nas concentrações de COD abaixo de 100 μM , o que corrobora a influência negativa da presença de substâncias húmicas na capacidade da BML em adsorver fosfato em um meio aquoso.

Esses processos evidenciam que possivelmente a presença de substâncias húmicas na água do reservatório Gargalheiras em associação a um pH elevado acima de 8 fizeram com que ocorresse a complexação dos íons La presente na BML pelas substâncias húmicas, reduzindo assim a capacidade máxima de adsorção de fosfato por essa argila em mais de 60% quando comparado ao experimento com água deionizada sem influência desses fatores ambientais. Essas observações sugerem um controle menor de fosfato que o esperado pela BML em tratamentos de escala real no reservatório, já que a capacidade de ligação teórica utilizada para estimar a dose do produto nos programas de restauração de 1 ton de BML para controlar 11 kg P (HAGHSERESHT *et al.*, 2009) é reduzida, o que aumenta as dosagens do produto a serem aplicadas e os custos do processo.

Nesse sentido, o efeito potencial desses parâmetros de qualidade da água devem ser levados em consideração nos programas de restauração de ecossistemas aquáticos em escala real que utilizam argilas bentonitas natural ou modifica com lantânio para o controle das cargas internas de fósforo. Essa avaliação é mais importante para reservatórios eutrofizados como o Gargalheiras, os quais tendem a ter maiores concentrações de substâncias húmicas do que ecossistemas oligo/mesotróficos (THURMAN, 1985) e normalmente apresentam valores de pH

elevados durante a maior parte do ano devido a maior produção de oxigênio dissolvido pela elevada concentração de biomassa algal (BOUVY *et al.*, 2003) e a influência da geologia local, tipicamente formada por solos alcalinos com altos teores de sais solúveis nos horizontes superficiais (CORRÊA *et al.*, 2003).

CONCLUSÕES

A argila bentonita modificada com lantânio possui maior capacidade em adsorver e remover fosfato em relação à argila bentonita natural utilizada no estudo, tanto em ambientes com boa qualidade da água, bem como naqueles eutrofizados como no caso do reservatório Gargalheiras.

As capacidades máximas de adsorção de fosfato pelas argilas bentonita natural e modificada com lantânio são reduzidas consideravelmente em águas naturais com elevadas concentrações de substâncias húmicas associadas a valores de pH acima de 8 que interferem no processo de adsorção.

REFERÊNCIAS

- AL-ANBER, M.A. Removal of high-level Fe³⁺ from aqueous solution using natural inorganic materials: bentonite (NB) and quartz (NQ). *Desalination*, v.250, p.885–891, 2010.
- APHA (American Public Health Association). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21 Ed. Washington, DC, 1200 p, 2012.
- BAGHEL, A., SINGH, B., PANDEY, P., DHAKED, R.K., GUPTA, A.K., GANESHAN, K. e SEKHAR, K. Adsorptive removal of water poisons from contaminated water by adsorbents. *J. Hazard. Mater.*, v.B137, p.396–400, 2006.
- BHATTACHARYYA, K.G. e GUPTA, S.S. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: influence of acid activation. *J. Colloid Interface Sci.*, v.310, p. 411–424, 2007.
- BELLIER, N., CHAZARENC, F. e COMEAU, Y. Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite, *Water Research*, v.40, p.2965–2971, 2006.
- BOUVY, M., NASCIMENTO, M.S., MOLICA, R.J.R., FERREIRA, A., HUSZAR, V. e AZEVEDO, M.F.O. Limnological features in Tapacurá reservoir (northeast Brazil) during a severe drought. *Hydrobiologia*, v.493, p.115-130. 2003.
- CARPENTER, S.R. Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication. *Proc. Natl. Acad. Sci*, v.105, n.32, p.11039-11040, 2008.
- CODD, G.A., MORRISON, L.F. e METCALF, J.S. Cyanobacterial toxins: risk management for health protection. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, v. 203, n.3, p. 264-272, 2005.
- CONLEY, D.J., PAERL, H.W., HOWARTH, R.W., BOESCH, D.F., SEITZINGER, S.P., HAVENS, K.E., LANCELOT, C. e LIKENS, G.E. Controlling eutrophication by reducing both nitrogen and phosphorus. *Science*, v.323, p.1014-1015, 2009.
- COOKE, G. D., WELCH E. B., PETERSON S. A. e NICHOLS, S. A. *Restoration and Management of Lakes and Reservoirs*. 3ª Ed. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 613 p. 2005.
- CORRÊA, M.M.; KER, J.C.; MENDONÇA, E.S; RUIZ, R.S. e BASTOS, R.S. Atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos da região das várzeas de Sousa (PB). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.27, p.311-324, 2003.
- DITHMER, L., LIPTON, A.S., REITZEL, K., WARNER, T.E., LUNDBERG, D. e NIELSEN, U.G. Characterization of phosphate sequestration by a lanthanum modified bentonite clay: a solid-state NMR, EXAFS and PXRD study. *Environ. Sci. Technol.*, v. 49, p.4559-4566, 2015.
- DITHMER, L., NIELSEN, U.G., LUNDBERG, D. e REITZEL, K. Influence of dissolved organic carbon on the efficiency of P sequestration by a lanthanum modified clay. *Water Research*, v.97, p.39-46, 2016.
- DITTMANN, E. e WIEGAND, C. Cyanobacterial toxins: occurrence, biosynthesis and impact on human affairs. *Mol. Nutr. Food Res.*, v.50, p.1-11, 2006.
- DITTRICH, M., GABRIEL, O., RUTZEN, C. e KOSCHEL, R. Lake restoration by hypolimnetic Ca(OH)₂ treatment: impact on phosphorus sedimentation and release from sediment. *Sci. Total Environ.*, v.409, p.1504–1515, 2011.
- DOUGLAS, G.B. US Patent 6350383: Remediation material and remediation process for sediments, 2002.

- EGEMOSE, S., REITZEL, K., ANDERSEN, F.Ø. e FLINDT, M.R. Chemical lake restoration products: sediment stability and phosphorus dynamics. *Environmental Science and Technology*, v.44, p.985-991, 2010.
- EL BOURAIE, M. e MASOUD, A.A. Adsorption of phosphate ions from aqueous solution by modified bentonite with magnesium hydroxide $Mg(OH)_2$. *Applied Clay Science*, v.140, p.157–164, 2017.
- FIRSCHING, F.H. e BRUNE, S.N. Solubility products of the trivalent rare-earth phosphates. *Journal Chem. Eng.*, v.36, n.1, p.93–95, 1991.
- GIBBS, M.M., HICKEY, C.W. e ÖZKUNDAKCI, D. Sustainability assessment and comparison of efficacy of four P-inactivation agents for managing internal phosphorus loads in lakes: sediment incubations. *Hydrobiologia*, v.658, p.253-275, 2011.
- GULATI, R. D. e VAN DONK, E. Lakes in the Netherlands, their origin, eutrophication and restoration: state-of-the-art review. *Hydrobiologia*, v.478, p.73–106, 2002.
- HAGHSERESHT, F., WANG, S. e DO, D.D. A novel lanthanum modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters. *Appl. Clay Sci.*, v.46, n.4, p.369-375, 2009.
- HAMDI, N. e SRASRA, E. Removal of phosphate ions from aqueous solution using Tunisian clays minerals and synthetic zeolite, *J. Environ. Sci.*, v.24, p.617–623, 2012.
- HILT, S., GROSS, E.M., HUPFER, M., MORSCHEID, H., MAHLMANN, J., MELZER, A., POLTZ, J., SANDROCK, S., SCHARF, E.M., SCHNEIDER, S. e VAN DE WEYER, K. Restoration of submerged vegetation in shallow eutrophic lakes e a guideline and state of the art in Germany. *Limnologia*, v.36, n.3, p.155-171, 2006.
- IOANNOU, Z., DIMIRKOU A. e IOANNOU A. Phosphate Adsorption from Aqueous Solutions onto Goethite, Bentonite, and Bentonite–Goethite System. *Water Air and Soil Pollution*, v. 224, p.1374-1388, 2013.
- JEPPESEN, E., KRISTENSEN, P., JENSEN, J. P., SØNDERGAARD, M., MORTENSEN, E. e LAURIDSEN, T. Recovery resilience following a reduction in external phosphorus loading of shallow, eutrophic, Danish lakes: duration, regulating factors and methods for overcoming resilience. *Memorie dell’Istituto italiano di idrobiologia dott. Marco de Marchi*, v.48, p.127–148, 1991.
- KAGALOU, I., PAPASTERGIADOU, E. e LEONARDOS, I. Long term changes in the eutrophication process in a shallow Mediterranean lake ecosystem of W. Greece: response after the reduction of external load, *J. Environ. Manage.*, v.87, p.97–506, 2008.
- KAYA, A. e ÖREN, A.H. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *J. Hazard. Mater.*, v.B125, p.183–189, 2005.
- KRISHNA, D.G. e BHATTACHARYYA, G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, v.20, p.295–300, 2002.
- KWOLEK, T., HODOROWICZ, M., STADNICKA, K. e CZAPKIEWICZ, J. Adsorption isotherms of homologous alkyldimethylbenzylammonium bromides on sodium montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.264, p.14–19, 2003.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, v.40, p.1361–1403, 1918.
- LEENHEER, J.A. e CROUÉ, J.P. Understanding the unknown structures is key to better treatment of drinking water. *Environ. Sci. Technol.*, v.37, n.1, p.18–26, 2003.

- LEWANDOWSKI, J., SCHAUSER, I. e HUPFER, M. Long term effects of phosphorus precipitations with alum in hypereutrophic Lake Süsser See (Germany). *Water Research*, v. 37, p.3194–3204, 2003.
- LIU, S., LI, J., YANG, Y., WANG, J. e DING, H. Influence of environmental factors on the phosphorus adsorption of lanthanum-modified bentonite in eutrophic water and sediment *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v.23, p.2487–2494, 2016.
- LÜRLING, M. e FAASSEN, E.J. Controlling toxic cyanobacteria: effects of dredging and phosphorus-binding clay on cyanobacteria and microcystins. *Water Research*, v.46, n.5, p.447-1459, 2012.
- LÜRLING, M. e VAN OOSTERHOUT, F. Controlling eutrophication by combined bloom precipitation and sediment phosphorus inactivation. *Water Research*, v.47, n.17, p. 6527-6537, 2013.
- LÜRLING, M., WAAJEN, G. e VAN OOSTERHOUT, F. Humic substances interfere with phosphate removal by lanthanum modified clay in controlling eutrophication. *Water Research*, n.54, p.78-88, 2014.
- MA, J. e ZHU, L. 2006. Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano-organobentonite from water. *Journal of Hazardous Materials*, v.136, p.982–989, 2006.
- MA, Z., LI, Q., YUE, Q., GAO, B., LI, W., XU, X., e ZHONG, Q. Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw. *Chemical Engineering Journal*, v.171, p.1209– 1217, 2011.
- MEHNER, T., DIEKMANN, M., GONSIORCZYK, T., KASPRZAK, P., KOSCHEL, R., KRIENITZ, L., RUMPF, M., SCHULZ, M. e WAUER, G. Rapid recovery from eutrophication of a stratified lake by disruption of internal nutrient load. *Ecosystems*, v.11, n.7, p.1142-1156, 2008.
- MEIS, S., SPEARS, B.M., MABERLY, S.C., O'MALLEY, M.B. e PERKINS, R.G., 2012. Sediment amendment with Phoslock in Clatto Reservoir (Dundee, UK): investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractionation. *Journal of Environment Management*, v.93, p.185-193, 2012.
- MEIS, S., SPEARS, B.M., MABERLY, S.C. e PERKINS, R.G. Assessing the mode of action of Phoslock in the control of phosphorus release from the bed sediments in a shallow lake (Loch Flemington, UK). *Water Research*, v.47, p.4460-4473, 2013.
- MEKHLOUFI, M., ZEHAF, A., BENYOUCEF, A., QUIJADA, C. e MORALLON, E. Removal of 8-quinolinecarboxylic acid pesticide from aqueous solution by adsorption on activated montmorillonites. *Environ. Monit. Assess.*, v.185, p.10365–10375, 2013.
- MOHAMED, A.M.O. Development of a novel electro-dialysis based technique for lead removal from silty clay polluted soil, *J. Hazard. Mater.*, v.90, p.297–310, 2002.
- MOHARAMI, S. e JALALI, M. Removal of phosphorus from aqueous solution by Iranian natural adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, v.223, p.328–339, 2013.
- MURPHY, J. e RILEY, J. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, v.27, p.31-36, 1962.
- NADAROGLU, H. e KALKAN, F.N. Removal of copper from aqueous solution using red mud, *Desalination*, v.251, p.90–95, 2010.
- NOYMA, N.P., MAGALHÃES, L., FURTADO, L.L., MUCCI, M., OOSTERHOUT, F.V., HUSZAR, V.L., MARINHO, M. M. e LÜRLING, M. Controlling cyanobacterial blooms

through effective flocculation and sedimentation with combined use of flocculants and phosphorus adsorbing natural soil and modified clay. *Water Research*, v.97, n.15, p.26-38, 2016.

ONYANGO, M.S., KUCHAR, D., KUBOTA, M. e MATSUDA, H. Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using synthetic zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.46, p.894–900, 2007.

PAPADAS, I.T., KOSMA, C. e DELIGIANNAKIS, Y., 2009. Ternary [Al₂O₃-electrolyte-Cu] species: EPR spectroscopy and surface complexation modeling. *J. Colloid Interface Sci.*, v.339, p.19–30, 2009.

PUTRA, E.K., PRANOWO, R., SUNARSO, J., INDRASWATI, N. e ISMADJI, S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, v.43, p. 2419–2430, 2009.

REITZEL, K., ANDERSEN, F.Ø., EGEMOSE, S. e JENSEN, H.S. Phosphate adsorption by lanthanum modified bentonite clay in fresh and brackish water. *Water Research*, v.47, n.8, p.2787-2796, 2013.

ROBB, M., GREENOP, B., GOSS, Z., DOUGLAS, G. e ADENEY, J. Application of Phoslock, an innovative phosphorus binding clay, to two Western Australian waterways: preliminary findings. *Hydrobiologia*, v.494, p.237-243, 2003.

ROSS, G., HAGHSERESHT, F. e CLOETE, T.E. The effect of pH and anoxia on the performance of phoslock, a phosphorus binding clay. *Harmful Algae*, v.7, p.545–555, 2008.

SCHINDLER, D.W., HECKY, R.E., FINDLAY, D.L., STANTON, M.P., PARKER, B.R., PATERSON, M.J., BEATY, K.G., LYG, M. e KASIAN, S.E.M. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, v.105, n.32, p.11254-11258, 2008.

SEN, T.K. e SARZALI, M.V. Removal of cadmium metal ion (Cd⁺²) from its aqueous solution by aluminium oxide: a kinetic and equilibrium study. *Chem. Eng. J.*, v.142, p.256–262, 2008.

SIBRELLA, P.L., MONTGOMERYA, G.A., RITENOORA, K.L. e TUCKERB, T.W. Removal of phosphorus from agricultural wastewaters using adsorption media prepared from acid mine drainage sludge. *Water Research*, v.43, p.2240–2250, 2009.

SMITH, V.H. e BENNETT, S.J. Nitrogen:phosphorus supply ratios and phytoplankton community structure in lakes. *Arch. Hydrobiol.* v.146, n.1, p.37-53, 1999.

SMITH, V.H., TILMAN, G.D. e NEKOLA, J.C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environ. Pollut.*, v.100, n.1-3, p.179-196, 1999.

SMITH, V.H. e SCHINDLER, D.W. Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology & Evolution*, v.24, n.4, p.201-207, 2009.

SONKE, J.E. e SALTERS, V.J.M. Lanthanide-humic substances complexation: Experimental evidence for a lanthanide contraction effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.70, n.6, p.495-1506, 2006.

SPARKS, D.L. *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press, San Diego, 2003.

SPEARS, B.M., CARVALHO, L., PERKINS, R.G., KIRIKA, A. e PATERSON, D.M. Long-term variation and regulation of internal phosphorus loading in Loch Leven. *Hydrobiologia*, v.681, p.23–33, 2012.

- SPEARS, B.M., MEIS, S., ANDERSON, A. e KELLOU, M. Comparison of phosphorus (P) removal properties of materials proposed for the control of sediment P release in UK lakes. *Sci. Total Environ.*, v.442, p.103-110, 2013.
- STATHI, P., LITINA, K., GOURNIS, D., GIANNOPOULOS, T.S. e DELIGIANNAKIS, Y. Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. *J. Colloid Interface Sci.*, v.316, p.298–309, 2007.
- TAHIR, H., UZMA, H., SULTAN, M. e JAHANZEB, Q. Batch adsorption technique for the removal of malachite green and fast green dyes by using montmorillonite clay as adsorbent. *Afr. J. Biotechnol.*, v.9, p.8206–8214, 2010.
- TANG, J. e JOHANNESSON, K.H. Ligand extraction of rare Earth elements from aquifer sediments: implications for rare Earth element complexation with organic matter in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.74, n.23, p.6690-6705, 2010.
- THORNEBY, L. e PERSSON, K. Treatment of liquid effluents from dairy cattle and pigs using reverse osmosis, *J. Agric. Eng. Res.* v.74, p.159–170, 1999.
- THORNTON, J.A. e RAST, W. “A test of hypothesis relating to the comparative limnology and assessment of eutrophication in semi-arid man-made lakes”. In: Straskraba, M.; Tundisi, J.G. e Duncan, A. (eds.). Comparative reservoir limnology and water quality management, p. 1-24. Kluwer Academic Publishers, 1993.
- THURMAN, E.M. *Amount of organic carbon in natural waters*. In: Thurman, E.M. (Ed.), Organic Geochemistry of Natural Waters, Developments in Biogeochemistry, vol. 2. Nijhoff & Junk Pub l., Boston, pp. 7 e 65, 1985.
- TIAN, J.R. e ZHOU, P.J. Phosphorus fractions of floodplain sediments and phosphorus exchange on the sediment–water interface in the lower reaches of the Han River in China. *Ecol. Eng.*, v.30, p.264–270, 2007.
- VALDERRAMA, J. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. *Marine Chemistry*, v.10, n.2, p109-122, 1981.
- VAN OOSTERHOUT, F. e LÜRLING, M. The effect of phosphorus binding clay (Phoslock) in mitigating cyanobacterial nuisance: a laboratory study on the effects on water quality variables and plankton. *Hydrobiologia*, v.710, p.265-277, 2013.
- VOPEL, K., GIBBS, M., HICKEY, C.W. e QUINN, J. Modification of sediment-water solute exchange by sediment-capping materials: effects on O₂ and pH. *Marine and Freshwater Research*, v.59, p.1101-1110, 2008.
- WANG, W.Y., YUE, Q.Y., XU, X., GAO, B.Y., ZHANG, J., LI, Q., XU, J.T. Optimized conditions in preparation of giant reed quaternary amino anion exchanger for phosphate removal, *Chem. Eng. J.* v.157, p.161–167, 2010.
- XIONG, W. e PENG, J. Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent, *Water Research*, v.42, p.4869–4877, 2008.
- XU, D., XU, J., WU, J. e MUHAMMAD, A. Studies on the phosphorus sorption capacity of substrates used in constructed wetland systems. *Chemosphere*, v.63, p.344–352, 2006.
- XU, D., DING, S., SUN, Q., ZHONG, J., WU, W. e JIA, F. Evaluation of in situ capping with clean soils to control phosphate release from sediments. *Science of the Total Environment* v.438, p. 334–341, 2012.
- YANG, S.Q. e LIU, P.W. Strategy of water pollution prevention in Taihu Lake and its effects analysis. *J. Gt. Lakes. Res.* v.36, n.1, p.150-158, 2010.

ZAMPARAS, M., GIANNI, A., STATHI, P., DELIGIANNAKIS, Y. e ZACHARIAS, I. Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. *Appl. Clay Sci.* v.62–63, p.101–106, 2012.

ZAMPARAS, M., GAVRIIL, G., COUTELIERIS, F.A. e ZACHARIAS, I. A theoretical and experimental study on the P-adsorption capacity of Phoslock. *Applied Surface Science*, v.335, p.147–152, 2015.

ZHENG, H., WANG, Y., ZHENG, Y., ZHANG, H., LIANG, S. e LONG, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the sorption of 4-hydroxyphenol on Cr-bentonite. *Chem. Eng. J.*, v.143, p.117–123, 2008.

ZHI-RONG, L. e SHAO-QI, Z. Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. *Process Safety. Env. Protect.* v.88, p.62–66, 2010.

ZHU, R. WU, M., ZHU, H.G., WANG, Y.Y. e YANG, Y. Enhanced phosphorus removal by a humus soil cooperated sequencing batch reactor using acetate as carbono source, *Chem. Eng. J.* v.166, p. 687–692, 2011.

CAPÍTULO 2

APLICAÇÃO COMBINADA DE FLOCULANTES E ARGILAS BENTONITAS NATURAL E MODIFICADA COM LANTÂNIO COMO FERRAMENTA PARA A RESTAURAÇÃO DE UM RESERVATÓRIO EUTROFIZADO DA REGIÃO TROPICAL SEMIÁRIDA

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficácia da aplicação dos floculantes sulfato de alumínio (Al_2SO_4) e cloreto de polialumínio (PAC) isoladamente e combinados com diferentes dosagens de uma argila bentonita natural (BEN) ou de uma argila bentonita modificada com lantânio (BML) na remoção da biomassa algal e do fósforo da coluna d'água de um reservatório da região semiárida do Brasil. Os experimentos foram realizados com água do reservatório Gargalheiras, localizado na região semiárida do estado do Rio Grande do Norte. Os experimentos foram divididos em três etapas que avaliaram as doses mais efetivas (ideais) dos tratamentos para a remoção da biomassa algal e do fósforo da parte superficial de tubos de ensaio (microcosmos) em escala piloto: etapa 1- escolha da dose ideal dos floculantes PAC e Al_2SO_4 ; etapa 2- escolha da dose ideal de argilas dos tipos natural (BEN) e modificada com lantânio (BML) em tratamentos combinados com a dose escolhida dos floculantes na etapa 1; etapa 3- Um experimento de comparação total com aplicação isolada ou combinada das doses de floculantes e lastros obtidas nas etapas 1 e 2, utilizando um equipamento padrão de *jar test* em um método de ensaio experimental. Os resultados mostraram que as doses ideais dos floculantes e lastros na remoção de biomassa algal foram: 6 mg.L^{-1} de PAC; 4 mg.L^{-1} de Al_2SO_4 ; 50 mg.L^{-1} de BEN e 100 mg.L^{-1} de BML. Para a remoção de fósforo total as doses ideais dos floculantes e lastros foram: 4 mg.L^{-1} de PAC; 4 mg.L^{-1} de Al_2SO_4 ; 50 mg.L^{-1} de BEN e 50 mg.L^{-1} de BML. Foi observado na etapa 3 do experimento que a aplicação isolada de baixas doses dos floculantes apresentou o mesmo efeito na remoção da biomassa algal e do fósforo total em relação àqueles tratamentos com combinação desses agentes com lastros, reduzindo a concentração da biomassa algal em até 90% e de fósforo total em até 70%. A aplicação das argilas bentonitas natural e modificada com La como lastros visando dar peso aos flocos formados pela ação dos floculantes PAC e Al_2SO_4 não contribuiu com o aumento da sedimentação da biomassa algal e com a remoção do fósforo total e do fósforo solúvel reativo da coluna d'água do reservatório Gargalheiras. A aplicação da técnica de geoengenharia proposta nesta pesquisa promoveu uma rápida melhoria na qualidade da amostra de água do reservatório Gargalheiras dos microcosmos, deixando o ambiente em um nível trófico próximo à mesotrofia em um curto período de tempo.

Palavras-chave: Restauração de lagos; geoengenharia, floculação.

Abstract

The objective of this study was to evaluate the effectiveness of the application of flocculants alum (Al_2SO_4) and polyaluminium chloride (PAC) solely or in combination with different dosages of a natural bentonite clay (BEN) or a lanthanum modified bentonite clay (LMB) in the removal of algal biomass and phosphorus from the water column of a reservoir in the semi-arid region of Brazil. The experiments were carried out with water from the Gargalheiras reservoir, located in the semi-arid region of Rio Grande do Norte state, Brazil. The experiments were separated in three steps that evaluated the ideal doses of the treatments to remove the algal biomass and phosphorus from water column in pilot scale: step 1- selection of ideal dose of flocculants PAC and Al_2SO_4 ; step 2 - selection of ideal dose of natural bentonite (BEN) and lanthanum modified bentonite (LMB) in treatments combined with the chosen dose of the flocculants in step 1; step 3 - A complete comparison experiment with isolated or combined application of the flocculant and ballast doses obtained in steps 1 and 2 using standard jar test equipment in a standard test method. The results showed that the most effective doses of flocculants and ballasts to remove algal biomass were: 6 mg.L^{-1} of PAC; 4 mg.L^{-1} of Al_2SO_4 ; 50 mg.L^{-1} for BEN and 100 mg.L^{-1} for LMB. The most effective doses of flocculants and ballasts to remove total phosphorus were: 4 mg.L^{-1} of PAC; 4 mg.L^{-1} of Al_2SO_4 ; 50 mg.L^{-1} for BEN and 50 mg.L^{-1} for LMB. It was observed in step 3 of the experiment that the isolated application of low doses of flocculants had the same effect in the removal of algal biomass and total phosphorus in relation to those treatments with a combination of these agents with ballasts, reducing the algal biomass concentration by 90% and total phosphorus by 70%. The application of natural bentonite and La modified bentonite as ballasts aiming to give weight to the flocs formed by the action of the flocculants PAC and Al_2SO_4 did not contribute to the increase of the sink of the algal biomass and the removal of the phosphorus from the water of the Gargalheiras reservoir. The use of geoenvironmental technique provided a rapid improvement in the water quality of Gargalheiras reservoir, leaving the ecosystem close to mesotrophic level in a short time.

Keywords: lake restoration, geo-engineering, flocculation.

INTRODUÇÃO

O aumento do impacto antrópico sobre os ecossistemas aquáticos vem acelerando o processo de eutrofização, comprometendo os usos múltiplos da água em lagos e reservatórios do Brasil e do mundo (COSTA *et al.*, 2009; DODDS *et al.*, 2009). A eutrofização pode ser conceituada como o enriquecimento de corpos d'água por nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio, tendo como consequências diretas o aumento da produtividade primária e a geração de um desequilíbrio ecológico nos ecossistemas aquáticos (SMITH e SCHINDLER, 2009).

Dentre os principais efeitos indesejáveis causados pela eutrofização nos corpos d'água destacam-se a perda da biodiversidade, o impedimento de atividades recreativas e econômicas, o prejuízo no aspecto paisagístico, a alteração negativa das características organolépticas da água, além do aumento da incidência de florações de algas e de cianobactérias tóxicas a saúde humana e animal (CARPENTER *et al.*, 1998; SMITH e BENNETT, 1999; DODDS *et al.*, 2008; PAERL *et al.*, 2011; SCHINDLER, 2012). Nesse sentido, o desenvolvimento de técnicas que busquem a remoção e o controle de florações de algas, especialmente cianobactérias, é de fundamental importância para a restauração e proteção de ecossistemas aquáticos eutrofizados (LI *et al.*, 2007).

A aplicação da geoengenharia é um método químico de controle da eutrofização que tem se constituído em uma abordagem promissora para remover a biomassa algal da superfície dos corpos d'água e para controlar as cargas internas do nutriente fósforo (LÜRLING *et al.*, 2016), o qual é considerado o principal fator limitante para a produção primária em lagos e reservatórios (SCHINDLER, 2012).

Os produtos químicos utilizados pelas técnicas de restauração de ecossistemas aquáticos através dos princípios da geoengenharia são principalmente os compostos químicos adsorventes de fósforo em fase sólida à base de alumínio, ferro ou cálcio (MACKAY *et al.*, 2014; DOUGLAS *et al.*, 2016; LÜRLING *et al.*, 2016). Esses produtos atuam principalmente na precipitação do fósforo solúvel reativo (FSR) presente na coluna d'água e no bloqueio da liberação do fósforo móvel presente nos sedimentos límnicos por longo período de tempo (COOKE *et al.*, 2005; REITZEL *et al.*, 2005; WELCH e COOKE, 2005; WAAJEN *et al.*, 2016; HUSER *et al.*, 2016).

Mais recentemente têm surgido no mercado produtos inovadores desenvolvidos para o controle da eutrofização que possuem uma elevada capacidade em adsorver a fração de fósforo dissolvido presente na coluna d'água e em reter esse nutriente no sedimento por longos períodos de tempo. Dentre esses produtos, tem sido muito utilizada nos últimos anos a argila bentonita modificada com lantânio (BML) conhecida comercialmente como Phoslock[®], a qual, uma vez aplicada em um meio aquoso com presença de fósforo, faz com que o lantânio presente na estrutura da argila reaja com o fosfato, formando um mineral estável e altamente insolúvel chamado de rabdofano ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (MEIS *et al.*, 2013; ZAMPARAS *et al.*, 2015). Na coluna d'água de ecossistemas aquáticos o rabdofano formado precipita-se e forma uma camada fina e permeável sobre os sedimentos, a qual bloqueia a liberação do fósforo móvel e controla a fertilização interna (GIBBS *et al.*, 2011; MEIS *et al.*, 2013).

Apesar da BML ser eficiente na precipitação do fósforo dissolvido da coluna d'água e na imobilização desse nutriente no sedimento, durante uma floração de cianobactérias o ecossistema impactado pode apresentar concentrações de dezenas ou milhares de milhões de células por mililitro (mL), fazendo com que o fósforo particulado armazenado nessas células possa aumentar a concentração do fósforo total na coluna d'água para valores bastante elevados, enquanto que o FSR poderá permanecer em concentrações bastante reduzidas (LÜRLING e VAN OOSTERHOUT, 2013). Nessa situação a BML terá pouco ou nenhum efeito no combate ao processo de eutrofização, já que a argila não tem capacidade para se ligar ao fósforo particulado e removê-lo da coluna d'água (LÜRLING e VAN OOSTERHOUT, 2013).

Além de não remover o fósforo particulado, a BML não tem a capacidade de precipitar as florações de algas presentes na superfície de corpos d'água eutrofizados, já que a baixa força iônica da água dos ecossistemas continentais prejudica a floculação e a sedimentação dessa massa de algas pelas argilas, sejam elas naturais ou sintéticas (HAN e KIM, 2001; PAN *et al.*, 2006). Como consequência, a aplicação de BML não será eficaz na eliminação de florações de algas já estabelecidas, as quais podem ser uma fonte de fósforo suficiente para manter elevadas concentrações do nutriente e contribuir para o surgimento de novas florações no ecossistema.

Esta desvantagem pode ser superada pela aplicação em conjunto da BML com floculantes, tais como sulfato de alumínio (Al_2SO_4), cloreto de polialumínio (PAC), poliacrilamida ou quitosana, sendo observada na literatura uma melhora na floculação e na remoção de florações de algas a partir da aplicação dessa metodologia (PAN *et al.*, 2006; ZOU *et al.*, 2006; NOYMA *et al.*, 2016; MAGALHÃES *et al.*, 2016). Com base nessa premissa, LÜRLING e VAN

OOSTERHOUT (2013) desenvolveram uma técnica de geoengenharia conhecida como “*flock & lock*”, a qual combina uma baixa dose de flocculantes com adsorventes de fósforo em fase sólida visando o controle das florações de algas e das cargas internas de fósforo em corpos d’água.

A aplicação da técnica “*flock & lock*” adsorve e precipita a fração de fósforo dissolvido da coluna d’água, além de eliminar o fósforo total a partir da remoção da biomassa algal por floculação e sedimentação usando uma combinação de um flocculante e de um composto argílico, o qual funciona como lastro dando peso as flocos formados e aumentando a sedimentação (LÜRLING e VAN OOSTERHOUT, 2013). Dessa forma, a aplicação da técnica “*flock & lock*” se apresenta como uma nova alternativa tecnológica para recuperação da qualidade ambiental de reservatórios de abastecimento impactados pelo processo de eutrofização.

Diante da temática exposta, o objetivo deste estudo foi avaliar a eficácia da aplicação dos flocculantes sulfato de alumínio (Al_2SO_4) e cloreto de polialumínio (PAC) isoladamente e combinados com diferentes dosagens de uma argila bentonita natural (BEN) ou de uma argila bentonita modificada com lantânio (BML) na remoção da biomassa algal e do fósforo da coluna d’água de um reservatório da região semiárida do Brasil.

A hipótese a ser testada é a de que a biomassa algal, o fósforo total e o fósforo solúvel reativo serão efetivamente removidos da coluna d’água do reservatório Gargalheiras utilizando uma combinação de baixas doses dos flocculantes sulfato de alumínio (Al_2SO_4) ou cloreto de polialumínio (PAC) com os lastros adsorventes de fosfato em fase sólida bentonita natural (BEN) e bentonita modificada com La (BML).

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem e caracterização da água do reservatório

Uma amostra integrada da coluna d’água a cada metro de profundidade foi coletada com o auxílio da garrafa de van Dorn no mês de janeiro de 2017 em um ponto próximo ao barramento do reservatório Gargalheiras ($06^{\circ}2'3''S$; $36^{\circ}3'0''W$), localizado no município de Acari, região semiárida do estado do Rio Grande do Norte, Brasil (Fig. 1). Após a coleta, as amostras foram

armazenadas em garrafas de polietileno com capacidade de 20 litros previamente descontaminadas com HCl a 10% e mantidas refrigeradas até a chegada ao laboratório para a realização dos experimentos.

Os parâmetros pH (APHA, 2012), temperatura (°C) (APHA), turbidez (NTU) (APHA, 2012), condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) (APHA, 2012), oxigênio dissolvido (APHA, 2012), fósforo solúvel reativo ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (MURPHY e RILEY, 1962), fósforo total ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (VALDERRAMA, 1981), substâncias húmicas (LEENHEER e CROUÉ, 2003) e clorofila-*a* ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (TURNER DESIGNERS) foram medidos para caracterização inicial da água bruta do reservatório Gargalheiras.

Na data da coleta a coluna d'água do reservatório Gargalheiras apresentou temperatura média de 28,2° C. O parâmetro oxigênio dissolvido variou de condições óxicas (7,6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) na superfície para condições anóxicas (0,6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) próximas ao sedimento. Foram observados ainda valores elevados dos parâmetros pH (8,94), substâncias húmicas (0,445), condutividade elétrica (1367 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e turbidez (74,4 NTU) na água do reservatório. Com relação ao nível trófico do reservatório Gargalheiras, considerando-se as altas concentrações de fósforo total (98,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) e clorofila-*a* (103,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) na data da coleta o reservatório pode ser classificado como eutrófico de acordo com a classificação de THORNTON e RAST (1993), os quais consideram as concentrações de fósforo total de 60 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e de clorofila-*a* de 12 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ como sendo os valores limites entre os estados mesotrófico e eutrófico de ecossistemas aquáticos em regiões semiáridas. Foi observado ainda no mês da coleta a existência de floração de algas, com escumas acumulando na superfície da água, apresentando contribuições de *Microcystis sp.* (65,6 %) e *Pseudanabaena sp* (13,7 %) como gêneros predominantes.

Produtos químicos utilizados nos experimentos

O floculante PAC (Cloreto de polialumínio; $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$, $\rho = 1,36 \text{ kg L}^{-1}$) foi obtido na Companhia de Abastecimento e Esgotos do Rio Grande do Norte – CAERN (Sabará Químicos e Ingredientes S.A – Pernambuco, Brasil). O floculante sulfato de alumínio (Al_2SO_4)₃·(14-18) H_2O utilizado no experimento apresentou grau de pureza (98,0 – 100,0 %), conforme hidratação e foi obtido de Synth Comercial S.A.

Como lastros (facilitadores da sedimentação da biomassa algal e adsorventes de fósforo) foram utilizados uma argila bentonita natural (BEN) e a bentonita modificada com lantânio

(Phoslock[®]) (BML). A argila bentonita natural foi disponibilizada pela Bentonisa, uma empresa comercial do estado da Paraíba, Brasil. Este produto pode ser caracterizado com um mineral natural não-tóxico composto de um aluminossilicato hidratado calco-sódico. A caracterização físico-química da argila bentonita natural está descrita na tabela 1.

A argila bentonita modificada com lantânio comercialmente chamada de Phoslock[®] (BML) foi fornecida pela HydroScience, empresa representante comercial do produto com sede em Porto Alegre, Brasil. A BML foi desenvolvida pela CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) na Austrália a partir de um processo de troca iônica por meio do qual os íons de lantânio deslocam os íons sódio dentro de uma matriz argílica de bentonita e tornam-se o componente ativo (DOUGLAS, 2002). Sua caracterização físico-química está descrita na tabela 2.

Delineamento experimental

Os experimentos foram realizados em escala piloto e divididos em três etapas que avaliaram as doses mais efetivas (ideais) entre diferentes tratamentos para a remoção da biomassa algal, fósforo solúvel reativo (FSR) e fósforo total (P total) da parte superficial de diferentes tipos de microcosmos:

Etapa 1: Escolha da dose ideal dos flocculantes PAC e Al₂SO₄;

Etapa 2: Escolha da dose ideal dos lastros argila bentonita natural (BEN) e argila bentonita modificada com La (BML) em tratamentos combinados com a dose escolhida dos flocculantes na etapa 1;

Etapa 3: Experimento de comparação total com aplicação isolada ou combinada das doses de flocculantes e lastros escolhidas nas etapas 1 e 2 utilizando um equipamento padrão de *jar test* em um método de ensaio experimental.

Todos os tratamentos foram realizados em triplicata para garantir a variabilidade experimental. Para cada etapa do experimento foi realizada uma análise estatística do tipo ANOVA *one-way* com auxílio do programa Statistica versão 7.0 (STATSOFT, 2004), sendo valores de $p \leq 0,05$ pela comparação das médias no teste de Tukey considerados como diferenças significativas entre as concentrações de clorofila-*a*, FSR e P total na parte superficial

dos microcosmos com diferentes tratamentos.

Nas etapas 1 e 2 do experimento, alíquotas de 100 mL das amostras integralizadas da coluna d'água do reservatório Gargalheiras foram homogeneizadas e dispostas em microcosmos que consistiram em tubos de vidro com capacidade de 110 mL.

Na primeira etapa do experimento foi analisado o efeito isolado do PAC e do Al_2SO_4 na remoção da biomassa algal, do FSR e do P total na parte superior dos microcosmos, com os tratamentos consistindo na aplicação de dosagens de PAC e de Al_2SO_4 nas concentrações de 0, 2, 4, 6 e 8 mg Al.L^{-1} nos microcosmos com amostras integralizadas da coluna d'água do reservatório Gargalheiras. Imediatamente após a aplicação dos tratamentos, os tubos foram agitados e deixados em repouso por 1 hora, após esse período, amostras de 20 mL foram retiradas do topo dos tubos para a realização das análises dos parâmetros clorofila-*a*, FSR, P total e pH.

As concentrações de clorofila-*a* foram determinadas por fluorimetria com auxílio de um fluorímetro TD 700 (TUNDER DESIGNS), enquanto que as concentrações de fósforo solúvel reativo e de fósforo total foram determinadas de acordo com os métodos propostos por Murphy e Riley (1962) e por Valderrama (1981), respectivamente. O pH (APHA, 2012) foi medido em cada microcosmo devido ao fato do tratamento químico da água com sais de alumínio poder causar diminuição no pH e efeitos nos organismos presentes no sistema, além de influenciar na adsorção de fósforo e na especiação de metais no meio aquático.

Para a etapa 1 as doses ideais dos floculantes PAC e Al_2SO_4 foram escolhidas como as doses a partir das quais não foram observadas diferenças significativas nas concentrações de clorofila-*a*, P total e FSR em relação a doses de maior concentração desses floculantes de acordo com a ANOVA *one way* seguida da comparação pelas médias no teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Para remoção da biomassa algal as doses ideais escolhidas foram de 6 mg Al.L^{-1} para o PAC e de 4 mg Al.L^{-1} para Al_2SO_4 , enquanto que para a remoção de P total essas doses foram de 4 mg Al.L^{-1} para ambos os floculantes. Ainda de acordo com a ANOVA *one way*, devido ao fato de não terem sido observados efeitos significativos da aplicação das diferentes doses dos floculantes PAC e Al_2SO_4 sobre as concentrações de FSR na etapa 1 do experimento, convencionou-se usar as mesmas doses ideais dos floculantes escolhidas para remoção de P total (4 mg Al.L^{-1}). O objetivo dessa convenção foi testar se poderia haver remoção de FSR na etapa 2 pela aplicação de diferentes doses das argilas que funcionam como adsorventes de fosfato em fase sólida, já

que o resultado da ANOVA *one way* não evidenciou que os flocculantes PAC e Al_2SO_4 possam remover FSR da parte superficial dos microcosmos.

Na segunda etapa do experimento os tratamentos consistiram na aplicação das doses de PAC e Al_2SO_4 escolhidas na primeira etapa em combinação com diferentes concentrações das argilas BML e BEN (0, 50, 100, 200 e 400 mg.L^{-1}), as quais funcionam como lastros para dar peso aos flocos formados e como adsorventes de fosfato em fase sólida. Nessa etapa o lastro foi aplicado previamente ao flocculante para que a matriz de flocos formados envolvam as partículas dos lastros em suspensão, aumentando o peso dos flocos e facilitando a sedimentação da biomassa algal da coluna d'água (NOYMA *et al.*, 2016). Após a aplicação dos tratamentos seguiram-se os mesmos procedimentos da etapa 1, com agitação dos tubos e repouso por 1 hora, seguido da retirada de amostras de 20 mL do topo dos microcosmos para a realização das análises dos parâmetros clorofila-*a*, FSR, P total e pH.

O objetivo desta etapa foi escolher as doses dos lastros que, combinadas com as doses ideais dos flocculantes definidas na etapa 1, são mais efetivas na remoção da biomassa algal, do FSR e do P total da parte superior dos microcosmos e que apresentam ainda pouca influência na redução do pH. Para a remoção de biomassa algal as doses escolhidas, de acordo com a ANOVA *one way* seguida da comparação pelas médias no teste de Tukey ($\leq 0,05$), foram de 100 mg.L^{-1} de BML em combinação com o flocculante PAC (dose de 6 mg Al.L^{-1}) e de 50 mg.L^{-1} quando em combinação com o flocculante Al_2SO_4 (dose de 4 mg Al.L^{-1}), enquanto que para BEN essa dose foi de 50 mg.L^{-1} em combinação com as doses de ambos os flocculantes. Para remoção de P total as doses escolhidas foram de 50 mg.L^{-1} para ambos os lastros tanto em combinação com PAC (dose de 4 mg Al.L^{-1}) e com Al_2SO_4 (dose de 4 mg Al.L^{-1}). A ANOVA *one way* novamente evidenciou que não houve efeitos significativos devido a aplicação das doses de 4 mg Al.L^{-1} dos flocculantes PAC e Al_2SO_4 em conjunto com as diferentes doses das argilas BML e BEN (50, 100, 200 e 400 mg.L^{-1}) sobre as concentrações de FSR na etapa 2 do experimento.

Na terceira etapa os experimentos foram realizados em um equipamento padrão de *jar test* (PoliControl – FlocControl III) para simular o processo de mistura dos produtos na água do reservatório a partir de um barco com bomba dosadora. No método de ensaio experimental aplicado no *jar test* ocorreu uma etapa com mistura rápida (rotação de 300 rpm por 30s), seguida por uma etapa com mistura lenta (rotação de 30 rpm por 20 min) e por uma etapa de

sedimentação (60 minutos), utilizando recipientes contendo um litro de água da amostra integrada da coluna d'água do reservatório Gargalheiras.

Nesta última etapa as amostras foram submetidas a nove diferentes tratamentos: CONTROLE (nenhum tratamento), PAC, Al_2SO_4 , BEN, BML, PAC + BEN, PAC + BML, Al_2SO_4 + BEN e Al_2SO_4 + BML, com utilização das doses ideais dos flocculantes e dos lastros escolhidas nas etapas 1 e 2 do experimento para remoção de biomassa algal e de P total. Como a ANOVA mostrou que não foram observados efeitos significativos sobre as concentrações de FSR devido a aplicação dos tratamentos testados nas etapas 1 e 2 do experimento, na etapa 3 do experimento não foram medidas as concentrações de FSR nos diferentes tratamentos. Após a aplicação do método de ensaio experimental utilizado, foram coletados 50 ml do topo dos microcosmos para determinação dos parâmetros clorofila-*a*, P total, pH.

RESULTADOS

Etapa 1

Séries com PAC:

Nas séries com aplicação de PAC observou-se a formação de pequenos flocos no tratamento com 2 mg Al.L^{-1} , fazendo com que ocorresse uma sedimentação em menor escala e uma agregação de grande parte desses flocos na superfície interna dos tubos. Nos tratamentos com aplicação das doses de 4, 6 e 8 mgAl.L^{-1} os flocos formados foram mais densos e, conseqüentemente, mais pesados, favorecendo a sedimentação da biomassa algal e remoção do P total em maior escala, o que pode ser constatado pelas eficiências de remoção de clorofila-*a* de até 99,9 % e de P total de até 65,14% na dose de 8 mg Al.L^{-1} em relação ao controle não tratado (Figs.6 e 7). Não foram observadas diferenças consideráveis das concentrações de FSR no topo dos microcosmos com diferentes doses de PAC em relação ao controle (Fig. 8).

A ANOVA *one-way* ($F_{4,10} = 150,35$; $p < 0,01$) indicou que houve diferenças significativas nas concentrações de clorofila-*a* na parte superior da coluna d'água dos microcosmos tratados com diferentes concentrações de PAC. O teste de Tukey mostrou que as concentrações de clorofila-*a* foram significativamente menores nos microcosmos tratados com PAC nas concentrações de 6 e 8 mgAl.L^{-1} , porém não houve diferença significativa entre esses dois tratamentos (Fig. 6). Da mesma forma a ANOVA *one-way* ($F_{4,10} = 42,02$; $p < 0,01$) revelou que as concentrações

de P total no topo dos microcosmos foram significativamente diferentes entre os tratamentos, porém, diferentemente do que foi observado em relação às concentrações de clorofila-*a*, o teste de Tukey mostrou que não houve diferenças significativas nas concentrações de P total entre os tratamentos com aplicação de PAC nas doses de 4, 6 e 8 mgAl.L⁻¹ (Fig. 7). Para as concentrações de FSR a ANOVA *one way* ($F_{4, 10} = 0,82$; $p = 0,542$) evidenciou que não houve diferença significativa nas concentrações desse parâmetro no topo dos microcosmos entre os tratamentos (Fig. 8).

Com relação ao pH nos microcosmos, este parâmetro decresceu gradualmente com o aumento das doses de PAC, variando de 8,88 ($\pm 0,03$) no controle até 7,08 ($\pm 0,04$) na dose de 8 mgAl.L⁻¹ (Fig. 6, 7 e 8).

Séries com Al₂SO₄:

Nas séries com aplicação de Al₂SO₄ também foram formados flocos, porém de menor tamanho em relação àqueles das séries com PAC, o que diminuiu a eficiência de remoção da biomassa algal e de P total no topo dos tubos, sendo observadas as maiores porcentagens de remoção de clorofila-*a* (77,7 %) (Fig. 6) e de P total (52,82%) (Fig. 7) também na dose de 8 mgAl.L⁻¹. Para o parâmetro FSR não foram observadas remoções consideráveis nos tratamentos com Al₂SO₄ em relação ao controle não tratado (Fig. 8).

O teste ANOVA *one-way* mostrou que as concentrações de clorofila-*a* ($F_{4, 10} = 112,35$; $p < 0,01$) e de P total ($F_{4, 10} = 128,44$; $p < 0,01$) no topo dos microcosmos diferiram significativamente entre os tratamentos. O teste de Tukey indicou que as concentrações de clorofila-*a* e de P total foram significativamente menores nos microcosmos tratados com Al₂SO₄ nas doses de 4, 6 e 8 mgAl.L⁻¹, não sendo observada ainda diferença significativa entre esses três tratamentos (Figs. 6 e 7). Similarmente aos tratamentos com PAC, a ANOVA *one way* ($F_{4, 10} = 0,92$; $p = 0,458$) evidenciou que não houve diferença significativa nas concentrações de FSR no topo dos microcosmos com diferentes doses de Al₂SO₄ (Fig. 8).

O pH permaneceu pouco alterado com o aumento das doses de Al₂SO₄ nos microcosmos, variando de 8,64 ($\pm 0,11$) no controle até 7,67 ($\pm 0,11$) na dose de 8 mgAl.L⁻¹ (Figs. 6, 7 e 8).

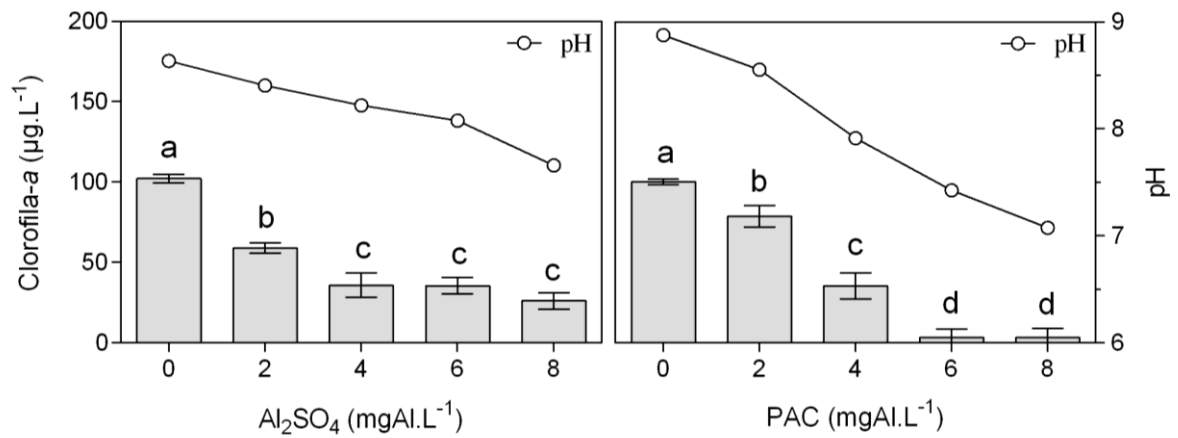


Figura 6 - Valores de clorofila-*a* ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e de pH nos 20 ml do topo de microcosmos com amostras de água do reservatório Gargalheiras tratadas com diferentes concentrações dos floculantes sulfato de alumínio (Al_2SO_4) e cloreto de polialumínio (PAC) após período de repouso de 1 hora. OBS: Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey para $p \leq 0,05$.

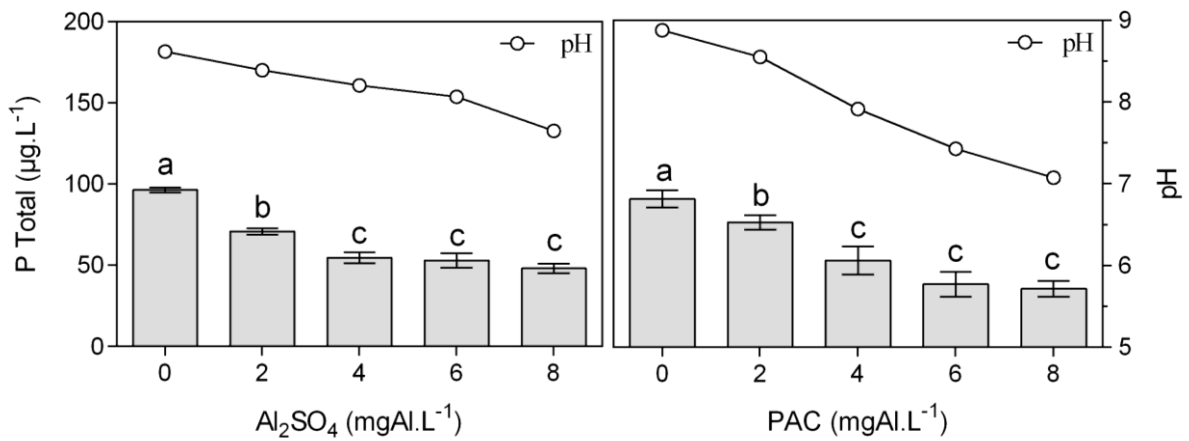


Figura 7 - Valores de fósforo total ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e de pH nos 20 ml do topo de microcosmos com amostras de água do reservatório Gargalheiras tratadas com diferentes concentrações dos floculantes sulfato de alumínio (Al_2SO_4) e cloreto de polialumínio (PAC) após período de repouso de 1 hora. OBS: Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey para $p \leq 0,05$.

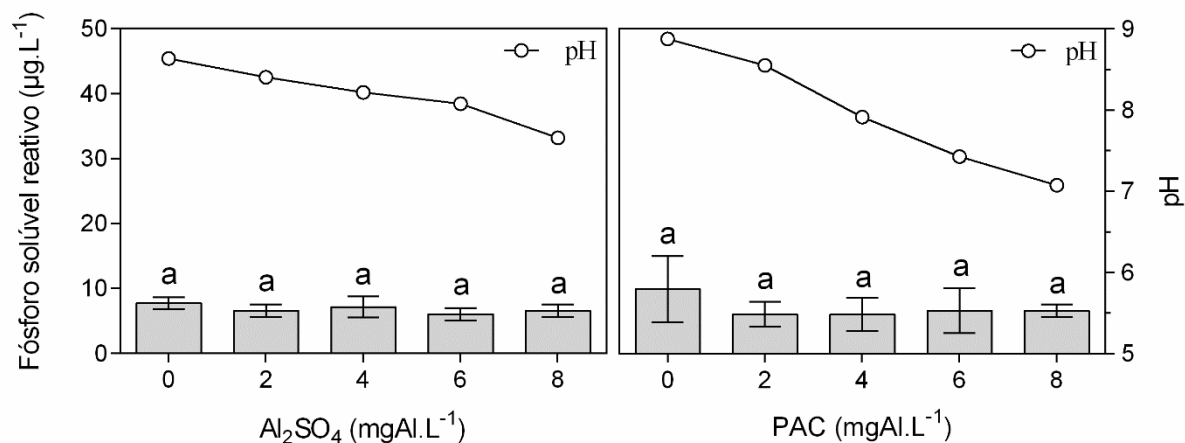


Figura 8 - Valores de fósforo solúvel reativo ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e de pH nos 20 ml do topo de microcosmos com amostras de água do reservatório Gargalheiras tratadas com diferentes concentrações dos floculantes sulfato de alumínio (Al_2SO_4) e cloreto de polialumínio (PAC) após período de repouso de 1 hora. OBS: Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey para $p \leq 0,05$.

Etapa 2

Séries com BEN + PAC:

Nas séries com uso combinado do PAC com as argilas BEN e BML a dose utilizada do floculante variou de acordo com os resultados das análises estatísticas da etapa 1, sendo estabelecidas as dosagens de 4 mg Al.L^{-1} para remoção de P total e de FSR e a dosagem de 6 mg Al.L^{-1} para remoção de clorofila-*a*.

A combinação de bentonita natural (BEN) na dose de 50 mg.L^{-1} com PAC na dose de 6 mg Al.L^{-1} já foi suficiente para a remoção da maioria da biomassa algal da parte superior dos microcosmos, atingindo a máxima remoção de clorofila-*a* ($91,52\%$) na dose de 200 mg.L^{-1} (Fig. 9). Comportamento semelhante foi observado para a remoção de P total, na qual a aplicação combinada de 50 mg.L^{-1} de BEN com PAC na dose de 4 mg Al.L^{-1} removeu a maioria do P total da parte superior dos microcosmos, atingindo nessa dosagem a máxima remoção do nutriente ($58,8 \%$) (Fig. 10). Não foram observadas remoções consideráveis de FSR no topo dos microcosmos dos tratamentos em relação ao controle (Fig. 11).

A ANOVA *one-way* indicou que houve diferenças significativas nas concentrações de clorofila-*a* ($F_{4,10} = 65,85$; $p < 0,01$) e de P total ($F_{4,10} = 61,42$; $p < 0,01$) no topo dos microcosmos com combinação de PAC com diferentes doses de BEN. A aplicação de doses de BEN acima de 50

mg.L⁻¹ não aumentou consideravelmente a remoção de clorofila-*a* e de P total em relação a essa dose inicial, mesmo utilizando combinações com diferentes dosagens do floculante PAC. Esse processo foi confirmado pelo teste de Tukey, o qual indicou que as concentrações de clorofila-*a* e de P total não diferiram significativamente entre os tratamentos com aplicação combinada de PAC com BEN nas doses de 50, 100, 200 e 400 mg.L⁻¹ (Figs. 9 e 10).

A ANOVA *one way* ($F_{4, 10} = 0,770$; $p = 0,568$) indicou ainda que não houve diferença significativa nas concentrações de FSR no topo dos microcosmos com diferentes doses de BEN em combinação com PAC na dose de 4 mgAl.L⁻¹ (Fig. 11).

O pH decresceu de 8,8 ($\pm 0,5$) para 8,03 ($\pm 0,7$) entre o controle e a dose de 50 mg.L⁻¹ de BEN, se mantendo com pouca ou nenhuma variação com o aumento das doses da argila (Figs. 9, 10 e 11).

Séries com BML + PAC:

A aplicação combinada da dose de 100 mg.L⁻¹ da bentonita modificada com lantânio (BML) com o PAC na dose de 6 mg Al.L⁻¹ reduziu em mais de 89 % a biomassa algal presente no topo dos microcosmos, não sendo observado aumento da remoção de clorofila-*a* nos tratamentos com aplicação das doses de 200 e 400 mg.L⁻¹ de BML (Fig. 9).

O teste ANOVA *one-way* ($F_{4,10} = 28,85$; $p < 0,01$) mostrou que as concentrações de clorofila-*a* no topo dos microcosmos diferiram significativamente nos tratamentos com aplicação combinada de PAC na dose de 6 mgAl.L⁻¹ com diferentes doses de BML. O teste de Tukey indicou que as concentrações de clorofila-*a* nos tratamentos com doses de 100 e 200 mg.L⁻¹ de BML combinadas com PAC foram significativamente menores em relação ao controle e aos tratamentos com doses de 50 e 400 mg.L⁻¹ de BML combinadas com PAC (Fig. 9).

Quando a BML foi usada como lastro em combinação com o PAC na dose de 4 mg Al.L⁻¹ visando a remoção de P total, a aplicação da dose de 50 mg.L⁻¹ da argila já reduziu em mais de 60 % o P total presente no topo dos microcosmos, o que não diferiu consideravelmente das remoções observadas nos tratamentos com doses de 100, 200 e 400 mg.L⁻¹ (Fig. 10). A ANOVA *one-way* ($F_{4, 10} = 49,37$; $p < 0,01$) indicou que houve diferenças significativas nas concentrações de P total no topo dos microcosmos entre os tratamentos. O teste de Tukey mostrou que não houve diferença significativa nas concentrações de P total entre os tratamentos com aplicação

combinada das doses de 50, 100, 200 e 400 mg.L⁻¹ de BML com o PAC na dose de 4 mg Al.L⁻¹, havendo somente diferença significativa entre esses tratamentos e o controle (Fig. 10).

Não foram observadas remoções consideráveis de FSR no topo dos microcosmos dos tratamentos em relação ao controle (Fig. 11), o que foi confirmado pela ANOVA *one way* ($F_{4, 10} = 2,001$; $p = 0,173$), a qual evidenciou que não houve diferença significativa nas concentrações de FSR no topo dos microcosmos com diferentes doses de BML em combinação com PAC na dose de 4 mgAl.L⁻¹ (Fig. 11).

Nas séries com PAC + BML o pH decresceu de 8,45 ($\pm 0,14$) para 7,75 ($\pm 0,02$) a partir da dose de 50 mg.L⁻¹ de BML, se mantendo com pouca ou nenhuma variação com o aumento das doses de BML (Figs. 9, 10 e 11).

Séries com BEN + Al₂SO₄:

Nas séries com uso combinado do Al₂SO₄ com as argilas BEN e BML a dose utilizada do floculante foi estabelecida em 4 mg Al.L⁻¹ de acordo com os resultados das análises estatísticas da etapa 1.

Da mesma forma que na combinação com PAC, quando a BEN foi combinada com Al₂SO₄ na dose de 4 mg Al.L⁻¹, a maioria da biomassa algal (77,0 %) e do P total (55,0 %) foi sedimentada e removida do topo dos microcosmos já no tratamento com aplicação da dose de 50 mg.L⁻¹ da argila (Figs. 9 e 10). A ANOVA *one way* mostrou que houve diferenças significativas nas concentrações de clorofila-*a* ($F_{4, 10} = 26,62$; $p < 0,01$) e de P total ($F_{4, 10} = 48,42$; $p < 0,01$) no topo dos microcosmos tratados com combinação de Al₂SO₄ com diferentes doses de BEN. A aplicação das doses de 100, 200 e 400 mg.L⁻¹ de BEN combinadas com Al₂SO₄ não causou incremento considerável na remoção de clorofila-*a* e de P total em relação ao tratamento com combinação de Al₂SO₄ com a BEN na dose de 50 mg.L⁻¹ (Figs. 9 e 10). Esse processo foi confirmado pelo teste de Tukey, o qual indicou que as concentrações de clorofila-*a* e de P total não diferiram significativamente entre os tratamentos com aplicação combinada de Al₂SO₄ com BEN nas doses de 50, 100, 200 e 400 mg.L⁻¹ (Figs. 9 e 10).

Similarmente ao que foi observado na série de tratamentos com aplicação combinada do PAC com diferentes doses de BEN, a ANOVA *one way* ($F_{4, 10} = 0,192$; $p = 0,937$) mostrou que não

houve diferença significativa nas concentrações de FSR no topo dos microcosmos com diferentes doses de BEN em combinação com Al_2SO_4 na dose de 4 mgAl.L^{-1} (Fig. 11).

Nessa série o pH decresceu de $8,56 (\pm 0,07)$ para $7,02 (\pm 0,04)$ a partir da dose de 50 mg.L^{-1} de BEN, se mantendo com pouca ou nenhuma variação com os aumento das doses (Figs. 9, 10 e 11).

Séries com BML + Al_2SO_4 :

Nos experimentos com combinação da BML com Al_2SO_4 na dose de 4 mgAl.L^{-1} observou-se comportamento igual àquele dos tratamentos com aplicação de BEN + Al_2SO_4 e de BEN + PAC, nos quais a maioria da biomassa algal e do P total foram sedimentados e removidos na dose de 50 mg.L^{-1} da argila (Figs. 9 e 10).

A ANOVA *one way* indicou diferenças significativas nas concentrações de clorofila-*a* ($F_{4, 10} = 45,08$; $p < 0,01$) e P total ($F_{4, 10} = 29,80$; $p < 0,01$) no topo dos microcosmos tratados com combinação de Al_2SO_4 com diferentes doses de BML. O teste de Tukey mostrou que não houve diferença significativa nas concentrações de clorofila-*a* e de P total entre os tratamentos com aplicação combinada das doses de 50, 100, 200 e 400 mg.L^{-1} de BML com o Al_2SO_4 na dose de 4 mg Al.L^{-1} , havendo somente diferença significativa esses tratamentos e o controle (Figs. 9 e 10).

Conforme também observado nos demais tratamentos com aplicação de diferentes doses de latros com os flocculantes PAC e Al_2SO_4 , para os tratamentos com aplicação combinada de diferentes doses de BML + Al_2SO_4 não foram observadas remoções consideráveis de FSR no topo dos microcosmos em relação ao controle (Fig. 11). A ANOVA *one way* ($F_{4, 10} = 1,847$; $p = 0,196$) indicou que não houve diferença significativa nas concentrações de FSR no topo dos microcosmos com diferentes doses de BML em combinação com Al_2SO_4 na dose de 4 mgAl.L^{-1} (Fig. 11).

O pH apresentou comportamento similar àquele observado nas séries com aplicação de BEN + Al_2SO_4 , decrescendo de $8,56 (\pm 0,07)$ para $7,02 (\pm 0,04)$ a partir da dose de 50 mg.L^{-1} de BML e se mantendo com pouca ou nenhuma variação com os aumento das doses da argila (Figs. 9, 10 e 11).

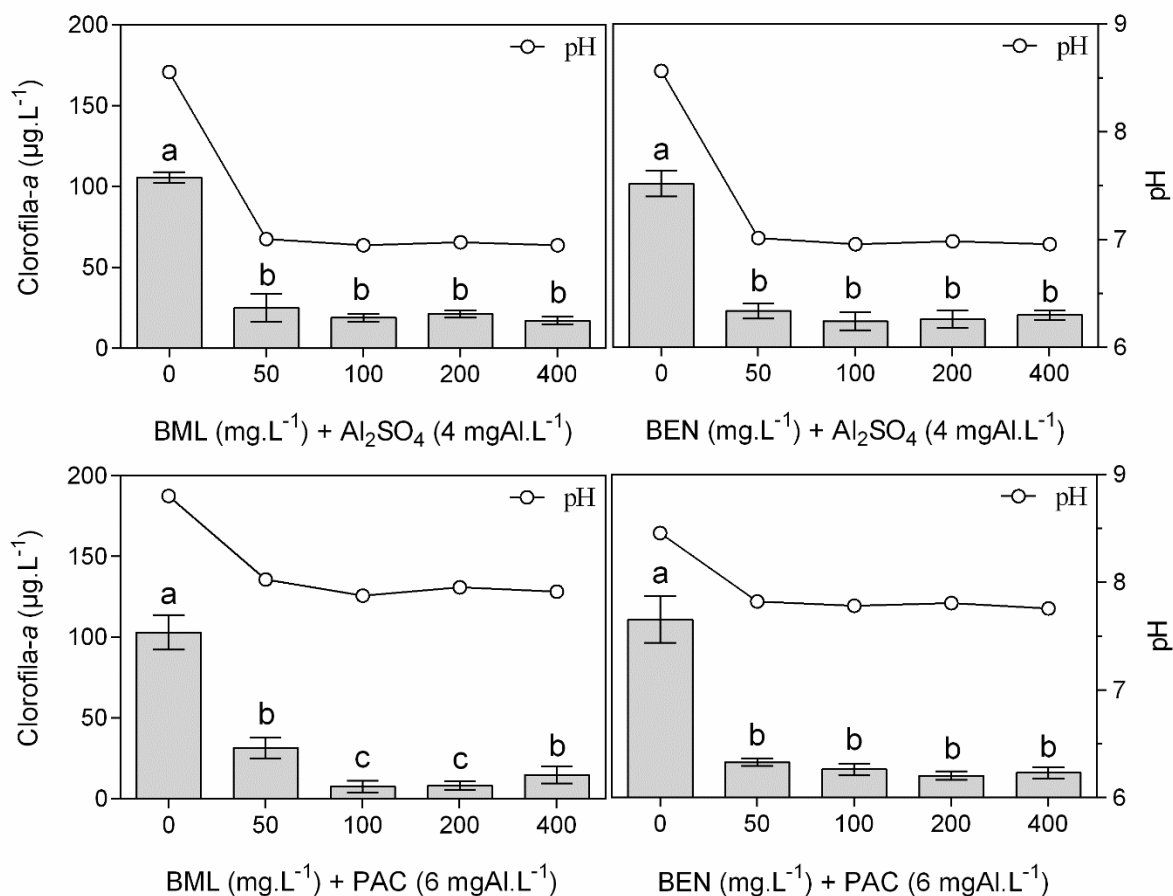


Figura 9 - Valores de clorofila-*a* ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e de pH nos 20 ml do topo de microcosmos com amostras de água do reservatório Gargalheiras após o período de 1 hora em repouso, tratadas com doses fixas de Al_2SO_4 (4 mgAl.L^{-1}) e de PAC (6 mgAl.L^{-1}) combinadas com diferentes concentrações (50, 100, 200 e 400 mg.L^{-1}) de bentonita natural (BEN) e de bentonita modificada com lantânio (BML). OBS: Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey para $p \leq 0,05$.

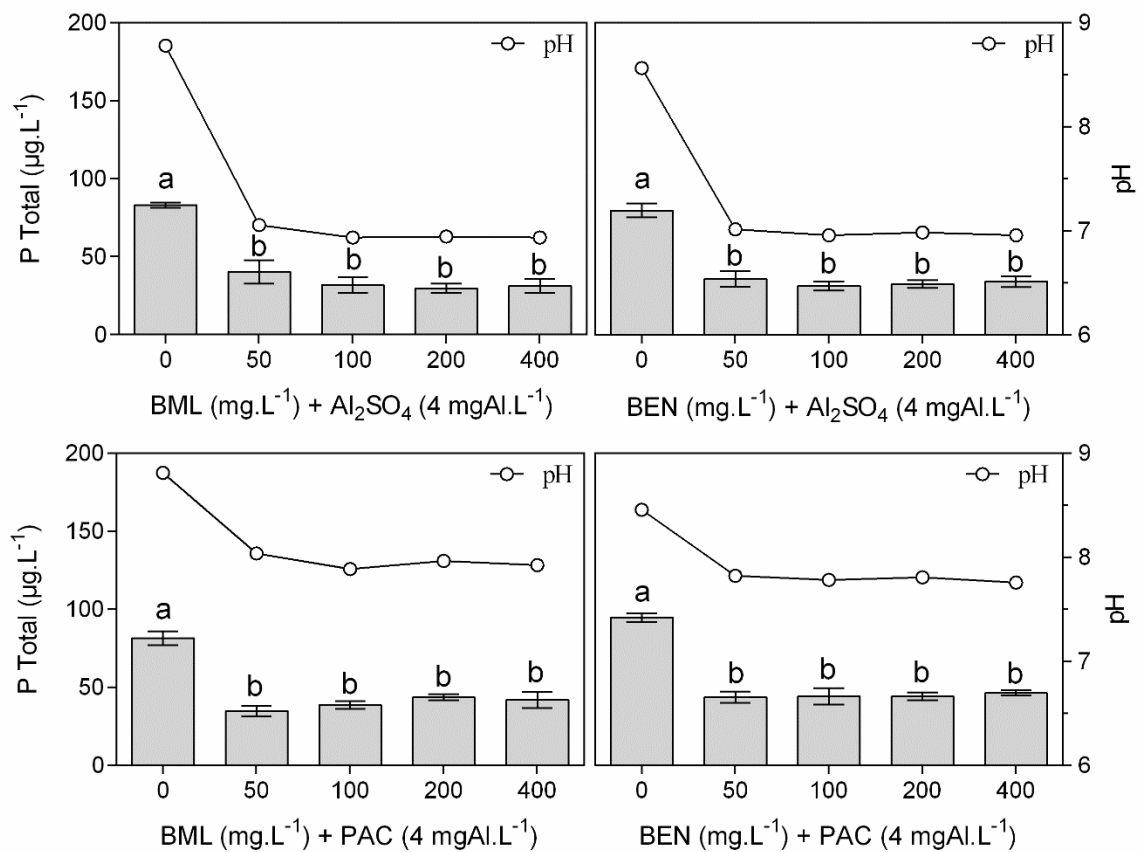


Figura 10 - Valores de fósforo total ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e de pH nos 20 ml do topo de microcosmos com amostras de água do reservatório Gargalheiras após o período de 1 hora em repouso, tratadas com doses fixas de PAC (4 mgAl.L^{-1}) e de Al_2SO_4 (4 mgAl.L^{-1}) combinadas com diferentes concentrações (50, 100, 200 e 400 mg.L^{-1}) de bentonita natural (BEN) e de bentonita modificada com lantânio (BML). OBS: Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey para $p \leq 0,05$.

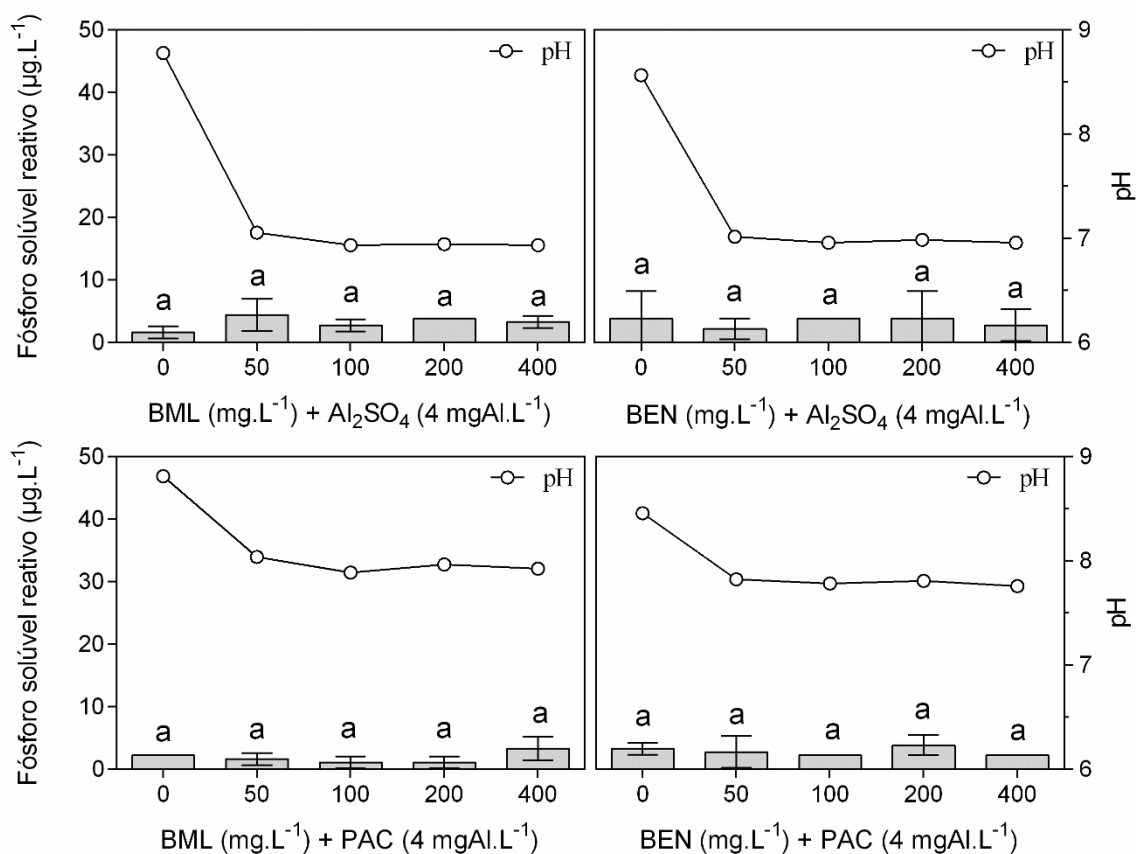


Figura 11 - Valores de fósforo solúvel reativo ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e de pH nos 20 ml do topo de microcosmos com amostras de água do reservatório Gargalheiras após o período de 1 hora em repouso, tratadas com doses fixas de PAC (4 mgAl.L^{-1}) e de Al_2SO_4 (4 mgAl.L^{-1}) combinadas com diferentes concentrações (50, 100, 200 e 400 mg.L^{-1}) de bentonita natural (BEN) e de bentonita modificada com lantânio (BML). OBS: Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey para $p \leq 0,05$.

Etapa 3

Na etapa 3 foi realizado o experimento de comparação total com utilização dos floculantes isoladamente (doses de PAC de 6 mg Al.L^{-1} ou 4 mg Al.L^{-1} e Al_2SO_4 de 4 mgAl.L^{-1}) ou combinados com cada um dos lastros nas doses de 50 mg.L^{-1} de BEN e de 50 ou 100 mg.L^{-1} de BML. Após a aplicação do método de ensaio experimental testado no equipamento *jar test* observou-se que os tratamentos com adição isolada dos floculantes (PAC ou Al_2SO_4) e com aplicação desses floculantes em conjunto com os lastros BML e BEN causaram a formação de flocos que sedimentaram em grande quantidade, reduzindo de forma considerável a concentração de clorofila-*a* e P total no topo dos microcosmos.

A ANOVA *one way* indicou que houve diferenças significativas nas concentrações de clorofila-*a* ($F_{9,20} = 58,95$; $p < 0,01$) e P total ($F_{8,18} = 123,5$; $p < 0,01$) no topo dos microcosmos com os diferentes tratamentos testados nessa etapa. O teste de Tukey mostrou que as concentrações de clorofila-*a* e de P total foram significativamente menores nos tratamentos PAC; Al_2SO_4 ; PAC + BML; PAC + BEN; Al_2SO_4 + BML e Al_2SO_4 + BEN, apresentando diferenças significativas para o controle e para os tratamentos com aplicação isolada dos lastros BML e BEN (Figs. 12 e 13).

Para todos os tratamentos o pH permaneceu numa faixa aceitável igual ou acima de 7, sendo que nos tratamentos com uso do floculante PAC o pH foi menos reduzido em relação àqueles tratamentos com aplicação de Al_2SO_4 (Figs. 12 e 13).

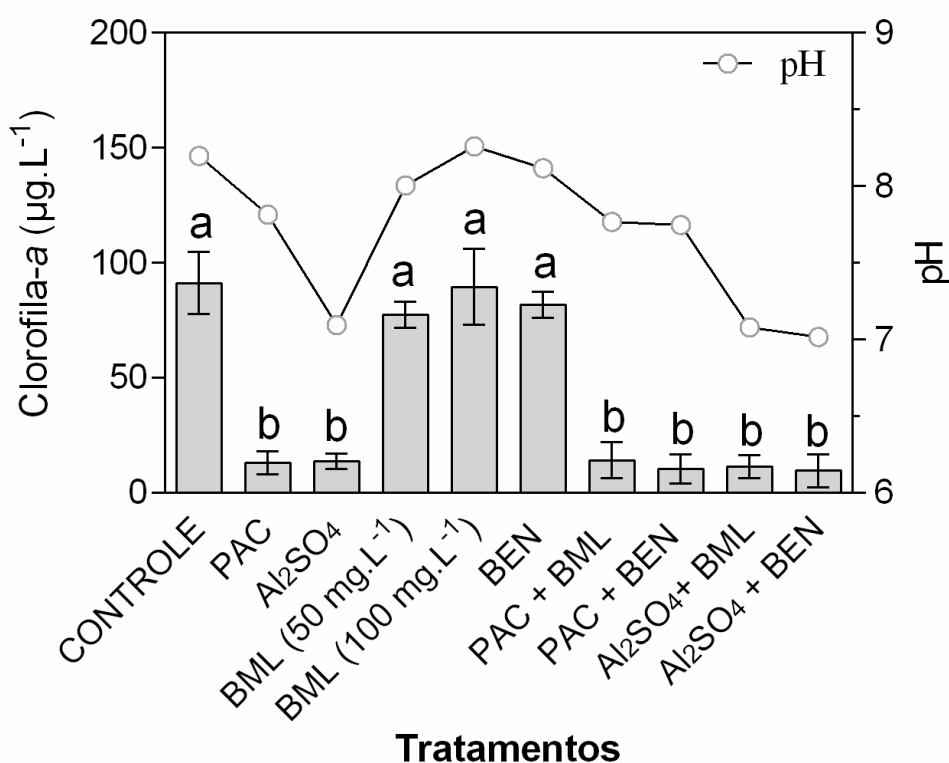


Figura 12 - Valores de clorofila-*a* ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e de pH nos 50 ml do topo de microcosmos com amostras de água do reservatório Gargalheiras após ensaio em *jar test* com mistura rápida (rotação de 300 rpm por 30s), mistura lenta (rotação de 30 rpm por 20 min) e sedimentação (60 minutos), tratadas com doses fixas de PAC (6 mgAl.L^{-1}), Al_2SO_4 (4 mgAl.L^{-1}), bentonita natural (50 mg.L^{-1}) e de bentonita modificada com lantânio (50 ou 100 mg.L^{-1}) isoladamente ou combinadas. OBS: Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey para $p \leq 0,05$.

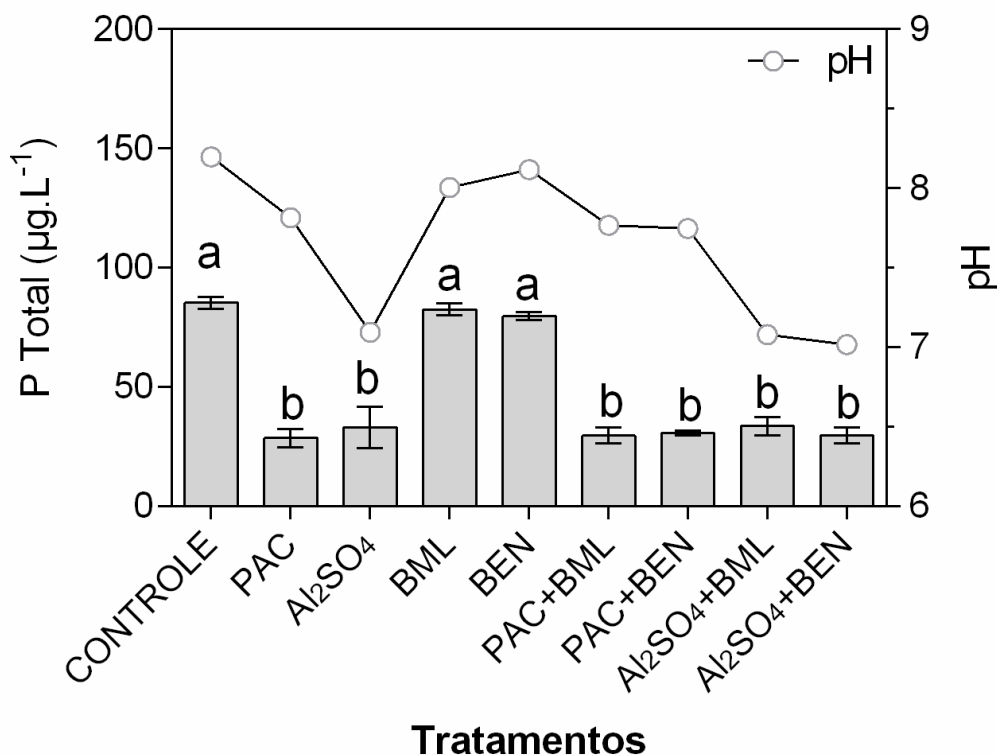


Figura 13 - Valores de fósforo total ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e de pH nos 50 ml do topo de microcosmos com amostras de água do reservatório Gargalheiras após ensaio em *jar test* com mistura rápida (rotação de 300 rpm por 30s), mistura lenta (rotação de 30 rpm por 20 min) e sedimentação (60 minutos), tratadas com doses fixas de PAC (4 mgAl.L^{-1}), Al_2SO_4 (4 mgAl.L^{-1}), bentonita natural (50 mg.L^{-1}) e de bentonita modificada com lantânio (50 mg.L^{-1}) isoladamente ou combinadas. OBS: Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey para $p \leq 0,05$.

DISCUSSÃO

Nossos resultados não confirmaram a hipótese de que a biomassa algal e o fósforo podem ser efetivamente removidos da coluna d'água do reservatório Gargalheiras utilizando uma combinação de baixas doses dos flocculantes sulfato de alumínio (Al_2SO_4) ou cloreto de polialumínio (PAC) com os lastros e adsorventes de fosfato em fase sólida bentonita natural (BEN) ou bentonita modificada com La (BML).

Nesse estudo a aplicação somente de baixas doses dos flocculantes PAC e Al_2SO_4 já proporcionou a formação de aglomerados de flocos com tamanho e peso consideráveis nos nossos experimentos, fazendo com que ocorresse a sedimentação da biomassa algal e do fósforo total presente na superfície da água para o fundo dos microcosmos. Esses resultados são importantes para demonstrar a viabilidade da possível aplicação desse método para eliminação

de florações de cianobactérias já estabelecidas na coluna d'água de lagos e reservatórios, as quais podem apresentar espécies produtoras de toxinas que têm efeitos nocivos sobre a saúde humana e animal (CHORUS *et al.*, 2000; CARMICHAEL *et al.*, 2001) e que só são removidas por tecnologias de tratamentos avançados que elevam os custos do processo e tornam inviáveis sua utilização.

Além disso, a eliminação de grande parte da carga do nutriente fósforo presente na coluna d'água através da aplicação de baixas doses dos flocculantes PAC e Al_2SO_4 , conforme observado em nosso estudo, mostra a importância da técnica no controle do principal nutriente limitante para a produção primária em ecossistemas aquáticos (SMITH e BENNETT, 1999; VREDE *et al.*, 2009), fazendo com que o surgimento de possíveis florações de cianobactérias seja prevenido e o processo de eutrofização seja minimizado em um curto prazo de tempo.

O uso de sais de alumínio como PAC e Al_2SO_4 no tratamento de água, incluindo a remoção de cianobactérias e de fósforo, é algumas vezes assumido como desvantagem por presumir efeitos tóxicos à biota aquática (RENAULT *et al.*, 2009; WEBBER, 2014). No entanto, a aplicação desses sais em águas com pH neutro-alcálico, como no caso da água do reservatório Gargalheiras (pH = 8,94), pode ser considerada segura, já que a toxicidade dos metais depende da especiação em suas formas iônicas, as quais variam de acordo com as faixas de pH do meio (STUMM e MORGAN, 1996), sendo que os íons trivalentes Al^{3+} considerados tóxicos só prevalecem em pH inferiores a 5,5 (DRISCOLL e SCHECHER, 1990; GENSEMER e PLAYLE, 1999).

Como em nosso estudo não foram observados valores de pH abaixo de 6 em nenhum tratamento após aplicação dos flocculantes, pode-se inferir que o alumínio solúvel (Al^{3+}) não estivesse disponível na coluna d'água em sua forma tóxica após aplicação da técnica, fazendo com que a utilização do método seja segura para o equilíbrio ecológico da biota do reservatório Gargalheiras.

Outro problema recorrente na aplicação de flocculantes à base de alumínio para o combate de florações de cianobactérias em ecossistemas aquáticos é a necessidade em alguns casos do uso de doses elevadas desses produtos para conseguir uma sedimentação efetiva dessas florações, podendo causar a lise celular e o subsequente lançamento de toxinas na água, o que inviabilizaria a aplicação da técnica (AZEVEDO *et al.*, 2002).

Com relação a esse processo, MIRANDA *et al.*, (2017) observaram em experimentos piloto a ocorrência de lise celular e liberação de cianotoxinas somente a partir da aplicação de doses de PAC iguais ou superiores a 8 mg Al.L^{-1} em amostras de águas com florações de *Mycrocystis aeruginosa*. Aliado a isso, SUN *et al.*, (2013) relataram que a aplicação de uma dose ótima de 4 mg Al.L^{-1} é eficiente na coagulação e sedimentação de florações de *Mycrocystis aeruginosa* com todas as células intactas e armazenadas em flocos, evidenciando que as doses ideais de PAC (6 mg Al.L^{-1}) e Al_2SO_4 (4 mg Al.L^{-1}) aplicadas no nosso estudo possivelmente tenderam a remover as florações de *Mycrocystis sp.* da coluna d'água de uma forma segura sem provocar lise celular e extravasamento do conteúdo das células, evitando o lançamento de cianotoxinas para o meio aquático.

Além de remover eficientemente as florações algais já estabelecidas na coluna d'água sem provocar a liberação de toxinas, a aplicação de baixas doses dos flocculantes testados nesse estudo promoverá a exposição de cianobactérias às condições ambientais do fundo de lagos que podem favorecer a decomposição e a morte desses organismos (MIRANDA *et al.*, 2017). No entanto, após a precipitação de *Microcystis sp.* da coluna d'água, estas cianobactérias podem sobreviver por tempo prolongado no sedimento (BRUNBERG e BOSTRÖM, 1992), além de ainda serem potencialmente liberadas dos flocos sedimentados para o fundo do ecossistema restaurado (NOYMA *et al.*, 2016). Nesse sentido, para minimizar os riscos da recolonização da coluna de água pelas florações de algas removidas por flocculação e sedimentação, especialmente em ambientes rasos como o reservatório Gargalheiras, é recomendável, após a aplicação dos flocculantes, a remoção permanente das cianobactérias precipitadas através da aplicação direta no fundo do lago de produtos químicos como peróxidos a base de cálcio ou hidrogênio (CHO e LEE, 2002; (DRÁBKOVÁ *et al.*, 2007; NOYMA *et al.*, 2016).

A etapa 3 do experimento indicou que os flocculantes PAC e Al_2SO_4 não apresentaram diferenças de performances em suas aplicações, conseqüentemente, o PAC poderia ser usado como alternativa para o Al_2SO_4 como flocculante para remoção eficiente de biomassa algal e de fósforo total, já que o PAC apresenta diversas vantagens como flocculante em relação a outros sais de alumínio, incluindo o Al_2SO_4 , tais como a menor redução do pH, baixa dose necessária, menor alumínio residual, menor adição de sulfato e melhor formação de flocos a baixa temperatura (GEBBIE 2001; DE JULIO *et al.*, 2010). Uma das principais vantagens da aplicação do uso do PAC em relação ao Al_2SO_4 foi observada em nossos experimentos através da comparação entre a redução de pH nos tratamentos com os dois flocculantes, o qual diminuiu

bem menos nos tratamentos com PAC, minimizando a possibilidade de produção de alumínio na forma de Al^{3+} considerada tóxica e prejudicial para o equilíbrio ecológico de ecossistemas aquáticos.

Não foi evidente em nossos experimentos que os lastros BEN e BML são capazes de auxiliar no aumento da sedimentação e remoção da biomassa algal da coluna d'água do reservatório Gargalheiras, conforme observado por alguns autores em estudos de escala laboratorial (NOYMA *et al.*, 2016; MAGALHÃES *et al.*, 2016; MIRANDA *et al.*, 2017) e em estudos de escala real (LÜRLING e VAN OOSTERHOUT, 2013; WAAJEN *et al.*, 2016). Nos experimentos o lastro foi aplicado previamente ao floculante para que a matriz de flocos formados envolvam as partículas dos lastros em suspensão, aumentando o peso dos flocos e facilitando a sedimentação da biomassa algal da coluna d'água (NOYMA *et al.*, 2016). No entanto, os resultados das etapas 2 e 3 do experimento mostraram que os tratamentos com aplicação isolada de PAC e Al_2SO_4 apresentaram a mesma performance na remoção de clorofila-*a* da coluna d'água dos microcosmos que os tratamentos com aplicação combinada dos floculantes com os lastros BEN e BML.

Outra função dos lastros nos experimentos seria a adsorção e precipitação da fração de fósforo dissolvido presente na coluna d'água dos microcosmos, já que as argilas bentonitas possuem capacidade de adsorção de ânions como o fosfato através de reações de troca iônica em sítios superficiais, sendo essa capacidade consideravelmente mais elevada na BML (MEIS *et al.*, 2013; ZAMPARAS *et al.*, 2015). No entanto, os resultados da etapa 2 do experimento mostraram que a aplicação das argilas BEN e BML não tiveram efeito sobre a redução das concentrações de fósforo solúvel reativo (FSR) no topo dos microcosmos, apresentando remoção próxima àquela observada no controle não tratado.

Uma possível explicação para a baixa capacidade dos tratamentos com as argilas BEN e BML em remover FSR da coluna d'água dos microcosmos é o fato de que, em ambientes com florações de cianobactérias, como no caso da água do reservatório Gargalheiras, a grande maioria do fósforo dissolvido do ecossistema é consumida pela biomassa algal e armazenada nas células como fósforo particulado, fazendo com que essa fração seja responsável pela quase totalidade do fósforo total presente na coluna d'água (LÜRLING e VAN OOSTERHOUT, 2013). Este processo foi confirmado pelos nossos experimentos, já que a remoção de fósforo total nos tratamentos das etapas 1, 2 e 3 teve comportamento semelhante àquele observado na remoção de clorofila-*a*, indicando que a grande maioria do fósforo presente na água do

reservatório Gargalheiras estava ligada a biomassa algal na forma particulada. Nessa situação as argilas naturais ou modificadas com lantânio terão pouco ou nenhum efeito na remoção do fósforo da coluna d'água do reservatório, já que essas argilas não têm capacidade para se ligar ao fósforo particulado e removê-lo da coluna d'água (YÉPRÉMIAN *et al.*, 2007; LÜRLING e VAN OOSTERHOUT, 2013; MEIS *et al.*, 2013).

Apesar da aplicação em conjunto dos flocculantes com as argilas apresentarem o mesmo desempenho da aplicação isolada dos flocculantes na remoção da biomassa algal e do fósforo total nos nossos experimentos, é aconselhável em projetos de restauração de escala real, a aplicação dos flocculantes em conjunto com a BML, já que essa argila realiza o capeamento do sedimento através da formação de uma camada fina e permeável que impede a liberação do fósforo móvel do sedimento e do FSR potencialmente liberável pela decomposição da biomassa algal para a coluna d'água (HAGHSERESHT *et al.*, 2009; GIBBS *et al.*, 2011; MEIS *et al.*, 2013), o que faria com que as florações de cianobactérias removidas do ecossistema aquático não se restabelecessem em um curto a médio período de tempo.

De uma forma geral somente a aplicação de baixas doses dos flocculantes PAC e Al_2SO_4 promoveu uma rápida resposta na melhoria da qualidade da água dos microcosmos contendo amostras de água do reservatório Gargalheiras, reduzindo em até 90 % as concentrações de clorofila-*a* e em até 70 % as concentrações de fósforo total durante um curto período de tempo (1 hora). Essa redução das concentrações de clorofila-*a* e de fósforo total na água dos microcosmos resultou ainda em um ambiente com níveis tróficos próximos àqueles considerados como mesotróficos (Clorofila-*a* < 12 $\mu g.L^{-1}$; P total < 60 $\mu g.L^{-1}$) para corpos d'água de regiões semiáridas como no caso do reservatório Gargalheiras (THORNTON e RAST, 1993).

Embora fatores físicos como a turbulência da coluna d'água associada ao vento na superfície do corpo d'água possam interferir nos processos de formação, sedimentação e ressuspensão dos flocos durante a aplicação de baixas doses de flocculantes em programas de restauração de escala real, a metodologia aqui proposta mostrou-se bastante promissora para a remoção de florações de algas e de fósforo da coluna d'água do reservatório Gargalheiras, fatores considerados como os mais relevantes para a perpetuação do processo de eutrofização por longo período de tempo.

Devido ao reservatório Gargalheiras receber elevados aportes externos de nutrientes, especialmente advindos de atividades de pecuária e da agricultura, decorrentes da carência de

medidas racionais e sustentáveis de saneamento básico e de uso e ocupação do solo na bacia de drenagem (MESQUITA, 2009; BEZERRA *et al.*, 2014), seria essencial a eliminação dessas cargas externas de nutrientes para o controle da eutrofização a longo prazo. No entanto, os custos e a escassez de políticas de prevenção da poluição por parte dos órgãos de gerenciamento de recursos hídricos podem atrasar as ações de recuperação, contribuindo para a manutenção de elevados níveis tróficos no reservatório Gargalheiras por prazo indeterminado.

Nesse sentido, a utilização de medidas de restauração pontuais, baratas e seguras para eliminar as florações de algas já estabelecidas e para o controle do nutriente fósforo, como a que foi aplicada nesse estudo, são de grande relevância para melhoria da qualidade da água de mananciais de abastecimento impactados pela eutrofização em regiões semiáridas, onde a água é tradicionalmente um fator limitante para o desenvolvimento econômico e social.

CONCLUSÕES

A aplicação de baixas doses dos floculantes PAC e Al_2SO_4 removeu eficientemente a biomassa algal e o fósforo total da coluna d'água do reservatório Gargalheiras em experimentos de escala piloto.

A aplicação das argilas bentonitas natural e modificada com La como lastros visando dar peso aos flocos formados pela ação dos floculantes PAC e Al_2SO_4 não contribuiu com o aumento da sedimentação da biomassa algal e com a remoção do fósforo total e do fósforo solúvel reativo da coluna d'água do reservatório Gargalheiras.

A aplicação das técnicas de geoengenharia em escala piloto promoveram uma melhora na qualidade da água do reservatório Gargalheiras, deixando o ambiente dos microcosmos em um nível trófico próximo à mesotrofia em um curto período de tempo.

REFERÊNCIAS

- APHA (American Public Health Association). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21 Ed. Washington, DC, 1200 p, 2012.
- AZEVEDO, S.M., CARMICHAEL, W. W., JOCHIMSEN, E.M., RINEHART, K.L., LAU, S., SHAW, G.R. e EAGLESHAM, G.K. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru - Brazil. *Toxicology*, v.181, p.441-446, 2002.
- BEZERRA, A. F. M., BECKER, V. E MATTOS, A. Balanço de massa de fósforo total e o estado trófico em reservatórios do semiárido brasileiro. *Revista brasileira de recursos hídricos*, v.19, n.2, p.67-76, 2014.
- BRUNBERG, A.K. e BOSTRÖM, B. Coupling between benthic biomass of *Microcystis* and phosphorus release from the sediments of a highly eutrophic lake. *Hydrobiologia*, v.235, n.1, p. 375–385, 1992.
- CARMICHAEL, W.W., AZEVEDO, S.M., MOLICA, R.J.R., JOCHIMSEN, E.M., LAU, S., RINEHART, K.I., SHAW, G.R. e EAGLESHAM, G.K. Human fatalities from cyanobacteria: chemical and biological evidence for cyanotoxins. *Environmental Health Perspectives*, v.109, n.7, p. 663-668, 2001.
- CARPENTER, S. R., N. F. CARACO, D. L. CORRELL, R. W. HOWARTH, A. N. SHARPLEY, e V. H. SMITH. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications*, v.8, n.3, p.559–568, 1998.
- CHORUS, I., FALCONER, I.R., SALAS, H.J. e BARTRAM, J. Health risks caused by freshwater cyanobacteria in recreational waters. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B3*, n.4, p.323-347, 2000.
- CHO, I. e LEE, K. Effect of calcium peroxide on the growth and proliferation of *Microcystis aeruginosa*, a water-blooming cyanobacterium. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* v.7, n.4, p.231-233, 2002.
- COOKE, G. D., WELCH E. B., PETERSON S. A. e NICHOLS, S. A. *Restoration and Management of Lakes and Reservoirs*. 3ª Ed. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 613 p. 2005.
- COSTA, I.A.S., CUNHA, S.R.S., PANOSSO, R., ARAÚJO, M.F.F., MELO, J.L.S. e ESKINAZI-SANT'ANNA, E.M. Dinâmica de cianobactérias em reservatórios eutróficos do semi-árido do Rio Grande do Norte. *Oecologia Brasiliensis*, v. 13, n.2, p. 382-401, 2009.
- DRÁBKOVÁ, M., ADMIRAAL, W. e MARSÁLEK, B. Combined exposure to hydrogen peroxide and light selective effects on cyanobacteria, green algae, and diatoms. *Environmental Science Technology*, v.41, n.1, p.309-314, 2007.
- DE JULIO, M., FIORAVANTE, D.A., DE JULIO, T.S., OROSKI, F.I. e GRAHAM, N.J.D.. A methodology for optimising the removal of cyanobacteria cells from a Brazilian eutrophic water. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.27, n.1, p.113-126, 2010.
- DODDS W.K., BOUSKA W.W., EITZMANN J.L., PILGER T.J., PITTS K.L., RILEY A.J., SCHLOESSER J.T. e THORNBRUGH J.D. Eutrophication of U.S. freshwaters: analysis of potential economic damages. *Environmental science and technology*, v.43, n.1, p.12-19, 2009.
- DOUGLAS, G.B. US Patent 6350383: Remediation material and remediation process for sediments, 2002.

- DOUGLAS, G. B., HAMILTON, D. P., ROBB, M. S., PAN, G., SPEARS, B. M., e LURLING, M. Guiding principles for the development and application of solid-phase phosphorus adsorbents for freshwater ecosystems. *Aquatic Ecology*, p.1-21, 2016.
- DRISCOLL, C.T. e SCHECHER, W.D. The chemistry of aluminum in the environment. *Environmental Geochemistry and Health*, v.12, n.1-2, p.28-49, 1999.
- GEBBIE, P. 2001. Using polyaluminium coagulants in water treatment. 64th Annual Water Industry Engineers and Operators Conference, p.39-47.
- GENSEMER, R.W. e PLAYLE, R.C. The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.29, n.4, p.315-450, 1999.
- GIBBS, M.M., HICKEY, C.W. e ÖZKUNDAKCI, D. Sustainability assessment and comparison of efficacy of four P-inactivation agents for managing internal phosphorus loads in lakes: sediment incubations. *Hydrobiologia*, v.658, p.253-275, 2011.
- HAGHSERESHT, F., WANG, S. e DO, D. D. A novel lanthanum modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters. *Applied Clay Science*, v.46, p.369–375, 2009.
- HAN, M.Y. e KIM, W., A theoretical consideration of algae removal with clays. *Microchemical Journal*, v.68, n.2, p.157-161, 2001.
- HUSER, B.J., EGEMOSE, S., HARPER, H., HUPFER, M., JENSEN, H., PILGRIM, K.M., REITZEL, K., RYDIN, E. e FUTTER, M. Longevity and effectiveness of aluminum addition to reduce sediment phosphorus release and restore lake water quality. *Water Research*, v.97, n.15, p.122-132, 2016.
- LEENHEER, J. A. e CROUÉ, J. P. Peer reviewed: characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science Technology*, v.37, n.1, p.18-26, 2003.
- LI, W. Q., CAI, J. B., PANG, Y., e XIAO, X. F. Eutrophication assessment of Yanghe Reservoir and its control measures. *Water Resources Protection*, v.23, n.2, p.16-19, 2007.
- LÜRLING, M. e OOSTERHOUT, F.V. Controlling eutrophication by combined bloom precipitation and sediment phosphorus inactivation. *Water Research*, v.47, n.17, p. 6527- 6537, 2013.
- LÜRLING, M., MACKAY, E., REITZEL, K., e SPEARS, B.M. Editorial - A critical perspective on geo-engineering for eutrophication management in lakes. *Water Research*, v. 97, n.15, p.1-10, 2016.
- MACKAY, E.B. Geoengineering in lakes: welcome attraction or fatal distraction?. *Inland Waters*, v. 4, n.4, p.349-356, 2014.
- MAGALHÃES, L., NOYMA, N.P, FURTADO, L.L., MUCCI, M., OOSTERHOUT, F.V., HUSZAR, V.L.M., MARINHO, M.M. e LÜRLING, M. Efficacy of coagulants and ballast compounds in removal of cyanobacteria (*Microcystis*) from water of the tropical lagoon Jacarepaguá (Rio de Janeiro, Brazil). *Estuaries and Coasts*, v.40, n.1,p.121–133, 2016.
- MEIS S., SPEARS B.M., MABERLY S.C. e PERKINS, R.G. Assessing the mode of action of Phoslock in the control of phosphorus release from the bed sediments in a shallow lake (Loch Flemington, UK). *Water Research*, v.47, n.13, p.4460-4473, 2013.
- MESQUITA, T. D. P. N. *Eutrofização e capacidade de carga de fósforo de seis reservatórios a bacia do Rio Seridó, região semi-árida do Estado do RN*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Bioecologia

Aquática, 2009.

MIRANDA, M., NOYMA, N., PACHECO, F.S., MAGALHÃES, L., PINTO, E., SANTOS, S., SOARES, M. F. A., HUSZAR, V. L., LÜRLING, M. e MARINHO, M. M. The efficiency of combined coagulant and ballast to remove harmful cyanobacterial blooms in a tropical shallow system. *Harmful Algae*. v.65, p.27-39, 2017.

MURPHY, J. e RILEY, J. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, v.27, p.31-36, 1962.

NOYMA, N.P., DE MAGALHÃES, L., FURTADO, L.L., MUCCI, M., VAN OOSTERHOUT, F., HUSZAR, V.L., MARINHO, M. M. e LÜRLING, M. Controlling cyanobacterial blooms through effective flocculation and sedimentation with combined use of flocculants and phosphorus adsorbing natural soil and modified clay. *Water Research*, v.97, n.15, p.26-38, 2016.

PAERL, H. W., XU, H., MCCARTHY, M. J., ZHU, G., QIN, B., LI, Y., e GARDNER, W. S. Controlling harmful cyanobacterial blooms in a hyper-eutrophic lake (Lake Taihu, China): the need for a dual nutrient (N & P) management strategy. *Water Research*, v.45, n.5, p.1973-1983, 2011.

PAN, G., ZHANG, M.M., CHEN, H., ZOU, H. e YAN, H. Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils. I. Equilibrium and kinetic screening on the flocculation of *Microcystis aeruginosa* using commercially available clays and minerals. *Environmental Pollution*, v.141, n.2, p.195-200, 2006.

RENAULT, F., SANCEY, B., BADOT, P. e M., CRINI, G. Chitosan for coagulation/flocculation processes an eco-friendly approach. *European Polymery Journal*, v.45, n.5, p.1337-1348, 2009.

SCHINDLER, D.W. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. *Proceedings of the Royal Society*, v.279, p.4322-4333, 2012.

SMITH, V.H. e BENNETT, S.J. Nitrogen:phosphorus supply ratios and phytoplankton community structure in lakes. *Arch. Hydrobiol.* v. 146, n.1, p. 37-53, 1999.

SMITH, V.H. e SCHINDLER, D.W. Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology & Evolution*, v.24, n.4, p.201-207, 2009.

STATSOFT, INC. Programa computacional Statistica 7.0. E.A.U. 2004.

STUMM, W. e J. MORGAN. Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters. *Environmental Science and Technology Series*, 1996.

SUN, F., PEI, H.Y., HU, W.R., LI, X.Q., MA, C.X., PEI, R.T. The cell damage of *Microcystis aeruginosa* in PAC coagulation and floc storage processes. *Sep. Purif. Technol.* v.115, p.123-128, 2013.

THORNTON, J.A. e RAST, W. "A test of hypothesis relating to the comparative limnology and assessment of eutrophication in semi-arid man-made lakes". In: Straskraba, M.; Tundisi, J.G. e Duncan, A. (eds.). Comparative reservoir limnology and water quality management, p. 1-24. Kluwer Academic Publishers, 1993.

VALDERRAMA, J. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. *Marine Chemistry*, v.10, n.2, p109-122, 1981.

VREDE, T., BALLANTYNE, A., MILLE-LINDBLOM, C., ALGESTEN, G., GUDASZ, C., LINDAHL, S. e BRUNBERG, A. C. Effects of N:P loading ratios on phytoplankton community

composition, primary production and N fixation in a eutrophic lake. *Freshwater Biology*, v.54, p.331-344, 2009.

WAAJEN, G., VAN OOSTERHOUT, F., DOUGLAS, G., e LÜRLING, M. Management of eutrophication in Lake De Kuil (The Netherlands) using combined flocculant–Lanthanum modified bentonite treatment. *Water Research*, v.97, n.15, p.83-95, 2016.

WEBBER, C.M. "*Combating Eutrophication: An Ecosystem Scale Analysis of Aluminum Sulfate (Alum) Effectiveness among lakes, with comparison to Alum and Biomanipulation Dual Treatment*". Dissertations & Theses in Natural Resources. Paper 103. <http://digitalcommons.unl.edu/natresdiss/103>, 2014.

WELCH, E.B. e COOKE, G.D. Internal phosphorus loading in shallow lakes: importance and control. *Lake Reservoir Management*, v.21, n.2, p.209-217, 2005.

YÉPRÉMIAN, C., GUGGER, M.F., BRIAND, E., CATHERINE, A., BERGER, C., QUIBLIER, C., e BERNARD, C. Microcystin ecotypes in a perennial *Planktothrix agardhii* bloom. *Water Research*, v.41, n.19, p.4446-4456, 2007.

ZAMPARAS, M., GAVRIIL, G., COUTELIERIS, F.A. e ZACHARIAS, I. A theoretical and experimental study on the P-adsorption capacity of Phoslock. *Applied Surface Science*, v.335, p.147–152, 2015.

CAPÍTULO 3

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE CAPEAMENTO DO SEDIMENTO COM BENTONITA MODIFICADA COM LANTÂNIO PARA O CONTROLE DA FERTILIZAÇÃO INTERNA DE FÓSFORO EM UM RESERVATÓRIO DA REGIÃO SEMIÁRIDA DO BRASIL

Resumo

Este estudo tem como objetivo avaliar a efetividade da argila bentonita modificada com lantânio (BML) isoladamente ou em conjunto com diferentes agentes flocculantes como agente de capeamento do sedimento para imobilização do fósforo móvel no sedimento e controle da liberação desse nutriente para a coluna d'água. Os experimentos foram realizados com água e sedimento do reservatório Gargalheiras, localizado na região semiárida do Rio Grande do Norte, Brasil. Foram realizados experimentos pilotos de capeamento do sedimento límnic com um tratamento controle; um tratamento com aplicação isolada da BML na dose de 100 g: 1g P do ambiente; um tratamento com aplicação da BML na dose de 100 g: 1g P em combinação com o flocculante Al_2SO_4 ; um tratamento com aplicação da BML na dose de 100 g: 1g P em combinação com o flocculante PAC; um tratamento com aplicação isolada de Al_2SO_4 e um tratamento com aplicação isolada de PAC. Após aplicação dos tratamentos foram avaliadas as concentrações de P total, fósforo solúvel reativo, oxigênio dissolvido e pH no período de 1, 4, 7, 14, 21, 28 e 56 dias após aplicação dos tratamentos. Foram calculadas ainda as taxas de liberação de P do sedimento e a eficiência de capeamento do sedimento pelos tratamentos em relação ao controle. Os resultados desse estudo demonstraram a alta capacidade da aplicação de tratamentos com bentonita modificada com La (BML) isoladamente na dose de 100g BML: 1g P na imobilização efetiva de P no sedimento do reservatório Gargalheiras sob as condições ambientais testadas no experimento. Por outro lado a aplicação isolada dos flocculantes Al_2SO_4 e PAC em doses de 4 mg.L^{-1} não apresentaram efetividade no controle das cargas internas de P, sendo observado comportamento semelhante ao que ocorreria naturalmente no reservatório sem aplicação de nenhum tratamento. A aplicação da técnica “*flock & lock*” com uso da bentonita modificada com lantânio em conjunto com baixas doses dos flocculantes Al_2SO_4 e PAC não apresenta vantagens em relação ao controle das cargas internas de fósforo realizada pela aplicação isolada da bentonita modificada com lantânio no reservatório Gargalheiras.

Palavras-chave: Fertilização interna, capeamento do sedimento, bentonita modificada com lantânio.

Abstract

This study aims to evaluate the effectiveness of lanthanum modified bentonite clay (LMB) alone or combined with different flocculating agents as a sediment capping agent to immobilize mobile phosphorus in the sediment and control the release of this nutrient into the water column. The experiments were performed with water and sediment from Gargalheiras reservoir, located in the semi-arid region of Rio Grande do Norte. Sediment capping experiments were carried out using a control treatment; a treatment with isolated application of the LMB at the dose of 100 g: 1 g P; a treatment with application of LMB at the dose of 100 g: 1 g P combined with the flocculant Al_2SO_4 ; a treatment with application of LMB at the dose of 100 g: 1 g P combined with the flocculant PAC; a treatment with isolated application of Al_2SO_4 and a treatment with isolated application of PAC. After application of the treatments were measured the concentrations of total phosphorus, soluble reactive phosphorus, dissolved oxygen and pH in 1, 4, 7, 14, 21, 28 and 56 days after application of the treatments. The P release rates of the sediment and the sediment capping efficiency by the treatments in relation to the control were also calculated. The results demonstrated the high capacity of the treatment with (LMB) in the effective immobilization of P in the sediment of Gargalheiras reservoir under the environmental conditions tested in the experiment. On the other hand, the isolated application of the Al_2SO_4 and PAC flocculants at doses of 4 mg.L^{-1} did not show any effectiveness in the control of the internal loads of P, being observed behavior similar to what would naturally occur in the reservoir without application of any treatment. The application of the flock and lock technique with the use of LMB in combination with low doses of the Al_2SO_4 and PAC flocculants does not present any advantages over the control of the internal P loading performed by the application of LMB in the Gargalheiras reservoir.

Keywords: Internal P-loading, sediment capping, lanthanum modified bentonite

INTRODUÇÃO

O processo de eutrofização pode ser considerado como a principal causa da deterioração de ecossistemas aquáticos em escala mundial, resultando em significativas perdas econômicas e de biodiversidade nesses locais, devido à elevação da produção primária com o possível desenvolvimento de florações de algas nocivas para saúde humana e animal, com diversas implicações negativas para o equilíbrio ecológico e para a qualidade da água do ecossistema (JIN *et al.*, 2005; SCHINDLER, 2006; HUANG *et al.*, 2011; MEIS *et al.*, 2013).

A eutrofização é associada a uma ampla gama de atividades antropogênicas que impactam os ecossistemas aquáticos, tais como o lançamento nos corpos d'água de efluentes urbanos domésticos e industriais sem tratamento, além da poluição difusa através do escoamento das águas por áreas agrícolas ao longo da bacia de drenagem, as quais são ricas em nutrientes e outros poluentes (GRANLUND *et al.*, 2005; SMITH e SCHINDLER, 2009).

As cargas externas de nutrientes que são introduzidas nos ecossistemas aquáticos tem papel chave na eutrofização, com uma ampla literatura indicando que os elementos nitrogênio e fósforo são os nutrientes essenciais para o crescimento de algas e cianobactérias em ecossistemas aquáticos continentais (CONLEY *et al.*, 2009; PAERL *et al.*, 2011). Dentre esses macronutrientes, as cargas do nutriente fósforo (P) são consideradas as mais importantes para o processo de eutrofização, já que o P é considerado em diversos estudos como o principal fator limitante para o crescimento da biomassa algal (CARPENTER, 2008; SCHINDLER *et al.*, 2008; VREDE *et al.*, 2009; MOSS *et al.*, 2012), fazendo com que a excessiva concentração desse elemento na água seja considerada como o principal fator responsável pela eutrofização de lagos e reservatórios (KATSAOUNOS *et al.*, 2007; JIANG *et al.*, 2008; HUANG *et al.*, 2011).

Nesse sentido, a redução das cargas de entrada de P em ecossistemas aquáticos é uma medida essencial para melhora da qualidade da água e controle da eutrofização (SØNDERGAARD *et al.*, 2003; YIN *et al.*, 2013), porém a recuperação ecológica de ecossistemas eutrofizados após o controle das cargas externas de fósforo (P) pode ser prolongada por décadas como resultado da recirculação do P entre o sedimento e a coluna d'água devido ao ciclo interno do nutriente, processo chamado de fertilização interna (SAS, 1989; SØNDERGAARD *et al.*, 2007; SPEARS *et al.*, 2012).

Elevadas cargas internas de P lançadas a partir do sedimento para a coluna d'água tem sido encontradas em muitos ecossistemas aquáticos distribuídos ao longo do mundo, principalmente aqueles com baixa profundidade, fazendo com que fertilização interna seja considerada o principal processo responsável pelo retardo na recuperação e prolongamento da eutrofização nesses ecossistemas (SØNDERGAARD *et al.*, 2003; PALMER-FELGATE *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2012).

Os sedimentos límnicos são considerados como reservatório das cargas externas de P lançadas no ecossistema aquático ao longo do tempo, bem como fonte de P para a coluna d'água, apresentando um importante papel na retenção e no lançamento de P para os corpos d'água e, conseqüentemente, no processo de eutrofização (BERG *et al.*, 2004; EGEMOSE *et al.*, 2010). A profundidade do sedimento que interage com a coluna d'água do ecossistema é específica para cada sistema e altamente dependente da morfologia do lago, porém frequentemente a camada de aproximadamente 10 cm da parte superior do sedimento é considerada como parte integrante do metabolismo do ecossistema e o local onde devem ser realizadas intervenções visando o controle da fertilização interna (SØNDERGAARD *et al.*, 2003).

Diversas técnicas têm sido desenvolvidas visando o controle da fertilização interna de P em ecossistemas aquáticos (HUPFER e HILT, 2008; SØNDERGAARD *et al.*, 2008; HICKEY e GIBBS, 2009), as quais incluem principalmente a descarga de água ou aeração do hipolímnio (COOKE *et al.*, 2005), a dragagem do sedimento (HUPFER e HILT, 2008) e aplicação do capeamento com uso de sais de Al, Fe e Ca que precipitam e retêm o P no sedimento por longo prazo (BERG *et al.*, 2004; GIBBS *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2012; YAMADA *et al.*, 2012). No entanto, vários estudos têm indicado que muitos desses métodos não são facilmente aplicáveis, considerando o alto custo do processo de dragagem do sedimento, o controle não-efetivo do P por meio da oxigenação ou retirada do hipolímnio e os riscos ecológicos associados com a introdução de produtos químicos nos ecossistemas aquáticos (REITZEL *et al.*, 2013).

Dessa forma, tem crescido a aplicação de técnicas de capeamento do sedimento que utilizam produtos não-tóxicos para o ecossistema aquático e que sejam economicamente viáveis, tais como os adsorventes de P em fase sólida, incluindo produtos de ocorrência natural ou compostos minerais modificados desenvolvidos para remover P solúvel do meio aquático através de adsorção dentro da estrutura do mineral, tais como zeolita modificada com Al (GIBBS *et al.*, 2011; ÖZKUNDAKCI *et al.*, 2010), calcita (BERG *et al.*, 2004; LIN *et al.*, 2011; PREPAS *et al.*, 2001), solos locais modificados com quitosana (PAN *et al.*, 2012) e

particularmente a argila bentonita modificada com lantânio (BML) (EGEMOSE *et al.*, 2010; GIBBS *et al.*, 2011; LÜRLING e FAASSEN, 2012; MEIS *et al.*, 2012, 2013; LÜRLING e VAN OOSTERHOUT, 2013; BISHOP *et al.*, 2014; COPETTI *et al.*, 2016; LÜRLING *et al.*, 2016; SPEARS *et al.*, 2016; WAAJEN *et al.*, 2016).

A justificativa para a larga aplicação da argila bentonita modificada com La como agente de capeamento do sedimento é a sua propriedade de reagir com o fosfato presente na coluna d'água e precipitá-lo na forma de um composto estável e altamente insolúvel denominado rabdofano ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), formando uma camada fina e permeável de até 6 mm de espessura sobre os sedimentos e impedindo a liberação do fósforo potencialmente liberável para a coluna d'água e, conseqüentemente, a fertilização interna dos corpos d'água (GIBBS *et al.*, 2011; LÜRLING e VAN OOSTERHOUT, 2013; MEIS *et al.*, 2013).

A BML ainda apresenta a capacidade de retenção do fósforo no sedimento em condições anóxicas e ao longo de ampla faixa de pH (5-9) (ROSS *et al.*, 2008), além de ser estável quimicamente, não-tóxica e não se dissociar em água (WANG *et al.*, 2012; WANG e PEI 2013), fazendo com que sua aplicação seja uma técnica inovadora e promissora para controle da fertilização interna de P em ecossistemas aquáticos eutrofizados (GHOSH *et al.*, 2011; CHO *et al.*, 2012).

Apesar das vantagens do uso da BML na restauração de lagos, é recomendável a aplicação dessa argila somente quando a maior parte do fósforo presente na coluna de água estiver em forma dissolvida, o que não ocorre em lagos e reservatórios com florações permanentes de cianobactérias, onde a maior parte do P está presente na forma particulada compondo a estrutura celular da biota (LURLING e VAN OOSTERHOUT, 2013). Para lagos nessas condições, a aplicação conjunta de um floculante com a BML, técnica conhecida como “*flock & lock*” (LURLING e VAN OOSTERHOUT, 2013) pode ser a melhor opção para a restauração, já que o agente floculante tem a capacidade de flocular o fósforo particulado presente no fitoplâncton, enquanto que a BML atua dando peso aos flocos formados para facilitar a sedimentação, além de precipitar o fósforo dissolvido da água e inativar a liberação de fósforo móvel presente no sedimento (LURLING e VAN OOSTERHOUT, 2013; NOYMA *et al.*, 2016; MAGALHÃES *et al.*, 2016).

Com base no exposto, este estudo tem como objetivo examinar a efetividade da aplicação da

argila bentonita modificada com lantânio (BML) como agente de capeamento do sedimento isoladamente ou em conjunto com os floculantes sulfato de alumínio (Al_2SO_4) e cloreto de polialumínio (PAC) para o controle da fertilização interna de fósforo em um reservatório da região semiárida brasileira.

A hipótese testada foi a de que a aplicação da BML como agente de capeamento na dose recomendada pelo fabricante é efetiva na redução das concentrações de fósforo solúvel reativo (FSR) da coluna d'água e no bloqueio da liberação de fósforo móvel do sedimento do reservatório Gargalheiras. Espera-se ainda que a aplicação da BML em conjunto com os floculantes PAC e Al_2SO_4 remova o fósforo total da coluna d'água do reservatório Gargalheiras de maneira eficiente, além de realizar o controle das cargas de fósforo móvel presente no sedimento.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem da água bruta e de sedimento

Amostras de água e de sedimento foram coletadas no mês de fevereiro de 2017 em um ponto próximo ao barramento do reservatório Gargalheiras ($06^{\circ}2'3''\text{S}$; $36^{\circ}3'0''\text{W}$) localizado na região semiárida do estado do Rio Grande do Norte, Brasil (Fig. 1).

As amostras de água foram coletadas a partir de uma amostra integrada de toda a coluna d'água, realizada com o auxílio de uma garrafa de van Dorn. Após a coleta as amostras foram acondicionadas em uma caixa térmica com gelo durante o transporte para o laboratório para a realização dos experimentos.

Amostras de sedimento para fracionamento das diferentes formas de P foram coletadas na superfície do sedimento (0-10 cm) do reservatório Gargalheiras com um equipamento *Kajac sediment core sampler* ($\phi 7,5\text{cm}$). As amostras intactas da coluna de sedimento foram acondicionadas em vasilhas de polietileno, previamente lavadas com HCl 10%, e imediatamente transportadas para o laboratório, onde permaneceram sob refrigeração (-18°C) até o momento da realização do fracionamento e dos experimentos de capeamento.

Fracionamento do fósforo no sedimento

O fracionamento das formas de fósforo presentes no sedimento foi realizado com subamostras em triplicata de aproximadamente 1 g do sedimento úmido homogeneizado coletado na camada dos 10 cm superiores do sedimento do reservatório. O método empregado para fracionamento de P no sedimento foi aquele descrito por Paludan e Jensen (1995) modificado por Lüring (comunicação pessoal), o qual divide as formas de P em: P fracamente adsorvido ao sedimento (P-água); P solúvel redutor (P ligado a hidróxidos de Fe e Mn); P ligado a óxidos de Al; P ligado a Ca; P ligado a fração orgânica (P-húmico) e P residual. Para as três primeiras frações foram analisados o P reativo e o P não-reativo presentes nas amostras, sendo que o P não-reativo é considerado com a fração orgânica dessas formas de P (REITZEL *et al.*, 2005).

A soma das concentrações das formas de fósforo designadas como P fracamente adsorvido ao sedimento (P-água), P solúvel redutor (P ligado a hidróxidos de Fe e Mn) e o P não-reativo da fração de P ligada a óxidos de Al compõem o que se chama de fósforo móvel e representa o estoque de fósforo do sedimento que poderá ser disponibilizado para a coluna d'água e contribuir para a fertilização interna do ecossistema aquático (REITZEL *et al.*, 2005, VICENTE *et al.*, 2008).

As análises para determinação das concentrações de cada forma de P do sedimento foram realizadas de acordo com os métodos propostos por VALDERRAMA (1981) para o fósforo dissolvido total, e de MURPHY e RILLEY (1962) para o fósforo reativo solúvel.

Experimentos de capeamento do sedimento

Para realização dos experimentos de capeamento do sedimento em laboratório, subamostras de 200 g de sedimento da camada de 0-10 cm do reservatório foram homogeneizadas e adicionadas em garrafas de vidro borosilicato com capacidade de 1 L. Logo após o acondicionamento do sedimento, os frascos foram cheios com 0,8 L de água da amostra integrada da coluna d'água do reservatório e envolvidos para com papel alumínio para representar a condição de ausência de luz.

Os tratamentos aplicados em triplicata nos frascos contendo água e sedimento foram os seguintes:

I) Um experimento controle sem aplicação de nenhum agente de capeamento foi usado para simular como ocorreria a dinâmica natural de liberação de fósforo do sedimento para a coluna d'água do reservatório.

II) Um tratamento com utilização da argila bentonita modificada com lantânio (BML) na dosagem de 100 g BML: 1 g de P presente no ambiente, conforme recomendado pelo fabricante do produto (LÜRLING e VAN OOSTERHOUT, 2013).

III) Um tratamento com aplicação do floculante PAC na concentração de 4 mg.L^{-1} , já que essa dose foi a mais eficaz em flocular e remover o P total da coluna d'água (capítulo 2), em combinação com a argila BML na concentração de 100 g BML: 1 g de P presente no ambiente.

IV) Um tratamento com aplicação do floculante Al_2SO_4 na concentração de 4 mg.L^{-1} , já que essa dose foi a mais eficaz em flocular e remover o P total da coluna d'água (capítulo 2), em combinação com a argila BML na concentração de 100 g BML: 1 g de P presente no ambiente.

V) Um tratamento com aplicação isolada do floculante PAC na concentração de 4 mg.L^{-1} (capítulo 2).

VI) Um tratamento com aplicação isolada do floculante Al_2SO_4 na concentração de 4 mg.L^{-1} (capítulo 2).

O cálculo da dosagem de BML aplicada nos tratamentos foi feito com base na soma da quantidade de P total (g) presente na água a ser introduzida nos frascos com a quantidade de P móvel (g) presente no sedimento, ou seja, aquela que pode ser liberada para a coluna d'água.

A quantidade de P total (g) na água introduzida nos frascos foi calculada com base na concentração de P total presente na amostra integrada da coluna d'água do reservatório ($0,337 \text{ mg.L}^{-1}$) e em uma coluna d'água nos frascos de 0,8 L, totalizando cerca de $2,69 \cdot 10^{-4}$ g de P total na água sobre o sedimento.

A quantidade de P total (g) no sedimento foi calculada com base no volume de sedimento presente no frasco ($127,17 \text{ cm}^3$), na densidade específica do sedimento ($1,30 \text{ g/cm}^3$) e na concentração de P móvel potencialmente liberável do sedimento, a qual, de acordo com o fracionamento totalizou $1,866 \text{ g.Kg}^{-1}$. Com base nesses parâmetros a quantidade de P móvel

potencialmente liberável do sedimento presente em cada frasco foi calculada como sendo de 0,308 g de P.

Portanto, a quantidade de P a ser imobilizado em cada frasco foi a soma da quantidade de P total na água ($2,69 \cdot 10^{-4}$ g) com a quantidade de P móvel potencialmente liberável do sedimento (0,3080 g de P), o que totalizou cerca de 0,3083 g de P, necessitando portanto de uma dose de BML de 30,83 g para cada tratamento, tomando como base a dose de 100 g BML: 1 g de P (LÜRLING e VAN OOSTERHOUT, 2013).

No presente estudo os 10 cm do topo do sedimento foram assumidos ser a profundidade ativa do sedimento, ou seja, a profundidade do sedimento na qual o P móvel circula entre o sedimento e a coluna d'água. Essa suposição foi baseada em estudos anteriores os quais estimaram que a profundidade ativa do sedimento comumente varia entre os 4 cm e 10 cm do topo do sedimento (BOSTRÖM *et al.*, 1982; SØNDERGAARD *et al.*, 2003), embora lançamentos de P em profundidades de sedimento de até 20 a 25 cm também tenham sido reportadas (MEIS *et al.*, 2012, 2013).

Previamente à aplicação dos tratamentos foram quantificados em triplicata os parâmetros pH (APHA, 2012), oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) (APHA, 2012), fósforo solúvel reativo ($\mu\text{g.L}^{-1}$) (MURPHY e RILEY, 1962) e fósforo total ($\mu\text{g.L}^{-1}$) (VALDERRAMA, 1981) da água a ser introduzida nos frascos no dia 0 do experimento.

Após a aplicação dos tratamentos no dia 0 do experimento, para evitar o revolvimento da superfície do sedimento visando garantir a formação de uma camada uniforme dos agentes de capeamento, os frascos foram mantidos em repouso por 24 horas para garantir a completa sedimentação e consolidação dos produtos adicionados. Posteriormente a este período de repouso, amostras de 50 ml foram retiradas a aproximadamente 5 cm acima da interface água-sedimento usando pipeta volumétrica de 10 ml nos períodos de 1 dia, 4 dias, 7 dias, 14 dias, 21 dias, 28 dias e 56 dias após aplicação dos tratamentos. Das amostras coletadas em cada período do experimento foram analisados os parâmetros fósforo solúvel reativo (MURPHY e RILEY, 1962) e fósforo total (VALDERRAMA, 1981), enquanto que os parâmetros pH (APHA, 2012) e oxigênio dissolvido (APHA, 2012) foram medidos diretamente nos frascos com auxílio de um oxímetro na profundidade de aproximadamente 15 cm abaixo da superfície ar-água.

Para a quantificação do fluxo de lançamento de fósforo para a coluna d'água a partir do sedimento durante o período de realização dos experimentos foi feito o cálculo da taxa de liberação de fósforo para cada tratamento (J_D) de acordo com a equação 1 (SCHAANNING *et al.*, 2006):

$$J_D = \frac{(C_t - C_0) \cdot V}{A \cdot t} \quad \text{eq. 1}$$

Sendo:

J_D = Fluxo de lançamento de P a partir dos sedimentos para a coluna d'água ($\text{mgP} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)

C_t = Concentração de P na água no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)

C_0 = Concentração de P na água no tempo 0 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)

V = Volume de água sobre o sedimento (m^3)

A = Área superficial de sedimento no frasco (m^2)

t = Tempo de duração do experimento (dias)

A eficiência de capeamento dos diferentes tratamentos em relação ao controle não-tratado foi calculada a partir dos valores da taxa de liberação de fósforo (J_D) de cada tratamento de acordo com a equação 2 (EEK *et al.*, 2007):

$$CE = \left(1 - \frac{J_{D \text{ capeado}}}{J_{D \text{ não-capeado}}} \right) \times 100 \% \quad \text{eq. 2}$$

Sendo:

CE = Eficiência de capeamento de um tratamento em relação ao controle (%);

$J_{D \text{ capeado}}$ = Fluxo de lançamento de P dos sedimentos para a coluna d'água em um tratamento com aplicação de agente de capeamento ($\text{mgP} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$);

$J_{D \text{ não-capeado}}$ = Fluxo de lançamento de P dos sedimentos para a coluna d'água em um tratamento controle sem aplicação de agente de capeamento ($\text{mgP} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$).

Foi realizada uma ANOVA *two way* para testar os efeitos da aplicação isolada da BML (*lock*) e dos floculantes Al_2SO_4 e PAC (*flock*) ou da aplicação combinada desses produtos (*flock & lock*) sobre as taxas de liberação de P ($\text{mg} \cdot \text{P} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$) ao longo de todo o experimento e sobre as concentrações de P total e de FSR na coluna d'água ao final do período de incubação do

experimento. A ANOVA *two way* foi seguida por uma comparação múltipla das médias das taxas de liberação de P e das concentrações de P total e de FSR pelo teste de Tukey, sendo valores de $p \leq 0,05$ considerados como diferenças significativas entre os tratamentos. Todas as análises estatísticas foram realizadas com auxílio do programa Statistica versão 7.0 (STATSOFT, 2004).

RESULTADOS

Os resultados do presente estudo relacionados às características da água utilizada ao longo do experimento mostraram que a mesma apresentou-se bastante aerada previamente à aplicação dos tratamentos no dia 0, com concentrações médias de oxigênio dissolvido (OD) acima de 8 mg.L⁻¹ na maioria dos frascos (Fig. 14). Após aplicação dos tratamentos houve um decaimento progressivo das concentrações de OD ao longo do tempo, porém essas concentrações não foram esgotadas completamente em nenhum tratamento ao final do período monitorado (Fig. 14).

Ao longo do experimento o OD do controle variou de um valor médio de 10,6 mg.L⁻¹ no dia 0 para um valor médio de 4,36 mg.L⁻¹ ao final do período de monitoramento no dia 56, com valor mínimo de 3 mg.L⁻¹ observado no dia 28 (Fig. 14). Foi verificado que a oxigenação da água dos frascos não foi alterada ao longo do período de incubação devido à aplicação dos diferentes tratamentos, apresentando comportamento semelhante ao controle não-tratado, com as maiores concentrações de OD (mg.L⁻¹) sendo observadas no dia 0 e as menores concentrações no dia 28 (Fig. 14).

Ao final do período de incubação de 56 dias foi observada pouca variação entre as concentrações de OD nos tratamentos com aplicação de BML, BML + Al₂SO₄, BML + PAC; Al₂SO₄ e PAC, os quais apresentaram, respectivamente, concentrações médias de $4,63 \pm 0,1$ mg.L⁻¹, $4,33 \pm 0,3$ mg.L⁻¹ e $4,4 \pm 0,4$ mg.L⁻¹, $4,8 \pm 0,0$ mg.L⁻¹ e $4,4 \pm 0,4$ mg.L⁻¹ (Fig. 14), inferindo que a coluna d'água e a interface água-sedimento permaneceram aeradas ao longo de todo o período do experimento, sem observação de estados anóxicos ou anaeróbios em nenhum tratamento.

Com relação à variação do pH ao longo experimento, a água do reservatório Gargalheiras apresentou-se naturalmente alcalina antes da aplicação dos tratamentos no dia 0, com valores médios de pH nos frascos de $8,07 \pm 0,21$, tendendo a diminuir ao longo do período de incubação,

porém mantendo-se em uma faixa de pH acima de 6 em todos os tratamentos durante todo o período (Fig. 15).

Para o experimento controle observou-se que o pH da água decresceu gradualmente ao longo do monitoramento, atingindo o menor valor médio de $6,19 \pm 0,12$ ao final do período de incubação de 56 dias, o que evidencia a redução do pH na água incubada mesmo sem aplicação de produtos que poderiam influenciar no aumento da acidez (Fig. 15).

Nos frascos tratados com BML isoladamente ou em conjunto com os floculantes Al_2SO_4 e PAC houve uma redução do pH para valores abaixo de 7 durante o período de 24 horas (dia 1), se mantendo com pouca variação até o final do período de incubação de 56 dias, onde os tratamentos BML; BML + PAC e BML + Al_2SO_4 apresentaram valores médios de pH em torno de $6,41 \pm 0,53$, $6,41 \pm 0,41$ e $6,74 \pm 0,33$, respectivamente (Fig. 15). Ao longo do experimento o pH dos frascos tratados com aplicação isolada dos floculantes Al_2SO_4 e PAC se manteve com pouca alteração em relação aos valores de pH observados no início do monitoramento, atingindo ao final do período de incubação valores de $7,10 \pm 0,17$ no tratamento com aplicação de Al_2SO_4 e de $7,29 \pm 0,05$ no tratamento com aplicação de PAC (Fig. 15).

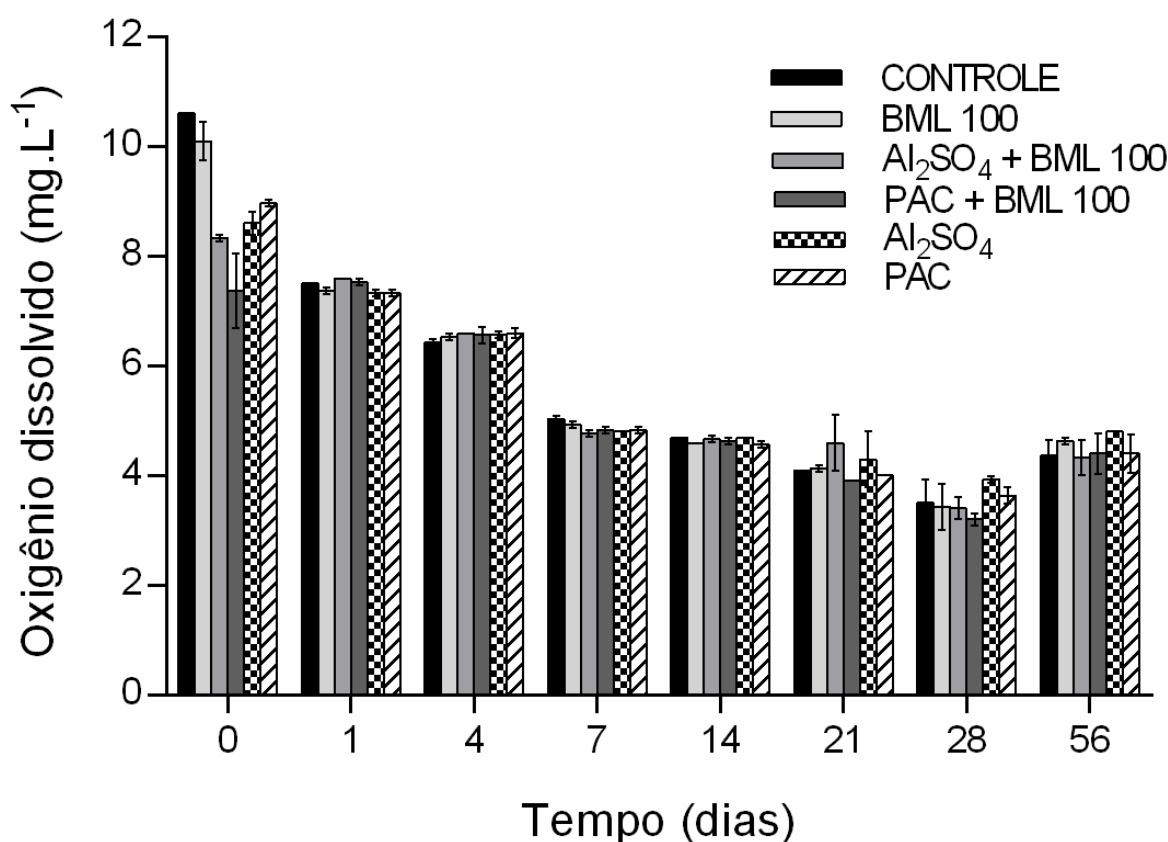


Figura 14: Variação das concentrações de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) na água sobre o sedimento do reservatório Gargalheiras sem aplicação de nenhum tratamento (CONTROLE) e com aplicação dos tratamentos BML na dose de 100g:1g de P (BML 100); Al_2SO_4 na dose de 4 mg.L^{-1} (Al_2SO_4); PAC na dose de 4 mg.L^{-1} (PAC); combinação de BML na dose de 100g:1g de P + Al_2SO_4 na dose de 4 mg.L^{-1} (BML 100 + Al_2SO_4) e combinação de BML na dose de 100g:1g de P + PAC na dose de 4 mg.L^{-1} (BML 100 + PAC) ao longo de um experimento com duração de 56 dias.

No tocante à variação das concentrações do parâmetro fósforo solúvel reativo (FSR) na água dos frascos, foram observadas no início do período de monitoramento (dia 0) que as concentrações médias de FSR estavam abaixo de $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, ocorrendo a partir deste período um aumento gradativo das concentrações de FSR no controle e nos tratamentos com aplicação isolada de Al_2SO_4 e de PAC até atingir as maiores concentrações no 21º dia de monitoramento, com valores médios acima de $2000 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (Fig. 16). A partir do 28º do experimento houve uma queda nas concentrações de FSR nesses tratamentos, atingindo no final do período de monitoramento valores médios de $855,44 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, $769,89 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ e $558,78 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente para os tratamentos controle, Al_2SO_4 e PAC (Fig. 16).

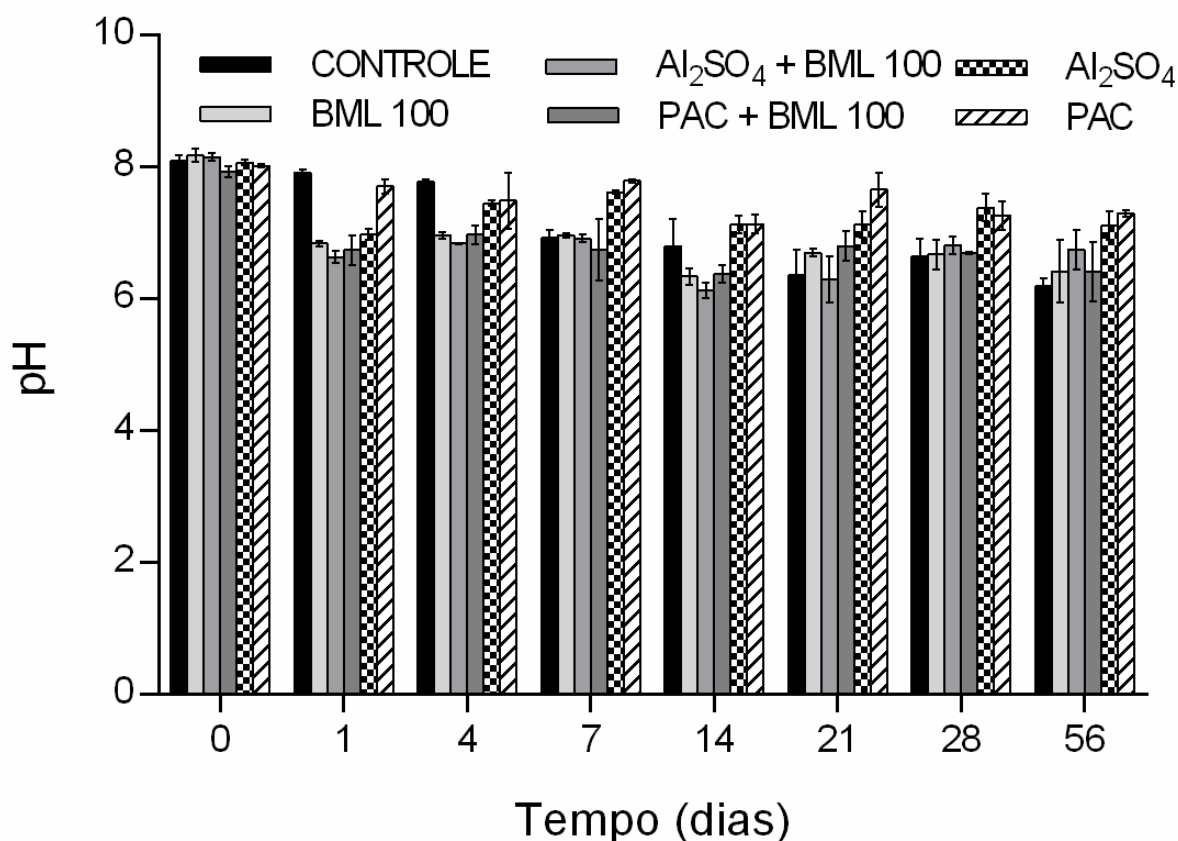


Figura 15: Variação do pH na água sobre o sedimento do reservatório Gargalheiras sem aplicação de nenhum tratamento (CONTROLE) e com aplicação dos tratamentos BML na dose de 100g:1g de P (BML 100); Al_2SO_4 na dose de 4 mg.L^{-1} (Al_2SO_4); PAC na dose de 4 mg.L^{-1} (PAC); combinação de

BML na dose de 100g:1g de P + Al_2SO_4 na dose de 4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (BML 100 + Al_2SO_4) e combinação de BML na dose de 100g:1g de P + PAC na dose de 4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (BML 100 + PAC) ao longo de um experimento com duração de 56 dias.

A aplicação de tratamentos com BML como agente de capeamento do sedimento isoladamente ou combinado com os floculantes Al_2SO_4 e PAC resultou em uma redução considerável nas concentrações de FSR quando comparadas àquelas observadas no controle e nos tratamentos Al_2SO_4 e PAC ao longo de todo o período monitorado (Fig. 16). Para aqueles tratamentos as concentrações médias de FSR se mantiveram com pouca variação até o 4º dia do experimento, havendo um aumento considerável dessas concentrações a partir do 7º dia até atingir os maiores valores médios no 14º dia de monitoramento, onde observou-se concentrações acima de 90 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ nos tratamentos com BML e com BML + PAC (Fig. 16). Ao final do período de monitoramento os tratamentos BML; BML + Al_2SO_4 e BML + PAC apresentaram, respectivamente, concentrações médias de FSR de 16,61 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 16,65 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e de 12,72 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, o que resultou em reduções da ordem de 98 % em relação ao controle não-tratado (Fig. 16).

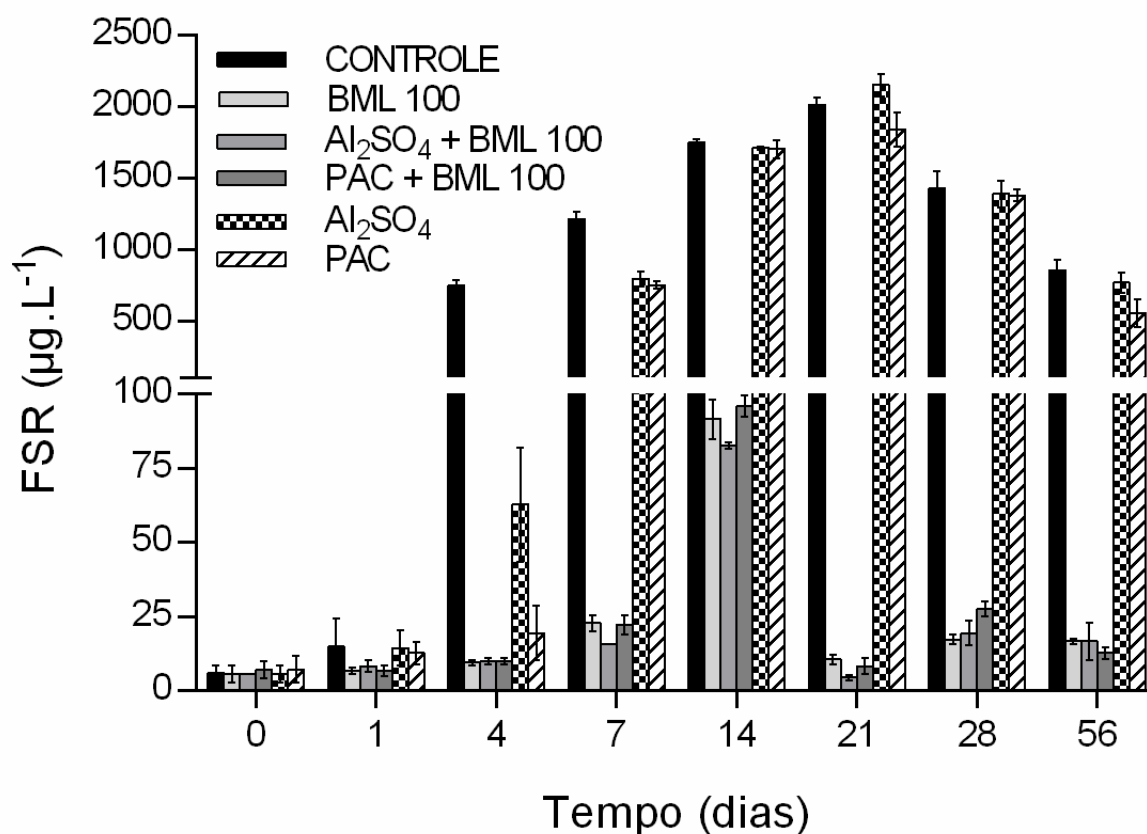


Figura 16: Variação das concentrações de fósforo solúvel reativo ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) na água sobre o sedimento do reservatório Gargalheiras sem aplicação de nenhum tratamento (CONTROLE) e com aplicação dos tratamentos BML na dose de 100g:1g de P (BML 100); Al_2SO_4 na dose de 4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Al_2SO_4); PAC na dose de 4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (PAC); combinação de BML na dose de 100g:1g de P + Al_2SO_4 na dose de 4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

(BML 100 + Al₂SO₄) e combinação de BML na dose de 100g:1g de P + PAC na dose de 4 mg.L⁻¹ (BML 100 + PAC) ao longo de um experimento com duração de 56 dias.

A variação das concentrações de fósforo total (P total) na coluna d'água dos frascos ao longo do experimento mostrou de uma forma geral comportamento semelhante aquele observado nas concentrações de FSR entre os tratamentos. As concentrações médias de P total no início do experimento mostraram-se bastante elevadas com valores próximos a 350 µg.L⁻¹ (Fig. 17). Para os tratamentos controle e com aplicação isolada dos flocculantes Al₂SO₄ e PAC houve um aumento progressivo das concentrações médias de P total até o 14º dia do experimento, onde foram observadas as maiores concentrações médias para esses tratamentos, destacando-se valores acima de 2700,0 µg.L⁻¹ no tratamento controle. A partir do 14º dia houve diminuição das concentrações de P total até atingir, no final do período de monitoramento, valores médios de 1515,4 µg.L⁻¹, 1491,0 µg.L⁻¹ e de 1226,5 µg.L⁻¹, respectivamente para os tratamentos controle, Al₂SO₄ e PAC (Fig. 17).

Nos frascos tratados com aplicação de BML; BML + Al₂SO₄ e BML + PAC houve uma queda progressiva das concentrações de P total ao longo de todo o experimento, com valores bastante reduzidos em comparação aos tratamentos sem a presença da BML como agente de capeamento (Fig. 17). Ao final do período de monitoramento as concentrações médias de P total na coluna d'água foram de 83,2 µg.L⁻¹, 71,0 µg.L⁻¹ e de 72,1 µg.L⁻¹, respectivamente para os tratamentos com BML; BML + Al₂SO₄ e BML + PAC, o que representa reduções da ordem de 90 % em relação ao controle não tratado e indica que o capeamento com BML isoladamente ou em conjunto com os flocculantes foi efetivo em controlar as cargas internas de P na coluna d'água e no sedimento (Fig. 17).

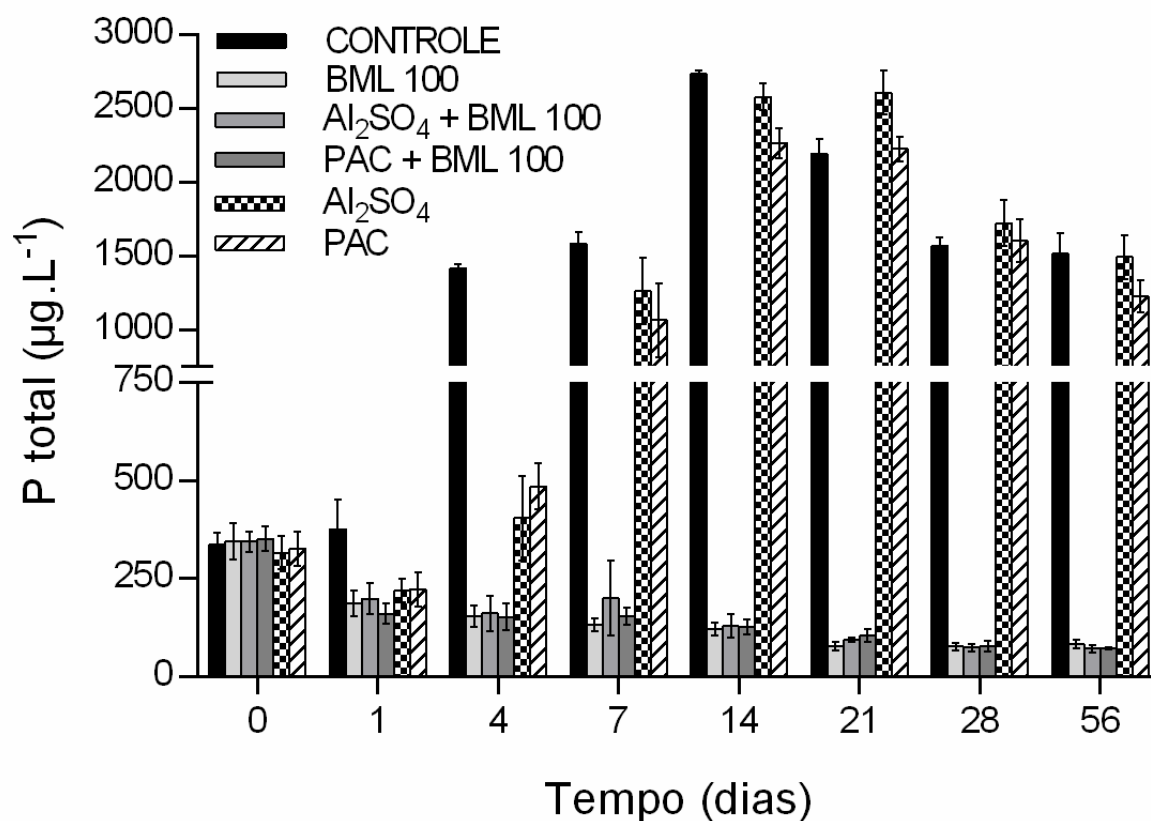


Figura 17: Variação das concentrações de fósforo total ($\mu\text{g.L}^{-1}$) na água sobre o sedimento do reservatório Gargalheiras sem aplicação de nenhum tratamento (CONTROLE) e com aplicação dos tratamentos BML na dose de 100g:1g de P (BML 100); Al_2SO_4 na dose de 4 mg.L^{-1} (Al_2SO_4); PAC na dose de 4 mg.L^{-1} (PAC); combinação de BML na dose de 100g:1g de P + Al_2SO_4 na dose de 4 mg.L^{-1} (BML 100 + Al_2SO_4) e combinação de BML na dose de 100g:1g de P + PAC na dose de 4 mg.L^{-1} (BML 100 + PAC) ao longo de um experimento com duração de 56 dias.

Com relação às taxas de liberação de P total dos sedimentos para a coluna d'água dos frascos, foram encontradas elevadas taxas para os tratamentos controle e para o tratamento com aplicação isolada do floculante Al_2SO_4 , os quais apresentaram taxas médias de lançamento da ordem de 1,48 $\text{mgP.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ ao longo de todo o período de incubação de 56 dias (Fig. 18). O sedimento do tratamento com aplicação isolada do floculante PAC lançou uma quantidade média de P total na água de 1,13 $\text{mg P.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ durante o período de incubação, porém não houve diferença significativa ($p \leq 0,05$) na taxa de liberação de P total desse tratamento em relação àquelas observadas nos tratamentos controle e com aplicação isolada do floculante Al_2SO_4 (Fig. 18). Os tratamentos com aplicação da BML isoladamente ou em conjunto com os floculantes Al_2SO_4 e PAC apresentaram, respectivamente, fluxos médios de lançamento de - 0,33, - 0,34 e - 0,35 $\text{mgP.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$, o que indica que houve adsorção de fósforo durante o período de incubação e evidencia que esses tratamentos bloqueiam efetivamente o lançamento de fósforo para a coluna d'água (Fig. 18).

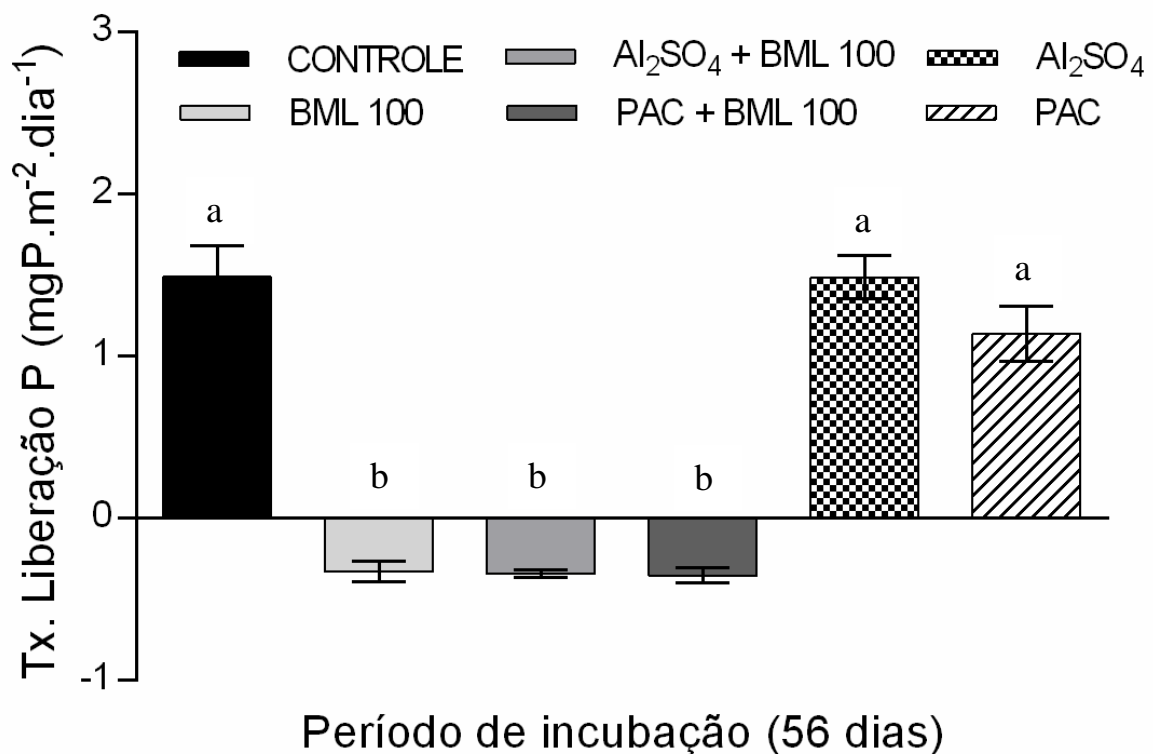


Figura 18: Variação da taxa de liberação de P total ($\mu\text{g.L}^{-1}$) na água sobre o sedimento do reservatório Gargalheiras sem aplicação de nenhum tratamento (CONTROLE) e com aplicação dos tratamentos BML na dose de 100g:1g de P (BML 100); Al_2SO_4 na dose de 4 mg.L^{-1} (Al_2SO_4); PAC na dose de 4 mg.L^{-1} (PAC); combinação de BML na dose de 100g:1g de P + Al_2SO_4 na dose de 4 mg.L^{-1} (BML 100 + Al_2SO_4) e combinação de BML na dose de 100g:1g de P + PAC na dose de 4 mg.L^{-1} (BML 100 + PAC) ao longo de um experimento com duração de 56 dias. OBS: Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey para $p \leq 0,05$.

As baixas taxas de liberação de P do sedimento observadas nos tratamentos com aplicação da BML isoladamente ou em conjunto com os floculantes Al_2SO_4 e PAC se refletiram em elevadas eficiências de capeamento desses tratamentos em relação ao controle não-tratado, sendo observadas eficiências médias de 96,22 %, 97,42 % e de 96,97 %, respectivamente para os tratamentos com BML, BML + PAC e BML + Al_2SO_4 , se aproximando de quase 100% de eficiência ao longo do período de estudo (Fig. 19). Por outro lado as elevadas taxas de liberação de P observadas nos tratamentos com aplicação isolada dos floculantes Al_2SO_4 e PAC resultaram em reduzidas eficiências de capeamento para esses tratamentos, com uma eficiência média de 2,76 % para o tratamento com Al_2SO_4 e de 18,56 % para o tratamento com PAC (Fig. 19).

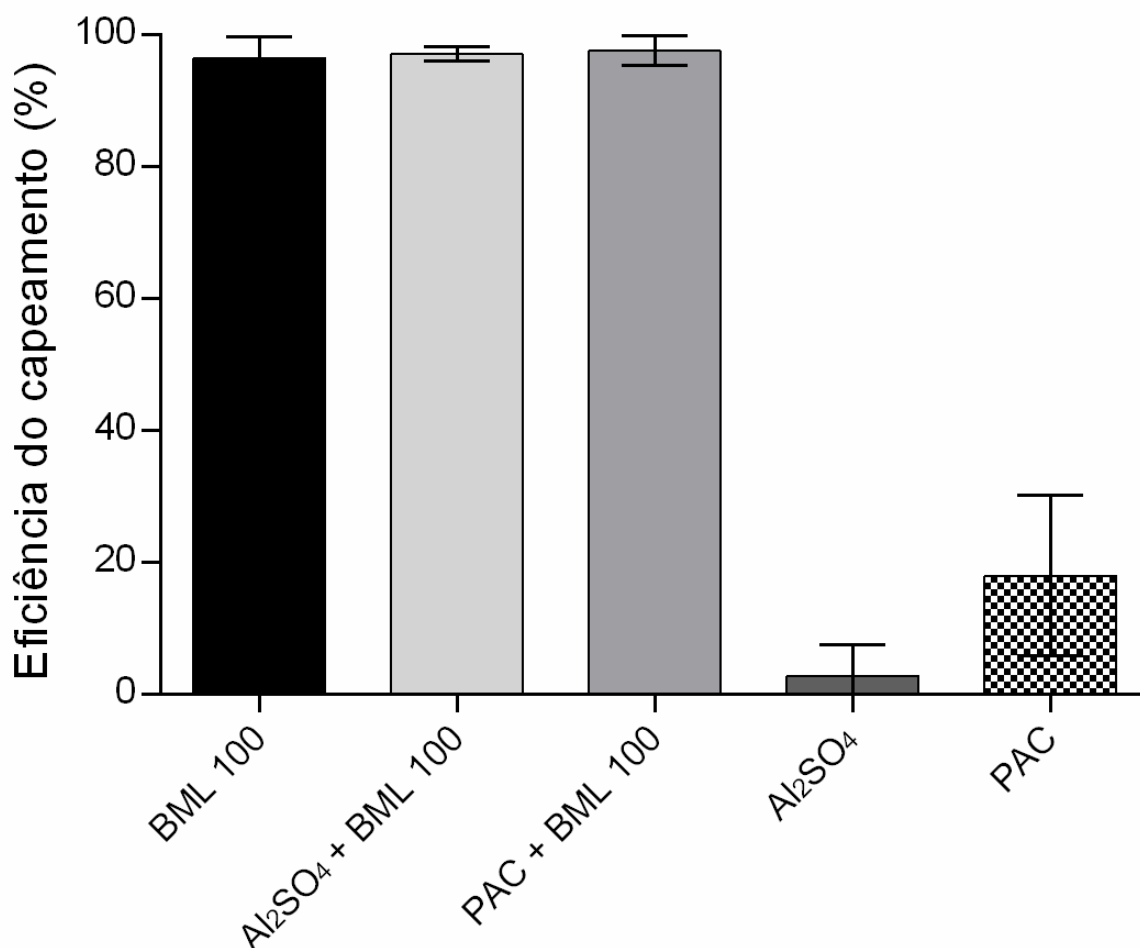


Figura 19: Variação da eficiência do capeamento do sedimento em relação ao controle não-tratado (%) na água sobre o sedimento do reservatório Gargalheiras com aplicação dos tratamentos BML na dose de 100g:1g de P (BML 100); Al₂SO₄ na dose de 4 mg.L⁻¹ (Al₂SO₄); PAC na dose de 4 mg.L⁻¹ (PAC); combinação de BML na dose de 100g:1g de P + Al₂SO₄ na dose de 4 mg.L⁻¹ (BML 100 + Al₂SO₄) e combinação de BML na dose de 100g:1g de P + PAC na dose de 4 mg.L⁻¹ (BML 100 + PAC) ao longo de um experimento com duração de 56 dias.

Os resultados da ANOVA *two way* mostraram que houve efeitos significativos ($p < 0,05$) associados a aplicação dos tratamentos com BML (*lock*), PAC (*flock*) e Al₂SO₄ (*flock*) isoladamente ou em conjunto (*flock & lock*) nas concentrações de P total e de FSR ao final do período de incubação do experimento (56º dia) e nas taxas de liberação de P (mgP.m⁻².dia⁻¹) ao longo de todo o experimento (tabela 3).

Tabela 3: Resultados da ANOVA *two-way* (razões de F e valores de P) para testar os efeitos da aplicação isolada da BML (*lock*) e dos floculantes Al₂SO₄ e PAC (*flock*) ou da aplicação combinada desses produtos (*flock & lock*) sobre as concentrações de P total (µg.L⁻¹), FSR (µg.L⁻¹) na coluna d'água no final do período de incubação experimento (56° dia) e sobre as taxas de liberação de P (mg.P.m⁻².dia⁻¹) ao longo de todo o experimento.

	P total (µg.L ⁻¹)		FSR (µg.L ⁻¹)		Tx. lib. P (mg PT.m ⁻² .dia ⁻¹)	
	F	p	F	p	F	p
<i>Flock</i>	4,585	0,0332	10,51	0,0023	4,398	0,0369
<i>lock</i>	916,1	0,0001	668	0,0001	873,7	0,0001
<i>Flock + lock</i>	4,218	0,041	9,934	0,0029	3,678	0,0468

A análise pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$) mostrou que em relação às concentrações de FSR somente os tratamentos com BML (*lock*) ($p < 0,0002$), com BML + Al₂SO₄ ($p < 0,0002$) e com BML + PAC ($p < 0,0002$) (*flock & lock*) diferiram significativamente do controle não tratado ao final do período de incubação (56° dia), além de não apresentarem diferença significativa entre si para $p < 0,05$ (Fig. 20). Resultado semelhante foi observado com relação as concentrações de P total, onde os tratamentos com BML (*lock*) ($p < 0,0002$), com BML + Al₂SO₄ ($p < 0,0002$) e com BML + PAC ($p < 0,0002$) (*flock & lock*) foram os únicos que diferiram significativamente do controle não tratado e mais uma vez não diferiram significativamente entre si para $p < 0,05$ ao final do 56° dia do experimento (Fig. 21).

Apesar das taxas de liberação de P (mg.P.m⁻².dia⁻¹) terem sido calculadas para todo o período experimental, o teste de Tukey ($p < 0,05$) mostrou resultados semelhantes em relação aos parâmetros P total e FSR, com os tratamentos BML (*lock*) ($p < 0,0002$), BML + Al₂SO₄ ($p < 0,0002$) e BML + PAC ($p < 0,0002$) (*flock & lock*) diferindo significativamente do controle não tratado e não apresentando diferença significativa entre si para $p < 0,05$ (Fig. 18), evidenciando que esses tratamentos são bastante efetivos no controle da fertilização interna de P no reservatório Gargalheiras em comparação aos controle e aos tratamentos com aplicação isolada dos floculantes.

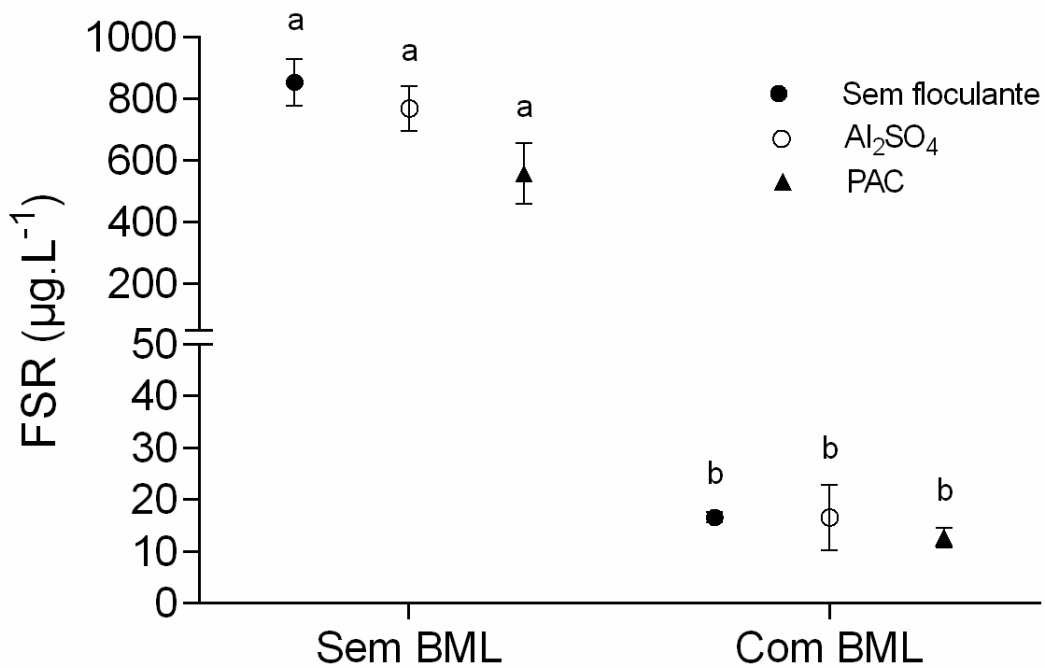


Figura 20 – Média (pontos e triângulos) e desvio padrão (barras) das concentrações de fósforo solúvel reativo em tratamentos com aplicação isolada da bentonita modificada com lantânio (BML) (*lock*) e dos floculantes Al₂SO₄ e PAC (*flock*) ou com aplicação combinada desses produtos (*flock & lock*) ao final do período de incubação de 56 dias. OBS: Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey para $p \leq 0,05$.

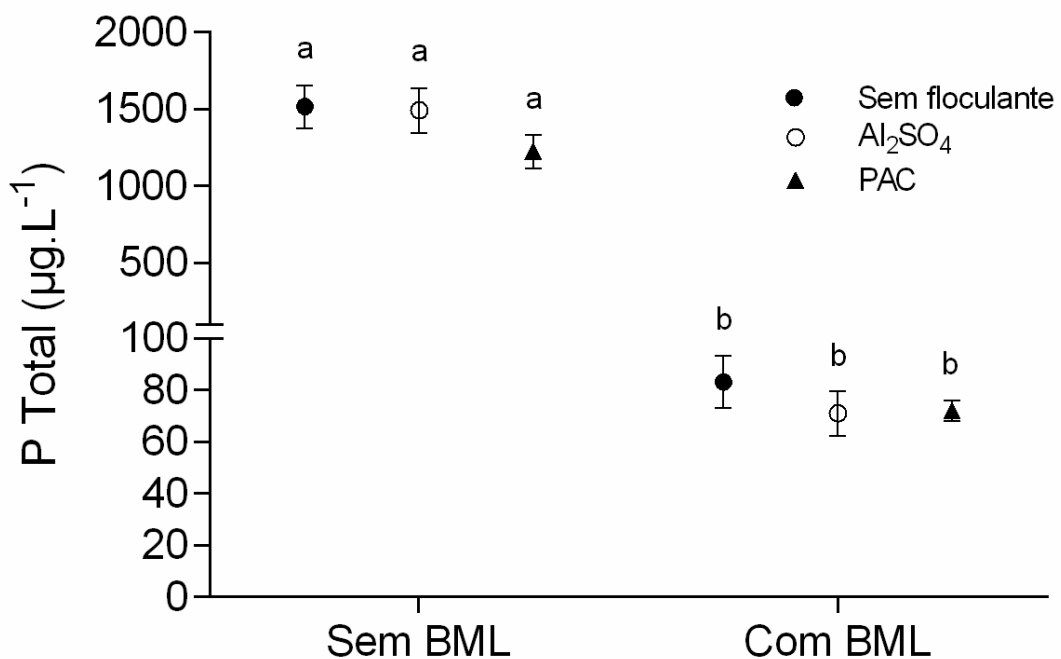


Figura 21 – Média (pontos e triângulos) e desvio padrão (barras) das concentrações de fósforo total em tratamentos com aplicação isolada da bentonita modificada com Lantânio (BML) (*lock*) e dos floculantes Al_2SO_4 e PAC (*flock*) ou com aplicação combinada desses produtos (*flock & lock*) ao final do período de incubação de 56 dias. OBS: Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey para $p \leq 0,05$.

DISCUSSÃO

Os resultados desse estudo confirmaram nossa hipótese de que a argila bentonita modificada com lantânio (BML) possui alta capacidade para o controle efetivo das cargas internas de fósforo na coluna d'água e no sedimento do reservatório Gargalheiras sob as condições ambientais testadas nos experimentos piloto. Por outro lado, tratamentos com aplicação isolada dos floculantes Al_2SO_4 e PAC em doses de 4 mg.L^{-1} não apresentaram efetividade no controle da liberação de P a partir do sedimento e na redução das concentrações de P total e de FSR na coluna d'água do reservatório Gargalheiras, sendo observado comportamento semelhante ao que ocorreria naturalmente no reservatório sem aplicação de nenhum tratamento.

A elevada capacidade da BML para o controle das cargas internas de P observada nos nossos estudos decorre do fato de que o elemento La^{3+} adsorvido na matriz dessa argila bentonita modificada, quando em um meio com presença de fosfato (PO_4^{3-}), forma o composto com relação molar de 1:1 conhecido como rabdofano ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), o qual existe na natureza somente na fase mineralógica, ou seja, com baixa solubilidade em um meio aquoso (FIRSCHING e BRUNE, 1991; OELKERS e MONTEL, 2008; ROSS *et al.*, 2008). O produto de solubilidade (Kps) do complexo La-fosfato presente no rabdofano é particularmente baixo ($10^{-24,76}$ a $10^{-25,7} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$) tanto em águas de ecossistemas aquáticos continentais como marinhos, tornando-o o menos solúvel dos complexos de terras raras-fosfato (FIRSCHING e BRUNE, 1991; FIRSCHING e KELL, 1993), o que explica a elevada insolubilidade do rabdofano e o seu poder de remover eficientemente o fosfato presente na coluna d'água de lagos e reservatórios.

Com relação a esse processo, os experimentos do presente estudo mostraram que ao final do período de incubação do experimento o FSR representou em média 56,4% do P total no controle não tratado, evidenciando que o FSR seria a espécie dominante de fósforo em um cenário sem aplicação de nenhuma técnica de restauração do reservatório. Já para os tratamentos com aplicação de BML, BML + Al_2SO_4 e de BML + PAC a proporção média de FSR em relação ao P total na coluna d'água foi no mesmo período, respectivamente, de 19,22%, 23,39% e de

17,63%, inferindo que a redução de P total observada na coluna d'água dos tratamentos com presença da BML em comparação ao controle não tratado foi causada principalmente pela precipitação da fração de FSR da coluna d'água para o sedimento na forma de rabdofano (DOUGLAS *et al.*, 1999, 2004; ROSS *et al.*, 2008; FERREIRA e MARQUES, 2009; HAGHSERESHT *et al.*, 2009).

Para o final do período de incubação de 56 dias foram observadas ainda elevadas eficiências de remoção de FSR (98%) e de P total (94-95%) nos tratamentos com presença de BML, os quais apresentassem diferenças significativamente menores ($p < 0,0002$) nas concentrações de FSR e P total em relação ao controle não tratado e aos tratamentos com aplicação isolada de Al_2SO_4 e PAC, confirmando a eficácia da aplicação da BML no controle das cargas internas de P na água do reservatório Gargalheiras.

Diversos estudos também têm mostrado elevadas reduções nas concentrações de P após o tratamento da água com BML visando a restauração de lagos eutrofizados. Em um desses estudos no lago di Varese, Itália, Crosa *et al.*, (2013) constataram uma redução de mais de 80 % das concentrações de P total e FSR na coluna d'água de mesocosmos tratados com BML em comparação a mesocosmos não tratados, resultando em concentrações de P total e FSR significativamente menores ao final de um período de 11 meses. Em outro estudo, Bishop *et al.*, (2014) encontraram eficiências de remoção de 80 % de P total e de 95 % de FSR em um período de apenas 2 semanas após tratamento com aplicação da BML diretamente na Laguna Niguel Lake (EUA), confirmando o alto desempenho da técnica de capeamento do sedimento com BML no controle do P tanto em experimentos de escala piloto como em escala real.

Uma das principais propriedades da BML que fazem com que a técnica seja efetiva na restauração de lagos eutrofizados é sua capacidade de formar uma camada de capeamento sobre o sedimento após a precipitação na forma de rabdofano. Uma vez formada essa camada permanece ativa e com ligação estável ao fosfato nas condições comumente encontradas em corpos d'água naturais e semelhantes aquelas observadas nos nossos experimentos durante todo o período de incubação, impedindo a reintrodução do fosfato precipitado na coluna d'água e retendo a liberação da fração móvel de P do sedimento durante um longo período de tempo (ROSS *et al.*, 2008; HAGHSERESHT *et al.*, 2009; LURLING e TOLMAN, 2010; GIBBS *et al.*, 2011; MEIS *et al.*, 2013; DITHMER *et al.*, 2015).

Neste estudo a BML foi aplicada nos frascos na forma de uma suspensão grossa, o que facilita a realização da varredura de toda a coluna d'água, aumentando o potencial de adsorção de fosfato e de capear o sedimento de uma maneira uniforme. Após a aplicação dos tratamentos, no dia 1 do experimento observou-se nos tratamentos com presença de BML a formação de uma camada de capeamento de aproximadamente 4 mm na superfície do sedimento, a qual, de acordo com DOUGLAS *et al.* (2004), está de acordo com a espessura recomendada pela literatura (≥ 2 mm) para o controle efetivo da liberação do P móvel presente no sedimento.

Além de funcionar como uma barreira que aumenta consideravelmente a compactação e a estabilidade do sedimento na interface com a coluna d'água, o capeamento do sedimento com a BML impede a liberação do P móvel devido aos mecanismos de adsorção do nutriente na superfície da argila em contato com o sedimento (EGEMOSE *et al.*, 2010; YIN *et al.*, 2016) e devido ao aumento da quantidade de P que se torna permanentemente ligado aos sedimentos e não é mais susceptível a liberação para a coluna d'água (MEIS *et al.*, 2012, 2013).

Este último processo foi constatado em um estudo de campo realizado por Meis *et al.*, (2012) no reservatório Clatto na Escócia, onde esses autores observaram que, após aplicação da BML como agente de capeamento, a composição das frações de P do sedimento ligado a argila foi modificada significativamente em um curto período de tempo (28 dias) tanto em condições aeróbias como em condições anóxicas, passando de uma composição inicial com predominância das frações de P móvel para uma composição de cerca de 79% de frações de P refratárias como apatita e residuais, ou seja, ligadas permanentemente ao sedimento e não sensíveis à liberação em condições normalmente encontradas em lagos. Da mesma forma em um estudo no lago Loch Flemington, Meis *et al.*, (2013) observaram que a fração de P como apatita foi significativamente maior em núcleos de sedimentos coletados 12 meses após aplicação de BML no lago, indicando que essa argila influencia diretamente no aumento da quantidade de frações refratárias de P ligadas permanentemente ao sedimento, o que reduz a mobilidade do P no sedimento e o potencial de liberação do nutriente para a coluna d'água.

Para o presente estudo, a elevada capacidade de adsorção do P móvel pela camada espessa da BML na superfície do sedimento, aliada a influência dessa argila no aumento das frações refratárias de P ligadas permanentemente ao sedimento possivelmente fizeram com que os frascos tratados com BML apresentassem eficiências de capeamento acima de 96 % em relação ao controle não-tratado, além de taxas negativas de liberação de P significativamente menores

($p < 0,0002$) em relação às aquelas calculadas para o controle não-tratado e para os tratamentos com aplicação isolada dos flocculantes Al_2SO_4 e PAC.

Ao longo do experimento não ocorreu uma redução nas concentrações de FSR na água dos frascos tratados com BML em relação aos valores observados antes da aplicação dos tratamentos (dia 0), o que refuta a nossa hipótese de que aplicação da BML na dose recomendada pelo fabricante seria efetiva na redução das concentrações de fósforo solúvel reativo (FSR) da coluna d'água do reservatório Gargalheiras. No entanto, devido às elevadas remoções de FSR (entorno de 98 %) observadas nos tratamentos com BML em relação ao controle não-tratado no final do período de incubação, pode-se inferir que fatores ambientais que afetam a formação do complexo La-fosfato, tais como a presença de substâncias húmicas (LURLING e FAASSEN, 2012; LURLING *et al.*, 2043; REITZEL *et al.*, 2013) e elevadas faixas de pH (STATHI *et al.*, 2007; PAPADAS *et al.*, 2009; HAGHSERESHT *et al.*, 2009; ZAMPARAS *et al.*, 2015), possivelmente interferiram apenas no processo de adsorção e precipitação do FSR pela BML na coluna d'água, e não na capacidade da camada de capeamento formada pela BML em adsorver e imobilizar o P móvel no sedimento.

Para o parâmetro pH, os valores iniciais na água dos frascos do experimento acima de 8,0 no momento da aplicação dos tratamentos (dia 0) possivelmente interferiram na afinidade da ligação do lantânio com o fosfato nos tratamentos com presença de BML, já que nessa faixa de pH ocorre competição entre os íons fosfato e moléculas de hidroxilas pelos sítios de adsorção da BML, fazendo com que ocorra uma diminuição da adsorção e precipitação de fosfato para o sedimento na forma da rhabdofano (HAGHSERESHT *et al.*, 2009; PAPADAS *et al.*, 2009). Esse processo explica a baixa variação das concentrações de FSR nos tratamentos com presença da BML ao longo de todo o período de incubação, já que a varredura única de toda a coluna d'água pela suspensão grossa de BML foi feita no dia 0 com pH em valores acima de 8,0.

Para o restante do período de monitoramento o pH nos frascos tratados com BML se manteve abaixo de 7,5, faixa de pH onde os sítios superficiais da BML estão carregados positivamente, favorecendo a atração eletrostática e o consequente aumento da adsorção de íons fosfato (STATHI *et al.*, 2007; PAPADAS *et al.*, 2009). Como nos tratamentos com presença da BML a argila se manteve compactada na camada de capeamento durante o período compreendido entre o dia 1 e o dia 56 do experimento, ou seja, com ocorrência de faixas neutro-ácidas de pH, não houve interferência do fator pH na adsorção e imobilização do P móvel pelos sítios ativos

de ligação da BML, fazendo com que a técnica inibisse efetivamente a fertilização interna de P no reservatório Gargalheiras ao longo dos 56 dias de experimento.

Apesar dos frascos tratados com BML apresentarem reduções consideráveis nas concentrações de P total e nas taxas de liberação de P a partir do sedimento em comparação ao controle não tratado, a aplicação da técnica de capeamento do sedimento com BML ainda não foi efetiva em promover condições de mesotrofia no meio, já que esses tratamentos apresentaram concentrações acima de $70 \mu\text{g.L}^{-1}$ ao final do período de incubação, ou seja, acima da concentração de $60 \mu\text{g.L}^{-1}$ considerada por THORNTON e RAST (1993) como sendo o valor limite entre os estados mesotrófico e eutrófico em ecossistemas aquáticos de regiões semiáridas.

Uma alternativa para a redução dos níveis tróficos em um menor período de tempo seria o aumento da dose aplicada de BML de 100 g: 1 g P na água a ser tratada, porém, ressalta-se que as concentrações de P total dos frascos tratados com BML apresentaram queda progressiva ao longo do experimento e possivelmente poderiam atingir níveis tróficos mais baixos em testes com maiores períodos de incubação.

Alguns fatores não testados em nossos experimentos podem prejudicar a aplicabilidade da técnica de capeamento do sedimento com BML no controle da fertilização interna em escala real, especialmente a ressuspensão da camada de capeamento pela ação do vento e a geração de estados de anoxia no hipolímnio de lagos estratificados (SØONDEGARD 2003; EGEMOSE *et al.*, 2010; LÜRLING *et al.*, 2016; BOSTRÖM *et al.*, 1988; NOYMA *et al.*, 2016).

Para corpos d'água rasos e polimíticos como o reservatório Gargalheiras, materiais de capeamento do sedimento como a BML podem ser perturbados e ressuspensos para a coluna d'água pelos efeitos de correntes associadas ao vento na superfície do corpo d'água (SØONDEGARD 2003; EGEMOSE *et al.*, 2010; LÜRLING *et al.*, 2016), fazendo com que a fração de P móvel do sedimento seja novamente liberada para a coluna d'água e contribua para o aumento da eutrofização. Como a água do reservatório Gargalheiras apresenta tipicamente valores de pH elevados, a capacidade da BML ressuspensa em adsorver e precipitar novamente a fração de P móvel liberada para a coluna d'água durante o evento de ressuspensão do sedimento pode ser afetada negativamente (HAGHSERESHT *et al.*, 2009; PAPADAS *et al.*, 2009), fazendo com que a utilização da técnica em escala real no reservatório possa ser limitada ou reduzida para o controle da fertilização interna de P.

Nos nossos experimentos também não foi avaliado o potencial da dose aplicada de BML em imobilizar o P móvel no sedimento em condições de anoxia da coluna d'água e do sedimento, o que pode ocorrer em lagos com alta produção primária ou com estratificação do hipolímnio. Nessas condições ocorre um aumento significativo da liberação do P móvel presente na fração de P ligada a compostos de Fe (III) e Mn (III/IV) devido à redução desses elementos a Fe (II) e Mn (II) em ambientes com condições anóxicas (BOSTRÖM *et al.*, 1988; PSENNER *et al.*, 1988; PERKINS e UNDERWOOD, 2001). Aliado a esse aumento da carga de P móvel do sedimento que poderia ser liberada para a coluna d'água em condições anóxicas, pode ocorrer ainda uma diminuição considerável da capacidade de adsorção de fosfato nessas condições (NOYMA *et al.*, 2016), o que poderia fazer com que a dosagem da BML aplicada nos nossos experimentos não fosse efetiva para o bloqueio de todo o P potencialmente liberável do sedimento em aplicações de escala real.

Contudo, ressalta-se que os resultados dos nossos experimentos, os quais mostraram que as concentrações de oxigênio dissolvido (OD) nos tratamentos se mantiveram sempre acima de 3 mg.L⁻¹, representam fielmente como se comportaria a aplicação da técnica de capeamento com BML no controle da fertilização interna de P diretamente em corpos d'água de regiões semiáridas como o reservatório Gargalheiras. Esses ecossistemas são caracterizados em sua maioria como tipicamente rasos com a coluna d'água bem aerada ao longo de toda sua extensão, não sofrendo em grande escala com eventos de anoxia no fundo (BARBOSA *et al.*, 2012).

Um problema da aplicação da BML no controle das cargas internas de P nos lagos é a possibilidade do aumento da concentração de lantânio na água e no sedimento do corpo d'água tratado, já que esse elemento, dependendo da concentração e da taxa de aplicação, pode ser tóxico para as comunidades aquáticas e acumular-se ao longo da cadeia alimentar, o que representa um risco ambiental significativo (AKHURST *et al.*, 2004). No entanto, um estudo de lixiviação mostrou que o lantânio é liberado da BML em quantidades insignificantes (0,13-2,13 µg.L⁻¹) em diferentes condições ambientais, minimizando os riscos associados ao aumento da concentração do metal devido a aplicação da argila (MARTIN e HICKEY, 2004).

Além disso, a maioria dos testes ecotoxicológicos agudos e crônicos realizados com uma ampla variedade da biota, incluindo cladóceros, macroinvertebrados bentônicos e peixes jovens indicaram efeitos insignificantes no crescimento e reprodução dessas espécies devido a aplicação da BML no meio aquático (LANDMAN *et al.*, 2007; BILOTTA e BRAZIER, 2008;

LÜRLING e TOLMAN, 2010; VAN OOSTERHOUT e LÜRLING, 2011; VAN OOSTERHOUT e LÜRLING, 2013).

Outro fator de grande relevância a ser levado em consideração na uso da BML como técnica de restauração de ecossistemas eutrofizados é o elevado custo da argila para aplicação em escala real, o que pode ser um fator decisivo na escolha da técnica, apesar da sua grande capacidade em controlar a fertilização interna e, conseqüentemente, o processo de eutrofização. Para a aplicação da técnica no reservatório Gargalheiras tomando como base a dosagem da BML aplicada nos experimentos de escala laboratorial em torno de 4,8 kg.m⁻², a quantidade da argila necessária para capeamento de toda a área superficial do sedimento do reservatório de aproximadamente 120.000 m² no mês de janeiro de 2017 (SEMARH, 2017) totalizaria uma quantidade de 576.000 kg da argila. Levando em conta o preço de 15 R\$/kg da BML praticado no mercado atualmente, a aplicação do capeamento com BML em escala real no reservatório Gargalheiras totalizaria um custo estimado em torno de 8.640.000,00 R\$, o que restringiria bastante o uso dessa técnica de restauração pelos órgãos responsáveis pelo gerenciamento dos recursos hídricos no estado do Rio Grande do Norte.

Em cenários com a entrada de cargas externas de P ao reservatório Gargalheiras a partir da bacia hidrográfica e com deposições significativas de P sobre a camada de capeamento a partir da decomposição de detritos orgânicos e da senescência de eventuais florações de algas, a camada de BML sobre o sedimento pode atingir sua capacidade máxima de adsorção de P em um curto período de tempo após a aplicação da técnica (COOKE *et al.*, 2005). Nessas condições seria necessária a aplicação de um nova camada de capeamento com BML, visando a manutenção do controle da fertilização interna de P no reservatório, o que aumentaria ainda mais os custos da aplicação dessa técnica de restauração e a tornaria completamente inviável para a aplicação em regiões com recursos financeiros escassos.

Para os nossos experimentos poderia ser esperado ainda que os tratamentos com aplicação da técnica “*flock & lock*”, utilizando a BML em conjunto com os floculantes Al₂SO₄ e PAC, apresentassem ao longo do período de incubação uma maior redução das concentrações de P total na coluna d’água em comparação ao tratamento com aplicação isolada da BML (*lock*) devido ao potencial da técnica em remover o fosfato e o P particulado por floculação e sedimentação (VAN OOSTERHOUT e LÜRLING, 2011; LÜRLING e VAN OOSTERHOUT, 2013). Porém, para os nossos experimentos não foram observadas diferenças significativas nas concentrações de P total ($p < 0,05$) entre os tratamentos com aplicação isolada da BML (*lock*)

e aqueles com aplicação da BML em conjunto com os floculantes Al_2SO_4 e PAC (*flock & lock*) ao final do período de incubação de 56 dias, o que não confirma nossa hipótese de que a técnica *flock & lock* removeria o fósforo total da coluna d'água do reservatório Gargalheiras de maneira eficiente. Esse processo pode estar ligado ao fato de que a aplicação das doses dos floculantes de 4 mgAl.L^{-1} nesse estudo foram feitas com base nas doses ideais de remoção de P total dos experimentos de floculação e sedimentação do capítulo 2. Naquele cenário as concentrações iniciais de P total eram da ordem de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, ou seja, com valores até 3 vezes menores do que aqueles observados na água dos frascos no início dos experimentos de capeamento, fazendo com que a dose de 4 mgAl.L^{-1} possivelmente esteja subdosada para remoção do P particulado por floculação e sedimentação. Dessa forma a técnica (*flock & lock*) não apresentou aumento significativo na remoção de P total em relação ao tratamento com aplicação isolada da BML ao final do período de incubação.

Com relação ao uso dos tratamentos com floculantes à base de alumínio nos nossos experimentos, apesar de vários estudos apontarem o sucesso do uso da técnica na redução da fertilização interna de fósforo e na melhoria da qualidade da água de lagos e reservatórios durante longos períodos de tempo após a aplicação (KENNEDY e COOKE, 1982; WELCH e COOKE, 1999; COOKE *et al.*, 2005; HUSER e RYDIN, 2005, HUSER *et al.*, 2016), os resultados apontaram que esses tratamentos não tiveram efetividade em diminuir as concentrações de P total e FSR na coluna d'água e em controlar a liberação do P móvel do sedimento para a coluna d'água quando comparado ao controle não-tratado. Esse processo foi confirmado pela ANOVA *two way* seguida pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), onde não foram observadas diferenças significativas nas concentrações de P total e FSR ao final do período de incubação entre os frascos tratados com Al_2SO_4 e o controle não-tratado ($p < 0,98$), bem como entre os frascos tratados com PAC e o controle não-tratado ($p < 0,1$).

As doses dos floculantes de 4 mgAl.L^{-1} ($0,63 \text{ g Al.m}^{-2}$) que foram aplicadas nesse estudo com base somente nos experimentos de remoção de P total realizados no capítulo 2, possivelmente foram o principal fator responsável pelo insucesso desses tratamentos no controle das cargas internas de P total e de FSR. De acordo com Cooke *et al.*, (2005), os cálculos da dosagem de Al a serem aplicados em lagos visando a eliminação das fontes internas de fósforo devem ser feitos com base no estoque de P móvel que pode ser disponibilizado para a coluna d'água a partir do sedimento e não a partir de métodos baseados em fatores como a alcalinidade da água

ou no potencial de remoção de matéria em suspensão, os quais afetam a longevidade do tratamento devido ao potencial de uma subdosagem dos produtos aplicados.

Esse processo foi observado em estudos realizados no lago Green (EUA), onde foram aplicados dois tratamentos com diferentes dosagens de Al, sendo o primeiro aplicado em 1991 com base na alcalinidade e no poder de tamponamento do lago, enquanto que o segundo foi aplicado em 2004 com base no P móvel presente nos 10 cm superiores de sedimento (DUGOPOLSKI *et al.*, 2008; HUSER *et al.*, 2016). Para o primeiro tratamento a capacidade da dose aplicada em controlar a fertilização interna de fósforo ao longo do tempo foi substancialmente menor do que o previsto, enquanto que para o segundo tratamento a eficácia da dosagem aplicada foi próxima ao que tinha sido estimada para o controle efetivo da liberação de fósforo do sedimento durante um longo prazo (DUGOPOLSKI *et al.*, 2008; HUSER *et al.*, 2016). Dessa forma a aplicação da dose de Al em função do P móvel presente no sedimento em uma profundidade adequada é um pré-requisito de grande relevância para o efetivo controle das cargas internas de fósforo e melhorias duradouras na qualidade da água do corpo d'água a ser remediado.

Apesar da água dos frascos tratados com flocculantes Al_2SO_4 e PAC nas dosagens de 4 mgAl.L^{-1} manterem concentrações de P total e FSR até o 4º dia de experimento com valores próximos àqueles encontrados antes da aplicação dos tratamentos no dia 0, as concentrações desses parâmetros aumentaram consideravelmente após este período inicial, atingindo valores bastante elevados já no 7º dia e permanecendo com concentrações semelhantes aquelas do controle não-tratado até o final do período de incubação, o que contribuiu para baixas eficiências de capeamento do sedimento e elevadas taxas de liberação de P total nos tratamentos com Al_2SO_4 e com PAC.

Esse processo pode estar associado a transformação dos compostos a base alumínio no meio aquático, passando de uma fase amorfa ($\text{Al}(\text{OH})_3$), com alto potencial de adsorção de fosfato, para uma fase cristalina, com a consequente diminuição da área superficial específica e da capacidade de adsorção e de ligação do Al ao fosfato no floco formado com o passar do tempo (VICENTE *et al.*, 2008). Aliado a esse fenômeno, em águas com pH acima de 8, como observado na água do reservatório Gargalheiras antes da aplicação dos tratamentos, a capacidade de formação de flocos por compostos de alumínio é reduzida devido à predominância do íon aluminato em detrimento do $\text{Al}(\text{OH})_3$ polimérico insolúvel com maior propriedade de coagulação e formação de flocos (COOKE *et al.*, 2005; RYDIN e WELCH, 1998; EGEMOSE *et al.*, 2009), fazendo com que a quantidade de flocos produzida não seja

suficiente para realizar o capeamento efetivo do sedimento e bloquear a fertilização interna de P por um longo prazo.

Além dos fatores apresentados acima como determinantes para a não efetividade dos flocculantes Al_2SO_4 e PAC no controle das cargas internas de P na água e no sedimento do reservatório Gargalheiras em escala laboratorial, WELCH e COOKE, (1999) afirmam que para aplicações em escala real a efetividade do tratamento com Al tem sido geralmente menor em lagos rasos e polimíticos, como o reservatório Gargalheiras, em relação a sistemas estratificados mais profundos. Fatores como a bioturbação por invertebrados e peixes bentívoros (NOGARO *et al.*, 2006; STEINMAN e OGDHAL, 2012), presença de macrófitas enraizadas (WELCH e KELLY, 1990) e a ressuspensão da camada de capeamento até mesmo por correntes fracas associadas ao vento na superfície e a movimentos de convecção ao longo da coluna d'água (EGEMOSE *et al.*, 2010) podem afetar a eficácia do tratamento com Al em corpos d'água de baixa profundidade, fazendo com que o capeamento realizado por esses produtos tenha pouco efeito positivo sobre o controle da liberação de fósforo por longo período de tempo.

Nesse sentido, para um capeamento efetivo do sedimento com Al no reservatório Gargalheiras em escala real pode ser necessária a aplicação de elevadas doses de flocculantes, o que inviabilizaria a aplicação da técnica devido aos custos elevados e aos riscos associados ao aumento da concentração de formas tóxicas e solúveis de alumínio como $Al(OH)_2^+$ e Al^{3+} devido a redução do pH a faixas abaixo de 6 (GENSEMER e PLAYLE, 1999).

De uma forma geral os resultados deste estudo fornecem diretrizes gerais acerca da aplicabilidade de técnicas de restauração de lagos com uso da BML e de flocculantes à base de alumínio para o controle da fertilização interna de P no reservatório Gargalheiras, evidenciando que o emprego somente da BML como agente de capeamento do sedimento na dose de 100g do produto para 1 g de P do ambiente é efetiva para o bloqueio da liberação de P a partir do sedimento e para o controle das concentrações de P total e de FSR na coluna d'água do reservatório Gargalheiras em condições aeradas e com faixa de pH entre 6 e 8. No entanto, para a aplicação da técnica em escala real deve-se levar em conta tanto a interferência de fatores naturais que podem prejudicar a sua eficácia, tais como a ressuspensão da camada de capeamento pela ação do vento e estados de anoxia no hipolímnio de lagos estratificados, bem como os elevados custos associados ao processo, o que pode tornar inviável a sua utilização em regiões com poucos recursos financeiros.

CONCLUSÕES

A aplicação da técnica de capeamento do sedimento com argila bentonita modificada com lantânio na dose de 100g BML: 1g P é efetiva a curto prazo no controle da fertilização interna de fósforo do reservatório Gargalheiras em condições aeradas e com faixa de pH entre 6 e 8.

O uso dos floculantes Al_2SO_4 e PAC em baixas doses não apresenta efetividade no controle da liberação de fósforo a partir do sedimento e na redução das concentrações de fósforo total e de FSR na coluna d'água do reservatório Gargalheiras.

A aplicação da técnica “*flock & lock*” com uso da bentonita modificada com lantânio em conjunto com baixas doses dos floculantes Al_2SO_4 e PAC não apresenta vantagens em relação ao controle das cargas internas de fósforo realizada pela aplicação isolada da bentonita modificada com lantânio no reservatório Gargalheiras.

REFERÊNCIAS

- AKHURST, D., JONES, G.B. e MCCONCHIE, D.M. The application of sediment capping agents on phosphorus speciation and mobility in a sub-tropical dunal lake. *Mar Freshw Res*, v.55, p.715–25, 2004.
- APHA (American Public Health Association). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21 Ed. Washington, DC, 1200 p, 2012.
- BARBOSA, J.E.L., MEDEIROS, E.S.F., BRASIL, J., CORDEIRO, R.S.C., CRISPIM, M.C.B. e SILVA, G.H.G. Aquatic systems in semi-arid Brazil: limnology and management. *Acta Limnologica Brasiliensia*, v.40, n.1, p.103-118, 2012.
- BERG, U., NEUMANN, T., DONNERT, D., NÜESCH, R. e STÜBEN, D. Sediment capping in eutrophic lakes: efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorus. *Appl. Geochem*, v.19, p.1759-1771, 2004.
- BILOTTA, G.S. e BRAZIER, R.E. Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota. *Water Research*, v.42, n.12, p.2849-2861, 2008.
- BISHOP, W.M., MCNABB, T., CORMICAN, I., WILLIS, B.E. e HYDE, S. Operational evaluation of phoslock phosphorus locking technology in Laguna Niguel Lake, California. *Water, Air and Soil Pollution*, v.225, n.7, p.1-11, 2014.
- BOSTRÖM, B., JANSSON, M. e FORSBERG, C. Phosphorus release from lake sediments. *Arch. Hydrobiol*, v.18, p.5-59, 1982.
- BOSTRÖM, B., PERSSON, G., e BROBERG, B. Bioavailability of different phosphorus forms in freshwater systems. *Hydrobiologia*, v.170, p.133–155, 1988.
- CARPENTER, S.R., Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication. *Proc. Natl. Acad. Sci*, v.105, n.32, p.11039-11040, 2008.
- CHO, Y.M., WERNER, D., CHOI, Y.J. e LUTHY, R.G. Long-term monitoring and modeling of the mass transfer of polychlorinated biphenyls in sediment following pilot-scale in-situ amendment with activated carbon. *J. Contam. Hydro*, v.129, n.130, p.25–37, 2012.
- CONLEY, D.J., PAERL, H.W., HOWARTH, R.W., BOESCH, D.F., SEITZINGER, S.P., HAVENS, K.E., LANCELOT, C. e LIKENS, G.E. Controlling eutrophication by reducing both nitrogen and phosphorus. *Science*, v. 323, p.1014-1015, 2009.
- COOKE, G. D., E. B. WELCH, S. A. PETERSON, e S. A. NICHOLS. *Restoration and Management of Lakes and Reservoirs*. 3ª Ed. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 613 p. 2005.
- COPETTI, D., FINSTERLE, K., MARZIALI, L., STEFANI, F., TARTARI, G., DOUGLAS, G., REITZEL, K., SPEARS, B.M., WINFIELD, I.J., CROSA, G., D'HAESE, P., YASSERI, S. e LÜRLING, M. Eutrophication management in surface waters using lanthanum modified bentonite: a review. *Water Research*, v.97, p.162-174, 2016.
- CROSA, G., YASSERI, S., NOWAK, K.E., CANZIANI, A., ROELLA, V. e ZACCARA, S. Recovery of Lake Varese: reducing trophic status through internal P load capping. *Fundam. Appl. Limnol*, v.183, n.1, p.49-61, 2013.
- DITHMER, L., LIPTON, A.S., REITZEL, K., WARNER, T.E., LUNDBERG, D. e NIELSEN, U.G. Characterization of phosphate sequestration by a lanthanum modified bentonite clay: a solid-state NMR, EXAFS and PXRD study. *Environmental Science Technology*, v.49, p.4559-4566, 2015.

DOUGLAS, G.B., ADENEY, J.A. e ROBB, M.S. A novel technique for reducing bioavailable phosphorus in water and sediments. In: *Proceedings of the International Association Water Quality Conference on Diffuse Pollution*, p.517-523, 1999.

DOUGLAS, G.B., ROBB, M.S., COAD, D.N. e FORD, P.W. A review of solid phase adsorbents for the removal of phosphorus from natural and wastewaters. In: Valsami-Jones, E. (Ed.), *Phosphorus in Environmental Technology e Removal, Recovery, Applications*. IWA Publishing, p. 291-320 (Chapter 13), 2004.

DUGOPOLSKI, R.A., RYDIN E. e BRETT, M.T. Short-term effects of a buffered alum treatment on Green Lake sediment phosphorus speciation. *Lake Reservoir Managment*, v.24, n.2, p.181-189, 2008.

EEK, E., GODØY, O., AAGAARD, P. e BREEDVELD, G.D. Experimental determination of efficiency of capping materials during consolidation of metal-contaminated dredged material. *Chemosphere*, v.69, n.5, p.719-728, 2007.

EGEMOSE, S., REITZEL, K., ANDERSEN, F.Ø. e FLINDT, M.R. Chemical lake restoration products: sediment stability and phosphorus dynamics. *Environmental Science & Technology*, v.44, p.985-991, 2010.

FERREIRA, T.F. e MARQUES, D.M.L.M. The use of Phoslock® to remove phosphorous and control toxic cyanobacteria. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v.14, p.73-82, 2009.

FIRSCHING, H.F. e BRUNE, S.N. Solubility products of the trivalent rare-earth phosphates. *Journal Chem. Eng.*, v.36, p.93-95. 1991.

FIRSCHING, F.H e KELL, J.C. The solubility of the rare-earth-metal phosphates in sea water. *Journal Chem. Eng.*, v.38, p.132-133, 1993.

GENSEMER, R.W. e PLAYLE, R.C. The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.29, n.4, p.315-450, 1999.

GHOSH, U., LUTHY, R.G., CORNELISSEN, G., WERNER, D. e MENZIE, C.A. In-situ sorbent amendments: a new direction in contaminated sediment management. *Environmental Science Technology*, v.45, p.1163-1168, 2011.

GIBBS, M., HICKEY, C. e ÖZKUNDAKCI, D. Sustainability assessment and comparison of efficacy of four P-inactivation agents for managing internal phosphorus loads in lakes: sediment incubations. *Hydrobiologia*, v.658, p.253-275, 2011.

GRANLUND, K., RÄIKE, A., EKHOLM, P., RANKINEN, K. e REKOLAINEN, S. Assessment of water protection targets for agricultural nutrient loading in Finland. *Journal of Hydrology*, v.304, p.251-260, 2005.

HAGHSERESHT, F., WANG, S. e DO, D.D. A novel lanthanum modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters. *Applied Clay Science*, v.46, n.4, p.369-375, 2009.

HICKEY, C.W. e GIBBS, M.M. Lake sediment phosphorus release management-decision support and risk assessment framework. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, v.43, p.819-856, 2009.

HUANG, L.D., FU, L.L., JIN, C.W., GIELEN, G., LIN, X.Y., WANG, H.L. e ZHANG, Y.S. Effect of temperature on phosphorus sorption to sediments from shallow eutrophic lakes. *Ecological Engineering*, v.37, p.1515-1522, 2011.

HUPFER, M. e HILT, S. Lake restoration. In: JØRGENSEN, S.E. e FATH, B. (Eds.), *Ecological Engineering*. Elsevier, Oxford, p. 2080-2093, 2008.

- HUSER, B.J. e RYDIN, E. Phosphorus inactivation by aluminum in Lakes Gårdsjön and Härsvatten sediment during the industrial acidification period in Sweden. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, v.62, n.8, p.1702-1709, 2005.
- HUSER, B.J., EGEMOSE, S., HARPER, H. HUPFER, M., JENSEN, H., PILGRIM, K.M., REITZEL, K. RYDIN, E. e FUTTER, M. Longevity and effectiveness of aluminum addition to reduce sediment phosphorus release and restore lake water quality. *Water Research*, v.97, p.122-132, 2016.
- JIANG, X., JIN, X.C., YAO, Y., LI, L.H. e WU, F.C. Effects of biological activity, light, temperature and oxygen on phosphorus release processes at the sediment and water interface of Taihu Lake. *China Water Research*, v.42, p.2251-2259, 2008.
- JIN, X.C., XU, Q.J. e HUANG, C.Z. Current status and future tendency of lake eutrophication in China. *Science in China Series C-Life Sciences*, v.48, p.948-954, 2005.
- KATSAOUNOS, C.Z., GIOKAS, D.L., LEONARDOS, I.D. e KARAYANNIS, M.I. Speciation of phosphorus fractionation in river sediments by explanatory data analysis. *Water Research*, v.41, n.2, p.406-418, 2007.
- KENNEDY, R.H. e COOKE, G.D. Control of Lake phosphorus with aluminum sulfate-dose determination and application techniques. *Water Resour. Bull.*, v.18, n.3, p.389-395, 1982.
- LANDMAN, M., BRIJS, J., GLOVER, C. e LING, N. Lake Okareka and Tikitapu fish health monitoring. *Scion report. Scion*, New Zealand, 2007.
- LIN, J., ZHAN, Y. e ZHU, Z. Evaluation of sediment capping with active barrier systems (ABS) using calcite/zeolite mixtures to simultaneously manage phosphorus and ammonium release. *Sci. Total Environ*, v.409, p.638-646, 2011.
- LÜRLING, M. e TOLMAN, Y. Effects of lanthanum and lanthanum-modified clay on growth, survival and reproduction of *Daphnia magna*. *Water Research*, v.44, n.1, p.309-319, 2010.
- LÜRLING, M. e FAASSEN, E.J. Controlling toxic cyanobacteria: effects of dredging and phosphorus-binding clay on cyanobacteria and microcystins. *Water Research*, v.46, n.5, p.447-1459, 2012.
- LÜRLING, M. e VAN OOSTERHOUT, F. Controlling eutrophication by combined bloom precipitation and sediment phosphorus inactivation. *Water research*, v.47, n.17, p. 6527-6537, 2013.
- LÜRLING, M., WAAJEN, G. e VAN OOSTERHOUT, F. Humic substances interfere with phosphate removal by lanthanum modified clay in controlling eutrophication. *Water Research*, n.54, p.78-88, 2014.
- LÜRLING, M., MACKAY, E., REITZEL, K., e SPEARS, B.M. Editorial - A critical perspective on geo-engineering for eutrophication management in lakes. *Water Research*, v. 97, n.15, p.1-10, 2016.
- MAGALHÃES, L., NOYMA, N.P, FURTADO, L.L., MUCCI, M., OOSTERHOUT, F.V., HUSZAR, V.L.M., MARINHO, M.M. e LÜRLING, M. Efficacy of Coagulants and Ballast Compounds in Removal of Cyanobacteria (Microcystis) from Water of the Tropical Lagoon Jacarepaguá (Rio de Janeiro, Brazil). *Estuaries and Coasts*, v.40, n.1, p.121-133, 2016.
- MARTIN, M.L.H. e HICKEY, C.W. Determination of HSNO ecotoxic thresholds for granular Phoslock (Eureka 1 Formulation) phase 1: acute aoxicity. NIWA Report Number HAM2004-137. NIWA, New Zealand, 2004.

- MEIS, S., SPEARS, B.M., MABERLY, S.C., O'MALLEY, M.B. e PERKINS, R.G. Sediment amendment with Phoslock® in Clatto Reservoir (Dundee, UK): Investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractionation. *Journal of Environmental Management*, v.93, p.185-193, 2012.
- MEIS S., SPEARS B.M., MABERLY S.C. e PERKINS, R.G. Assessing the mode of action of Phoslock in the control of phosphorus release from the bed sediments in a shallow lake (Loch Flemington, UK). *Water Research*, v.47, n.13, p.4460-4473, 2013.
- MOSS B., JEPPESEN, E., SØNDERGAARD, M., LAURIDSEN, T.L. e LIU, Z. Nitrogen, macrophytes, shallow lakes and nutrient limitation: resolution of a current controversy? *Hydrobiologia*, v.710, n.1, p.3-21, 2013.
- MURPHY, J. E RILEY, J. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, v.27, p.31-36, 1962.
- NOGARO, G., MERMILLOD-BLONDIN, F. e FRANÇOIS-CARCAILLET, F. Invertebrate bioturbation can reduce the clogging of sediment: an experimental study using filtration sediment columns. *Freshwater Biology*, v.51, p.1458-1473, 2006.
- NOYMA, N.P., de MAGALHÃES, L., FURTADO, L.L., MUCCI, M., van OOSTERHOUT, F., HUSZAR, V.L., MARINHO, M. M. e LÜRLING, M. Controlling cyanobacterial blooms through effective flocculation and sedimentation with combined use of flocculants and phosphorus adsorbing natural soil and modified clay. *Water Research*, v.97, n.15, p.26-38, 2016.
- OELKERS, E.H. e MONTEL, J.M. Phosphates and nuclear waste storage. *Elements*, v.4, p.113-116, 2008.
- ÖZKUNDAKCI, D., HAMILTON, D.P. e SCHOLE, P. Effect of intensive catchment and in-lake restoration procedures on phosphorus concentrations in a eutrophic lake. *Ecological Engineering*, v.36, p:396-405, 2010.
- PAERL, H. W., XU, H., MCCARTHY, M. J., ZHU, G., QIN, B., LI, Y., e GARDNER, W. S. Controlling harmful cyanobacterial blooms in a hyper-eutrophic lake (Lake Taihu, China): the need for a dual nutrient (N & P) management strategy. *Water Research*, v.45, n.5, p.1973-1983, 2011.
- PALMER-FELGATE, E.J., BOWES, M.J., STRATFORD, C., NEAL, C. e MACKENZIE, S. Phosphorus release from sediments in a treatment wetland: contrast between DET and EPC₀ methodologies. *Ecological Engineering*, v.37, p.826 – 832, 2011.
- PALUDAN, C. e JENSEN, H. Sequential extraction of phosphorus in freshwater wetland and lake sediment: Significance of humic acids. *Wetlands*, v.15, n.4, p.365-373, 1995.
- PAPADAS, I.T., KOSMA, C. e DELIGIANNAKIS, Y., 2009. Ternary [Al₂O₃-electrolyte-Cu] species: EPR spectroscopy and surface complexation modeling. *J. Colloid Interface Sci.*, v.339, p.19-30, 2009.
- PAN, G., DAI, L.C., LI, L., HE, L.C., LI, H., BI, L. e GULATI, R.D. Reducing the recruitment of sedimented algae and nutrient release into the overlying water using modified soil/sand flocculation-capping in eutrophic lakes. *Environ. Sci. Technol.*, v.46, p.5077-5084, 2012.
- PERKINS, R. G. e UNDERWOOD, G.J.C. The potential for phosphorus release across the sediment-water interface in a eutrophic reservoir dosed with ferric sulphate. *Water Research*, v.35, p.1399-1406, 2001.

- PREPAS, E.E., BABIN, J., MURPHY, T.P., CHAMBERS, P.A., SANDLAND, G.J. e GHADOUANI, A. Long-term effects of successive Ca(OH)₂ and CaCO₃ treatments on the water quality of two eutrophic hardwater lakes. *Freshwater Biology*, v.46, p.1089-1103, 2001.
- PSENNER, R., B. BOSTRÖM, M. DINKA, K. PETTERSSON, R. PUCSKO e M. SAGER. fractionation of phosphorus in suspended matter and sediment. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.*, v.30, n.98–110, 1988.
- REITZEL, K., HANSEN, J., ANDERSEN, F.Ø., HANSEN, K.S. e JENSEN, H.S. Lake restoration by dosing aluminum relative to mobile phosphorus in the sediment. *Environmental Science & Technology*, v.39, p.4134-4140, 2005.
- REITZEL, K., ANDERSEN, F.Ø., EGEMOSE, S. e JENSEN, H.S. Phosphate adsorption by lanthanum modified bentonite clay in fresh and brackish water. *Water Research*, v.47, p.2787–2796, 2013.
- ROSS, G., HAGHSERESHT, F. e CLOETE, T.E. The effect of pH and anoxia on the performance of Phoslock[®], a phosphorus binding clay. *Harmful Algae*, v.7, p.545-550, 2008.
- RYDIN, E. e WELCH, E.B. Dosing alum to Wisconsin Lake sediments based on in vitro formation of aluminum bound phosphate. *Lake Reservoir Management*, v.15, n.4, p.324-331, 1999.
- SAS, H. *Lake restoration by reduction of nutrient loading: expectations, experiences, extrapolations*. Academia Verlag Richards, Germany, 1989.
- SCHAANNING, M., BREYHOLTZ, B. e SKEI, J. Experimental results on effects of capping on fluxes of persistent organic pollutants (POPs) from historically contaminated sediments. *Marine Chemistry*, v.102, n.1, p.46–59, 2006.
- SCHINDLER, D.W. Recent advances in the understanding and management of eutrophication. *Limnology and Oceanography*, v.51, p.356–363, 2006.
- SCHINDLER, D.W., HECKY, R.E., FINDLAY, D.L., STANTON, M.P., PARKER, B.R., PATERSON, M.J., BEATY, K.G., LYNNG, M. e KASIAN, S.E.M. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, v.105, n.32, p.11254-11258, 2008.
- SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS HÍDRICOS – SEMARH (2017). Disponível em: <http://www.semarh.rn.gov.br/>. Acesso em 06 de Abril de 2017.
- SMITH, V.H. e SCHINDLER, D.W. Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology & Evolution*, v.24, n.4, p.201-207, 2009.
- SØNDERGAARD, M., JENSEN, J. P., e JEPPESEN, E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia*, v. 506, n.1-3, p.135-145, 2003.
- SØNDERGAARD, M., JEPPESEN, E., LAURIDSEN, T.L., SKOV, C., van NES, E.H. e ROIJACKERS, R. Lake restoration: successes, failures and long-term effects. *Journal Appl. Ecol.* v.44, p.1095–1105, 2007.
- SØNDERGAARD, M., LIBORIUSSEN, L., PEDERSEN, A.R. e JEPPESEN, E. Lake restoration by fish removal: short and long-term effects in 36 Danish lakes. *Ecosystems*, v.11, p.1291–1305, 2008.
- SPEARS, B.M., CARVALHO, L., PERKINS, R.G., KIRIKA, A. e PATERSON, D.M. Long-term variation and regulation of internal phosphorus loading in Loch Leven. *Hydrobiologia*, v.681, p.23–33, 2012.

- SPEARS, B.M., MACKAY, E.B., YASSERI, S., GUNN, I.D.M., WATERS, K.E, ANDREWS, C., COLE, S., DE VILLE, M., KELLY, A., MEIS, S., MOORE, A.L., NÜRNBERG, G.K., VAN OOSTERHOUT, F., PITT, J-A., MADGWICK, G., WOODS, H.J. e LÜRLING, M. Lake responses following lanthanum-modified bentonite (Phoslock®) application: a meta-analysis of water quality and aquatic macrophyte responses across 18 lakes. *Water Research*, v.97, n.15, p.111-121, 2016.
- STATHI, P., LITINA, K., GOURNIS, D., GIANNOPOULOS, T.S. e DELIGIANNAKIS, Y. Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. *J. Colloid Interface Sci.*, v.316, p.298–309, 2007.
- STATSOFT, INC. Programa computacional Statistica 7.0. E.A.U. 2004.
- STEINMAN, A.D. e OGD AHL, M.E. Macroinvertebrate response and internal phosphorus loading in a Michigan Lake after alum treatment. *J. Environ. Qual.*, v.41, n.5, p.1540-1548, 2012.
- VALDERRAMA, J. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. *Marine Chemistry*, v.10, n.2, p.109-122, 1981.
- VAN OOSTERHOUT, F., LÜRLING, M. Effects of the novel ‘flock & lock’ lake restoration technique on *Daphnia* in Lake Rauwbraken (The Netherlands). *Journal of Plankton Research*, v.33, n.2, p.255-263, 2011.
- VAN OOSTERHOUT, F. e LÜRLING, M. The effect of phosphorus binding clay (Phoslock®) in mitigating cyanobacterial nuisance: a laboratory study on the effects on water quality variables and plankton. *Hydrobiologia*, v.710, n.1, p.265-277, 2013.
- VICENTE, D.I., HUANG, P., ANDERSEN, F.Ø. e JENSEN, H.S. Phosphate adsorption by fresh and aged aluminum hydroxide. Consequences for lake restoration. *Environmental Science & Technology*, v.42, p.6650-6655, 2008.
- VREDE, T., BALLANTYNE, A., MILLE-LINDBLOM, C., ALGESTEN, G., GUDASZ, C., LINDAHL, S. e BRUNBERG, A. C. Effects of N:P loading ratios on phytoplankton community composition, primary production and N fixation in a eutrophic lake. *Freshwater Biology*, v.54, p.331-344, 2009.
- WAAJEN, G., VAN OOSTERHOUT, F., DOUGLAS, G., e LÜRLING, M. Management of eutrophication in Lake De Kuil (The Netherlands) using combined flocculant–Lanthanum modified bentonite treatment. *Water Research*, v.97, n.15, p.83-95, 2016.
- WANG, C.H., QI, Y., PEI, Y.S. Laboratory investigation of phosphorus immobilization in lake sediments using water treatment residuals. *Chem. Engineering Journal*, v.209, p.379-385, 2012.
- WANG, C., LIANG, J., PEI, Y. e WENDLING, L.A. A method for determining the treatment dosage of drinking water treatment residuals for effective phosphorus immobilization in sediments. *Ecological Engineering*, v.60, p.421-427, 2013.
- WELCH, E.B. e COOKE, G.D. Effectiveness and longevity of phosphorus inactivation with alum. *Lake Reservoir Management*, v.15, n.1, p.5-27, 1999.
- WELCH, E.B. e KELLY, T.T. Internal phosphorus loading and macrophytes: na alternative hypothesis. *Lake Reservoir Management*, v.6, p.43-48, 1990.
- XU, D., WU, W., DING, S.M., SUN Q. e ZHANG, C.S. A high-resolution dialysis technique for rapid determination of dissolved reactive phosphate and ferrous iron in pore water of sediments. *Science Total Environmental*, v.421-422, p.245-52, 2012.

YAMADA, T.M., SUEITT, A.P.E., BERARDO, D.A.S., BOTTA, C.M.R., FADINI, P.S., NASCIMENTO, M.R.L., FARIA, B.M. e MOZETO, A.A. Calcium nitrate addition to control the internal load of phosphorus from sediments of a tropical eutrophic reservoir: microcosm experiments. *Water Research*, n.46, p.6463–6475, 2012.

YIN, H.B., KONG, M. e FAN, C.X. Batch investigations on P immobilization from wastewaters and sediment using natural calcium rich sepiolite as a reactive material. *Water Research*, v.47, n.4247-4258, 2013.

YIN, H., KONG, M., HAN, M. e FAN, C. Influence of sediment resuspension on the efficacy of geoengineering materials in the control of internal phosphorous loading from shallow eutrophic lakes. *Environmental Pollution*, v.219, p.568-579, 2016.

ZAMPARAS, M., GAVRIIL, G., COUTELIERIS, F.A. e ZACHARIAS, I. A theoretical and experimental study on the P-adsorption capacity of Phoslock. *Applied Surface Science*, v.335, p.147–152, 2015.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O reservatório Gargalheiras é atualmente afetado por dois grandes problemas de qualidade de água que comprometem os usos múltiplos do ecossistema e requerem medidas urgentes de remediação: 1) A elevada carga interna de fósforo lançada na coluna d'água a partir do sedimento, contribuindo para a manutenção de elevados níveis tróficos no ambiente durante a maior parte do ano; 2) A presença de florações de cianobactérias potencialmente tóxicas que representam ameaças a saúde humana e ao equilíbrio ecológico, além de ocasionar perdas econômicas devido a elevação do custo da água a ser tratada para o abastecimento humano e industrial e ao impedimento da realização de diversos usos consuntivos e não-consuntivos do reservatório.

Uma das principais causas desses problemas são os elevados aportes externos de nutrientes que adentram ao reservatório Gargalheiras advindos de atividades de pecuária e agricultura desenvolvidas na bacia de drenagem, além da descarga de efluentes domésticos *in natura* especialmente durante o período chuvoso (MESQUITA, 2009; BEZERRA *et al.*, 2014). Nesse sentido, seriam necessárias medidas racionais e sustentáveis de saneamento básico e de uso e ocupação do solo na bacia de drenagem para eliminação dessas cargas externas de nutrientes e mitigação da eutrofização em um médio a longo prazo. No entanto, os custos associados a implementação dessas medidas e a escassez de políticas de prevenção e controle da poluição por parte dos órgãos de gerenciamento de recursos hídricos do estado podem atrasar as ações de recuperação do ecossistema e contribuir para a manutenção de elevados níveis tróficos no reservatório Gargalheiras por período indeterminado.

Diante dessa problemática, este estudo avaliou em escala piloto a utilização de técnicas de geoengenharia a serem aplicadas diretamente no reservatório Gargalheiras para mitigação e controle das cargas internas de fósforo e das florações de algas que têm contribuído para a deterioração da qualidade da água do reservatório durante um longo período de tempo.

Dentre as técnicas de geoengenharia empregadas nesse estudo, a aplicação da argila bentonita modificada com lantânio (BML) na dose de 100 g BML: 1 g P mostrou-se uma técnica de restauração bastante promissora para o capeamento do sedimento e controle da fertilização interna de fósforo no reservatório Gargalheiras em um curto/médio período de tempo. No entanto, nosso estudo evidenciou que o efeito potencial de fatores como o elevado pH e a presença de substâncias húmicas na água do reservatório Gargalheiras podem afetar

consideravelmente a adsorção e remoção da fração dissolvida de fósforo do manancial pela BML, devendo esses fatores serem levados em consideração na proposição de programas de restauração do reservatório em escala real.

Outros fatores não testados nos nossos experimentos de capeamento do sedimento com a BML devem também ser avaliados para garantir que o desempenho da técnica no controle da fertilização interna não seja afetado consideravelmente em aplicações diretamente no reservatório. Dentre esses fatores destacam-se a ressuspensão da camada de capeamento pela ação do vento ou pela biota e a capacidade da argila em bloquear a liberação do fósforo móvel do sedimento durante períodos de anoxia no hipolímnio do reservatório.

Apesar do capeamento com BML ser eficaz no controle das cargas internas de fósforo, nosso estudo mostrou que a aplicação da técnica em escala real no reservatório Gargalheiras totalizaria um custo estimado em torno de 8.640.000,00 R\$, o que restringiria bastante a escolha desse método pelos órgãos responsáveis pelo gerenciamento dos recursos hídricos no estado do Rio Grande do Norte.

Nosso estudo também mostrou que a aplicação de baixas doses dos flocculantes PAC e Al_2SO_4 promoveu uma rápida resposta na melhoria da qualidade da água do reservatório Gargalheiras, reduzindo em até 90 % as concentrações de clorofila-*a* e em até 70 % as concentrações de fósforo total em relação a água natural do reservatório sem tratamento. Como resultado dessas elevadas taxas de remoção de clorofila-*a* e de fósforo total, o ambiente apresentou níveis tróficos próximos aqueles considerados como mesotróficos em um curto período de tempo (1 hora).

Apesar dos flocculantes utilizados em nossos experimentos serem a base de alumínio, como não foram observados valores de pH abaixo de 6 em nenhum tratamento após aplicação dos flocculantes, pode-se inferir que a técnica não influenciou para que o alumínio solúvel (Al^{3+}) estivesse disponível na coluna d'água em sua forma tóxica, fazendo com que a utilização do método seja seguro para o equilíbrio ecológico da biota do reservatório Gargalheiras.

Outra vantagem da aplicação de baixas doses de flocculantes como técnica de restauração do reservatório Gargalheiras seria a remoção de florações de *Mycrocistis sp.* da coluna d'água sem provocar lise celular e extravasamento do conteúdo das células, evitando o lançamento de

cianotoxinas para o meio aquático e minimizando os riscos da aplicação da técnica para a saúde humana e animal.

Os experimentos indicaram ainda que não houve diferença de performance entre os floculantes PAC e Al_2SO_4 na remoção de biomassa algal e de fósforo total, inferindo que o PAC poderia ser usado como alternativa ao Al_2SO_4 como técnica de restauração, já que a aplicação daquele floculante provoca menor redução de pH da água, menor adição de sulfato, menor alumínio residual e melhor formação de flocos a baixa temperatura em comparação a outros sais de alumínio como o Al_2SO_4 (GEBBIE 2001; DE JULIO *et al.*, 2010).

A aplicação da técnica “*flock & lock*” nos nossos experimentos, utilizando baixas doses dos floculantes Al_2SO_4 e PAC em conjunto com as argilas bentonitas natural e modificada com lantânio, não contribuiu com o aumento da sedimentação da biomassa algal e com a remoção do fósforo da coluna d’água do reservatório Gargalheiras em relação ao que foi observado nos experimentos com aplicação isolada dos floculantes. No entanto, seria aconselhável em projetos de restauração de escala real do reservatório Gargalheiras, a aplicação preferencialmente de baixas doses do floculante PAC em conjunto com a BML na dose recomendada pelo fabricante, já que os experimentos mostraram que essa técnica seria possivelmente a mais adequada para para mitigação das florações de algas e para redução dos efeitos da fertilização interna por fósforo, os quais são considerados os principais problemas responsáveis pela deterioração da qualidade da água do reservatório.

De uma forma geral nosso estudo fornece diretrizes concretas para a escolha das técnicas de geoengenharia apropriadas a serem utilizadas em programas de restauração da qualidade da água do reservatório Gargalheiras, demonstrando suas principais potencialidades de uso e quais possíveis fatores a serem considerados para minimizar os riscos de insucesso da sua aplicação.

Além disso esse é um estudo pioneiro na área de restauração de mananciais eutrofizados da região semiárida brasileira, o que torna o torna de grande relevância para melhoria da qualidade da água não só do reservatório Gargalheiras, mas também de outros mananciais de abastecimento que sofrem com os efeitos da eutrofização nessa região, onde a água é tradicionalmente um fator limitante para o desenvolvimento econômico e social.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSSON, G., BERGGREN, H., CRONBERG, G. e GELIN, C. Effects of planktivorous and benthivorous fish on organisms and water chemistry in eutrophic lakes. *Hydrobiologia*, v. 59, p. 8-15, 1978.
- ANNADOTTER, H., CRONBERG, G., AAGREN, R., LUNDSTEDT, B., NILSSON, P.-Å. e STRÖBECK, S. *The Ecological Bases for Lake and Reservoir Management*. Springer, p. 77-85, 1999.
- ARAÚJO, F. O. Effects of cyanobacteria on drinking water and human health: an epidemiological study in Évora, Portugal. *Assessing and Managing Health Risks from Drinking Water Cotamination: Approaches and Applications* (Proceedings of the Rome Symposium, September, 1994). IAHS Public. n.º. 233, 1995.
- AZEVEDO, S.M.F.O. Toxinas de Cianobactérias: causas para saúde pública. *Medicina on line*, v.1, n.3, p. 1-22, 1998.
- AZEVEDO, S.M.F.O., CARMICHAEL, W.W., JOCHIMSEN, E.M., RINEHART, K.L., LAU, S., SHAW, G.R. e EAGLESHAM, G.K. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru - Brazil. *Toxicology*, v. 181-182, p. 441-446, 2002.
- BARBOSA, J.E.L., ANDRADE, R.S., LINS, R.P. e DINIZ, C.R. Diagnóstico do estado trófico e aspectos limnológicos de sistemas aquáticos da bacia hidrográfica do rio Taperoá, trópico semiárido brasileiro. *Revista de Biologia e Ciências da Terra*, v. suplem, p. 80-89, 2006.
- BARON, J.S., POFF, N.L., ANGERMEIER, P.L., DAHM, C.N., GLIECK, P.H., HAIRSTON, N.G.JR., JACKSON, R.B., JOHNSTON, C.A., RICHTER, B.D. e STEINMAN, A.D. Meeting ecological and societal needs for fresh water. *Ecological Applications*, v.12, p.1247-1260, 2002.
- BENGTSSON, L. E GELIN, C. Artificial aeration and suction dredging methods for controlling water quality. In: FIRST SYMPOSIUM ON EFFECTS OF STORAGE ON WATER QUALITY. *Proc. Symposium on Effects of Storage on Water Quality*. Water Res. Center, Medmenham, England, 1975.
- BERG, U., NEUMANN, T., DONNERT, D., NUESCH, R. e STUBEN, D. Sediment capping in eutrophic lakes - efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorus. *Applied Geochemistry*, v.19, p.1759-1771, 2004.
- BEYRUTH, Z. Periodic disturbances, trophic gradient and phytoplankton characteristics related to Cyanobacterial growth in Guarapiranga Reservoir, São Paulo, Brazil. *Hydrobiologia*, v. 424, p. 51 – 65, 2000.
- BEZERRA, A.F.M., BECKER, V., MATTOS, A. Balanço de Massa de Fósforo Total e o Estado Trófico em Reservatórios do Semiárido Brasileiro. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v.19, n.2, p.67-76, 2014.
- BICUDO, C.E.M., RAMÍREZ, R.J.J., TUCCI, A. e BICUDO, D.C. Dinâmica de populações fitoplanctônicas em ambiente eutrofizado: O Lago das Graças, São Paulo. In: HENRY, R. (ed). *Ecologia de reservatórios: estrutura, função e aspectos*. FAPESP, Botucatu, 1999, p. 451-507
- BOERS, P., DOES, J. van DER., QUAACK M., VLUGT, J. van DER e WALKER, P. Fixation of phosphorus in lake-sediments using iron (III) chloride – experiences, expectations. *Hydrobiologia*, v.233, p.211-212, 1992.

- BOUVY, M., NASCIMENTO, S. M., MOLICA, R. J. R., FERREIRA, A., HUSZAR, V. e AZEVEDO, S.M.F.O.E. Limnological features in Tapacurá reservoir (Northeast Brazil) during a severe drought. *Hydrobiologia*, v.493, p.115-130, 2003.
- BRAGA, G.G., BECKER, V., OLIVEIRA, J.N.P., MENDONÇA Jr., J.R., BEZERRA, A.F.M., TORRES, L.M., GALVÃO, A.M.F. e MATTOS, A. Influence of extended drought on water quality in tropical reservoirs in a semiarid region. *Acta Limnologica Brasiliensia*, v.27, n.1, p.15-23, 2015.
- BRASIL (2011). Portaria MS nº 2.914/2011: Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <http://portalsaude.saude.gov.br/>. Acesso em 10/05/2016.
- CAIRNS, J. *Restoration of Aquatic Ecosystems. Science, Technology, and Public Policy*. National Academy Press, Washington, DC, 552 p., 1992.
- CALIJURI, M.C., DOS SANTOS, A.C.A. e JATI, S. Temporal changes in the phytoplankton community structure in a tropical and eutrophic reservoir (Barra Bonita, S.P. - Brazil). *Journal of Plankton Research*, v.24, p.617 – 634, 2002.
- CARMICHAEL, W.W., AZEVEDO, S.M., MOLICA, R.J.R., JOCHIMSEN, E.M., LAU, S., RINEHART, K.I., SHAW, G.R. e EAGLESHAM, G.K. Human fatalities from cyanobacteria: chemical and biological evidence for cyanotoxins. *Environmental Health Perspectives*, v.109, n.7, p. 663-668, 2001.
- CARPENTER, S.R., Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication. *Proc. Natl. Acad. Sci*, v.105, n.32, p.11039-11040, 2008.
- CHELLAPPA N.T., BORBA J.M. e ROCHA O. Phytoplankton community and physical-chemical characteristics of water in the public reservoir of Cruzeta, RN, Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, v.68, n.3, p.477- 494, 2008.
- CHUMCHAL, M.M., NOWLIN, W.H. e DRENNER, R.W. Biomass-dependent effects of common carp on 26 water quality in shallow ponds. *Hydrobiologia*, v.545, p.271–277, 2005.
- CODD, G.A., MORRISON, L.F. e METCALF, J.S. Cyanobacterial toxins: risk management for health protection. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v.203, n.3, 264-272, 2005.
- CONLEY, D.J., PAERL, H.W., HOWARTH, R.W., BOESCH, D.F., SEITZINGER, S.P., HAVENS, K.E., LANCELOT, C. e LIKENS, G.E. Controlling eutrophication by reducing both nitrogen and phosphorus. *Science*, v. 323, p.1014-1015, 2009.
- COPETTI, D., FINSTERLE, K., MARZIALI, L., STEFANI, F., TARTARI, G., DOUGLAS, G., REITZEL, K., SPEARS, B.M., WINFIELD, I.J., CROSA, G., D'HAESE, P., YASSERI, S., e LÜRLING, M. Eutrophication management in surface waters using lanthanum modified bentonite: a review. *Water Research*, v.97, n.15, p.162-174, 2016.
- COOKE, G. D., E. B. WELCH, S. A. PETERSON, e S. A. NICHOLS. *Restoration and Management of Lakes and Reservoirs*. 3ª Ed. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 613 p. 2005.
- COSTA, I.A.S., CUNHA, S.R.S., PANOSSO, R., ARAÚJO, M.F.F., MELO, J.L.S. e ESKINAZI-SANT'ANNA, E.M. Dinâmica de cianobactérias em reservatórios eutróficos do semi-árido do Rio Grande do Norte. *Oecologia Brasiliensis*, v. 13, n.2, p. 382-401, 2009.
- COSTA, M. R. A., ATTAYDE, J. L., e BECKER, V. Effects of water level reduction on the dynamics of phytoplankton functional groups in tropical semi-arid shallow lakes. *Hydrobiologia*, p.1-15, 2015.

- CROEL, R.C. e KNEITEL, J.M. Ecosystem-level effects of bioturbation by tadpole shrimp *Lepidurus packardii* in temporary pond mesocosms. *Hydrobiologia*, v.665, p.169-181, 2011.
- DANEN-LOUWERSE, H.J., LIJKLEMA, L. e COENRAATS, M. Coprecipitation of phosphate with 589 calcium carbonate in lake Veluwe. *Water Research*, v.29, n.7, p.1781-1785, 1995.
- DANTAS, D. D. F. *Causas e consequências da onivoria de peixes em ecossistemas aquáticos*. Tese (Doutorado em Ecologia) - Centro de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 72 p., Natal, 2015.
- DE HAAS, E.M., KRAAK, M.H.S., KOELMANS, A.A., ADMIRAAL, W. The impact of sediment reworking by opportunistic chironomids on specialised mayflies. *Freshwater Biology*, v.50, p.770-780, 2005.
- DITTMANN, E. e WIEGAND, C. Cyanobacterial toxins – occurrence, biosynthesis and impact on human affairs. *Mol. Nutr. Food Res.*, v.50, p.1-11, 2006.
- DITTRICH, M., GABRIEL, O., RUTZEN, C. e KOSCHEL, R. Lake restoration by hypolimnetic Ca(OH)₂ treatment: Impact on phosphorus sedimentation and release from sediment. *Science of the Total Environment*, v.409, p.1504-1515, 2011.
- DODDS W.K., BOUSKA W.W., EITZMANN J.L., PILGER T.J., PITTS K.L., RILEY A.J., SCHLOESSER J.T. e THORNBRUGH J.D. Eutrophication of U.S. freshwaters: analysis of potential economic damages. *Environmental science and technology*, v.43, n.1, p.12-19, 2009.
- DOUGLAS, G.B., ADENEY, J.A. e ROBB, M. A Novel Technique for Reducing Bioavailable Phosphorus in Water and Sediments. *CSIRO Paper*. 1999.
- DOUGLAS, G.B. US Patent 6350383: Remediation material and remediation process for sediments, 2002.
- DOUGLAS, G.B., ROBB, M.S., COAD, D.N. e FORD, P.W. A review of solid phase adsorbents for the removal of phosphorus from natural and wastewaters. In: VALSAMI-JONES, E. (Ed.), *Phosphorus in Environmental Technology e Removal, Recovery, Applications*. IWA Publishing, p. 291 e 320. 2004.
- DOWNING, J.A. Limnology and oceanography: two estranged twins reuniting by global change. *Inland Waters*, v.4, p.215-232, 2014.
- DRENNER, R. e HAMBRIGHT, K. Biomanipulation of fish assemblages as a lake restoration technique. *Arch. Hydrobiol.*, v.146, p.129–165, 1999.
- ESKINAZI-SANT'ANNA E. M., MENEZES R., COSTA I. S., PANOSSO R. F., ARAÚJO M. F. e ATTAYDE J. L. Composição da Comunidade Zooplânctônica em Reservatórios Eutróficos do Semiárido do Rio Grande do Norte. *Oecologia Brasiliensis*. v.11, n.3, p.410-421, 2007.
- FISCHER, J.R., KROGMAN, R.M. e QUIST, M.C. Influences of native and non-native benthivorous fishes on aquatic ecosystem degradation. *Hydrobiologia*, v.711, n.187–199, 2013.
- GIBBS, M.M., HICKEY, C.W. e ÖZKUNDAKCI, D. Sustainability assessment and comparison of efficacy of four P-inactivation agents for managing internal phosphorus loads in lakes: sediment incubations. *Hydrobiologia*, v.658, p.253-275, 2011.
- GOŁDYN, R., PODSIADŁOWSKI, S., DONDAJEWSKA e R., KOZAK, A. The sustainable restoration of lakes—towards the challenges of the Water Framework Directive. *Ecology Hydrobiology*, v.14, 68–74, 2014.

- GRAHAM, N.J.D, WARDLAW, V.E, PERRY R., JIANG, J.Q. The significance of algae as trihalomethane precursors. *Water Science & Technology*, v.37, n.2, p.83-89, 1998.
- GULATI, R.D. e VAN DONK, E. Lakes in the Netherlands, their origin, eutrophication and restoration: state-of-the-art review. *Hydrobiologia*, v.478, p.73-106, 2002.
- HAGHSERESHT, F., WANG, S. e DO, D. D. A novel lanthanum modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters. *Applied Clay Science*, v.46, p.369–375, 2009.
- HAN, M.Y. e KIM, W., A theoretical consideration of algae removal with clays. *Microchemical Journal*, v.68, n.2, p.157-161, 2001.
- HILT, S., GROSS, E.M., HUPFER, M., MORSCHEID, H., MAHLMANN, J., MELZER, A., POLTZ, J., SANDROCK, S., SCHARF, E.-M., SCHNEIDER, S. e VAN DE WEYER, K. Restoration of submerged vegetation in shallow eutrophic lakes e a guideline and state of the art in Germany. *Limnologia*, v.36, n.3, p.155-171, 2006.
- HUSER, B.J., EGEMOSE, S., HARPER, H., HUPFER, M., JENSEN, H., PILGRIM, K.M., REITZEL, K., RYDIN, E. e FUTTER, M. Longevity and effectiveness of aluminum addition to reduce sediment phosphorus release and restore lake water quality. *Water Research*, v.97, n.15, p.122-132, 2016.
- HUSZAR, V.L.M. e SILVA, L.H., Estrutura da comunidade fitoplanctônica no Brasil: cinco décadas de estudos. *Limnotemas*, v.2, p.1-17, 1999.
- IMMERS, A.K., BAKKER, E.S., VAN DONK, E., Ter HEERDT, G.N.J., GEURTS, J.J.M. e DECLERCK, S.A.J. Fighting internal phosphorus loading: An evaluation of the large scale application of gradual Fe-addition to a shallow peat lake. *Ecological Engineering*, v.83, p.78-89, 2015.
- JEPPESEN, E., KRISTENSEN, P., JENSEN, J.P., SØNDERGAARD, M., MORTENSEN, E. e LAURIDSEN, T. Recovery resilience following reduction in external phosphorus loading of shallow eutrophic Danish lakes: duration, regulating factors and methods for overcoming resilience. In: GIUSSANI, G., VAN LIERE, L e MOSS, B. (eds.) *Ecosystem Research in Freshwater environment recovery*. Memorie dell'Istituto Italiano di Idrobiologia, v.48, 127-148. 1991.
- JEPPESEN, E. e SAMMALKORPI, I. lakes. in: PERROW M, DOVY R (eds) *Restoration practice*. handbook of ecological restoration, vol 2. Cambridge University press., Cambridge, p. 297–324, 2002.
- JEPPESEN, E., SØNDERGAARD, M. e JENSEN J.P., Lake responses to reduced nutrient loading – An analysis of contemporary long-term data from 35 case studies. *Freshwater biology*, v.50, p.1747-1771, 2005.
- JEPPESEN, E., MEERHOFF, M., JACOBSEN, B.A., HANSEN, R.S., SØNDERGAARD, M., JENSEN, J.P., LAURIDSEN, T.L., MAZZEO, N. e BRANCO, C.W.C. Restoration of shallow lakes by nutrient control and biomanipulation-the successful strategy varies with lake size and climate. *Hydrobiologia*, v.581, p.269–285, 2007.
- JEPPESEN, E., SØNDERGAARD, M., LAURIDSEN, T. L., DAVIDSON, T. A., LIU, Z. W., MAZZEO, N., TROCHINE, C., ÖZKAN, K., JENSEN, H. S., TROLLE, D., STARLING, F., LAZZARO, X., JOHANSSON, L. S., BJERRING, R., LIBORIUSSEN, L., LARSEN, S. E., LANDKILDEHUS, F., EGEMOSE, S. e MEERHOFF, M. Biomanipulation as a restoration tool to combat eutrophication: recent advances and future challenges. *Advances in Ecological Research*, v.47, p.411–487, 2012.

JOCHIMSEN, E.M., CARMICHAEL, W.W., AN, J., CARDO, D.A., LYRA, T.M., BARRETO, V., AZEVEDO, S.M.F.O. e JARVIS, W.R. Liver failure and death following exposure to microcrystal toxins at a hemodiálisis center in Brasil. *The New England Journal of Medicine*, v.36, p.373-378, 1998.

JURAJDA, P., ADÁMEK, Z., JANÁČ, M., ROCHE, K., MIKL, L., REDERER, L., ZAPLETAL, T., KOZA, V. e SPACEK, J. Use of multiple fish-removal methods during biomanipulation of a drinking water reservoir – Evaluation of the first four years. *Fisheries Research*, v.173, n.101–108, 2016.

KLEEBERG, A., HERZOG, C. e HUPFER, M. Redox sensitivity of iron in phosphorus binding does not impede lake restoration. *Water Research*, v.47, p.1491-1502, 2013.

KÖPPEN W., GEIGER, R. *Klimate der erde*. Gotha: Verlag Justus Perthes. Wall-map 150 cm x 200 cm. 1928.

LANG, A. P., MEIS, B.S., PROCHAZKOV, A.C.L., CARVALHO, B.L., MACKAY, E.B.D., WOODS, B.H.J., POTTIE, E.J., MILNE, F.I., TAYLOR, A.C., MABERLY, S.C.D, SPEARS, B.B.M. Phytoplankton community responses in a shallow lake following lanthanum-bentonite application. *Water Research*, v.97, n.15, p.55-68, 2016.

LEWANDOWSKI, J., SCHAUSER, I. e HUPFER, M. Long term effects of phosphorus precipitations with alum in hypereutrophic Lake Süsser See (Germany). *Water Research*, v. 37, p.3194–3204, 2003.

LI, H. e PAN, G., Simultaneous removal of harmful algal blooms and microcystins using microorganism and chitosan-modified local soil. *Environ. Sci. Technol.*, v.49, n.10, p.6249-6256, 2015.

LOUGHEED, V. L., CROSBIE, B. e CHOW-FRASER, P. Predictions on the effect of common carp (*Cyprinus carpio*) exclusion on water quality, zooplankton, and submergent macrophytes in a Great Lakes wetland. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, v.55, p.1189–1197, 1998.

LÜRLING, M. e van OOSTERHOUT, F. Case study on the efficacy of a lanthanum-enriched clay (Phoslock) in controlling eutrophication in Lake Het Groene Eiland (The Netherlands). *Hydrobiologia*, v.710, p.253-263, 2013.

LÜRLING, M., MACKAY, E., REITZEL, K., e SPEARS, B.M. Editorial - A critical perspective on geo-engineering for eutrophication management in lakes. *Water Research*, v. 97, n.15, p.1-10, 2016.

MACKAY, E.B. MABERLY, S.C., PAN, G., REITZEL, K., BRUERE, A., CORKER, N., DOUGLAS, G., EGEMOSE, S., HAMILTON, D., HATTON-ELLIS, T., HUSER, B., LI, W., MEIS, S., MOSS, B., LÜRLING, M., PHILLIPS, G., YASSERI, S. e SPEARS, B.M. Geoengineering in lakes: welcome attraction or fatal distraction? *Inland Waters*, v.4, n.4, p.349-356, 2014.

MEIS S., SPEARS B.M., MABERLY S.C. e PERKINS, R.G. Assessing the mode of action of Phoslock in the control of phosphorus release from the bed sediments in a shallow lake (Loch Flemington, UK). *Water Research*, v.47, p.4460-4473, 2013.

MEHNER T., BENNDORF J., KASPRZAK P. e KOSCHEL R. Biomanipulation of lake ecosystems: successful applications and expanding complexity in the underlying science. *Freshwater Biology*, v.47, n.56, p.2453–2465, 2002.

MEHNER, T., DIEKMANN, M., GONSIORCZYK, T., KASPRZAK, P., KOSCHEL, R., KRIENITZ, L., RUMPF, M., SCHULZ, M. e WAUER, G. Rapid recovery from eutrophication

- of a stratified lake by disruption of internal nutrient load. *Ecosystems*, v.11, n.7, p.1142-1156, 2008.
- MESQUITA, T. D. P. N. *Eutrofização e capacidade de carga de fósforo de seis reservatórios a bacia do Rio Seridó, região semi-árida do Estado do RN*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Bioecologia Aquática, 2009.
- MEYSMAN, F.J.R., GALAKTIONOV, O.S, GRIBSHOLT, B. e MIDDELBURG, J. Bioirrigation in permeable sediments: advective pore-water transport induced by burrow ventilation. *Limnology and Oceanography*, v.51, p.142–156, 2006.
- MONDARDO, R.I., SENS, M.L., MELO FILHO, L.C. Pré-tratamento com cloro e ozônio para remoção de cianobactérias. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.11, n.4, p.337-342, 2006.
- MOORE, M. e CHISWELL, B. Environmental Risk Assessment Study (Revision 1). *Report prepared for Phoslock Water Solutions Ltd*. 13p. Oct. 2006.
- MOORE, M. Risk Assessment – Human health risk of elevated lanthanum in drinking water resources. *Report prepared for Phoslock Water Solutions Ltd*. National Research Centre for Environmental Toxicology, 9 p. Sept. 2007.
- MOSS B., JEPPESEN, E., SØNDERGAARD, M., LAURIDSEN, T.L. e LIU, Z. Nitrogen, macrophytes, shallow lakes and nutrient limitation: resolution of a current controversy? *Hydrobiologia*, v.710, n.1, p.3-21, 2013.
- MCQUEEN, D.J. e LEAN, D.R.S. Aeration of anoxic hypolimnetic water: Effects on nitrogen and P concentrations. *Verh. Int. Verein. Limnol.* v.22, p.267-276, 1984.
- NASELLI-FLORES L., BARONE R., CHORUS I. e KURMAYER R. Toxic cyanobacterial blooms in reservoirs under a semiarid Mediterranean climate: the magnification of a problem. *Environmental Toxicology*, v.22, p.399–404, 2007.
- NIEOCZYM, M. e KLOSKOWSKI, J. The role of body size in the impact of common carp *Cyprinus carpio* on water quality, zooplankton, and macrobenthos in ponds. *Int. Rev. Hydrobiol.*, v.98, p.1–10, 2013.
- NOYMA, N.P., de MAGALHÃES, L., FURTADO, L.L., MUCCI, M., van OOSTERHOUT, F., HUSZAR, V.L., MARINHO, M. M. e LÜRLING, M. Controlling cyanobacterial blooms through effective flocculation and sedimentation with combined use of flocculants and phosphorus adsorbing natural soil and modified clay. *Water Research*, v.97, n.15, p.26-38, 2016.
- NÜRNBERG, G.K. Hypolimnetic withdrawal as lake restoration technique. *Journal Environ. Eng.* v.113, p.1006–1016, 1987.
- PADISÀK, J. *Cylindrospermopsis raciborskii* (Woloszynska) Seenayya et Subba Raja, an expanding highly adaptative cyanobacterium: worldwide distribution and review of its ecology. *Arch für Hydrobiology*, v.107, p.563-593, 1997.
- PAN, G., ZHANG, M.M., CHEN, H., ZOU, H. e YAN, H. Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils. I. Equilibrium and kinetic screening on the flocculation of *Microcystis aeruginosa* using commercially available clays and minerals. *Environmental Pollution*, v.141, n.2, p.195-200, 2006a.
- PAN, G., ZOU, H., CHEN, H. e YUAN, X. Removal of harmful cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils III. Factors affecting the removal efficiency and an in situ field

- experiment using chitosan-modified local soils. *Environmental Pollution*, v.141, n.2, p.206-212, 2006b.
- PAN, G., CHEN, J. e ANDERSON, D.M. Modified local sands for the mitigation of harmful algal blooms. *Harmful Algae*, v.10, p.381-387, 2011a.
- PAN, G., YANG, B., WANG, D., CHEN, H., TIAN, B.H., ZHANG, M.L., YUAN, X.Z. e CHEN, J. In-lake algal bloom removal and submerged vegetation restoration using modified local soils. *Ecological Engineering*, v.37, n.2, p.302 e308, 2011b.
- PANOSSO, R.; COSTA, I.A.S.; SOUZA, N. R. de; ATTAYDE, J. L.; CUNHA, S. R. DE S.; GOMES, F. C. F. Cianobactérias e cianotoxinas em reservatórios do estado do Rio Grande do Norte e o potencial controle das florações pela Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*). *Oecologia Brasiliensis*, v.11, n.3, p.433-449, 2007.
- PASTORAK, R.A., GINN, T.C. e LORENZEN., M.W. Evaluation of Aeration/Circulation as a Lake Restoration Technique. *USEPA-600/3-81-014*, 1981.
- PASTORAK, R.A., LORENZEN, M.W. e GINN, T.C. Environmental Aspects of Artificial Aeration and Oxygenation of Reservoirs: A Review of Theory, Techniques, and Experiences. *Technical Rept. No. E-82-3. U.S. Army Corps of Engineers*, 1982.
- PAERL, H.W., HUISMAN, J. Blooms like it hot. *Science*, v.320, n.5872, p.57-58, 2008.
- PERSSON A, e SVENSSON, J.M. Effects of benthivorous fish on biogeochemical processes in lake sediments. *Freshwater Biology*, v.51, p.1298–1309, 2006.
- PETERSON, S.A. Lake restoration by sediment removal. *Water Res. Bull*, v.18, n.3, p. 423-435, 1992.
- PREPAS, E.E., BABIN, J., MURPHY, T.P., CHAMBERS, P.A., SANDLAND, G.J., GHADOUANI, A. e SEREDIAK, M. Long-term effects of successive Ca(OH)₂ and CaCO₃ treatments on the water quality of two eutrophic hardwater lakes. *Freshwater Biology*, v.46, p. 1089-1103, 2001.
- PRETTY, J.N., MASON, C.F., NEDWELL, D.B., HINE, R.E., LEAF, S. e DILS, R. Environmental costs of eutrophication in england and wales. *Environ. Sci. Technol.* v.37, p. 201–208, 2003.
- QIU, D. R., WU, Z. B., LIU, B.Y., DENG, J. Q., FU, G. P. e HE, F. The restoration of aquatic macrophytes for improving water quality in a hypertrophic shallow lake in Hubei Province, China. *Ecological Engineering*, v.18, p.147–156, 2001.
- REDFIELD, A.C. The biological control of chemical factors in the environment. *American scientist*. v.46, n.3, p.205-221, 1958.
- REITZEL, K., HANSEN, J., ANDERSEN, F.Ø., HANSEN, K.S. e JENSEN, H.S. Lake restoration by dosing aluminum relative to mobile phosphorus in the sediment. *Environmental Science & Technology*, v.39, n.11, p.4134-4140, 2005.
- RENAULT, F., SANCEY, B., BADOT, P.M. e CRINI, G. Chitosan for coagulation/flocculation processes an eco-friendly approach. *Eur. Polym. Journal* v.45, n.5, p.1337-1348, 2009.
- RESSOM, R., SOONG, F.S., FITZGERALD J., TURCZYNOWICZ, L., EL SAADI, O., RODER, D., MAYNARD, T. e FALCONER, I. Health effects of toxic cyanobacteria (blue-green algae). *Canberra, Australia: Australian Government Public Service*, 1994.

- RITVO, G., KOCHBA, M. e AVNIMELECH, Y. The effects of common carp bioturbation on fishpond bottom soil. *Aquaculture*, v.242, p.345–356, 2004.
- ROBB, M., GREENOP, B., GOSS, Z., DOUGLAS, G. e ADENEY, J. Application of Phoslock (TM), an innovative phosphorus binding clay, to two Western Australian waterways: preliminary findings. *Hydrobiologia*, v.494, p.237–243, 2003.
- SCHAUS, M. H., e VANNI, M. J. Effects of Gizzard shad on phytoplankton and nutrient dynamics: role of sediment feeding and fish size. *Ecology*, v.81, p.1701–1719, 2000.
- SCHINDLER, D. W. Evolution of Phosphorus Limitation in Lakes. *Science*, v.195, n.4275, p. 260-262, 1977.
- SCHINDLER, D.W. Recent advances in the understanding and management of eutrophication. *Limnology and Oceanography*, v.51, p.356–363, 2006.
- SCHINDLER, D.W., HECKY, R.E., FINDLAY, D.L., STANTON, M.P., PARKER, B.R., PATERSON, M.J., BEATY, K.G., LING, M. e KASIAN, S.E.M. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A*, v.105, n.32, p.11254-11258, 2008.
- SMITH, V.H. e BENNETT, S.J. Nitrogen:phosphorus supply ratios and phytoplankton community structure in lakes. *Arch. Hydrobiol.* v. 146, n.1, p. 37-53, 1999.
- SMITH, V.H., TILMAN, G.D. e NEKOLA, J.C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution*, v.100, n.1-3, p.179-196, 1999.
- SMITH, V.H. e SCHINDLER, D.W. Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology & Evolution*, v.24, n.4, p.201-207, 2009.
- SMOLDERS, A.J.P., LAMERS, L.P.M., LUCASSEN, E.C.H.E.T., van DER VELDE, G. e ROELOFS, J.G.M. Internal eutrophication: How it works and what to do about it - A review. *Chemistry and Ecology*, v.22, n.2, p.93-111, 2006.
- SØNDERGAARD, M., JENSEN, J.P. e JEPPESEN, E., Internal phosphorus loading in shallow Danish lakes. *Hydrobiologia*, v.408-409, p.145-152, 1999.
- SØNDERGAARD, M., JENSEN, J.P. e JEPPESEN, E. Retention and internal loading of phosphorus in shallow, eutrophic lakes. *Science World Journal*, v.1, p.427-442, 2001.
- SØNDERGAARD, M., LIBORIUSSEN, L., PEDERSEN, A.R., JEPPESEN, E. Lake restoration by fish removal: short and long-term effects in 36 Danish lakes. *Ecosystems*, v.11, p.1291–1305, 2008.
- SPEARS, B.M., MABERLY, S.C., PAN, G., MACKAY, E., BRUERE, A., CORKER, N., DOUGLAS, G., EGEMOSE, S., HAMILTON, D., HATTON-ELLIS, T., HUSER, B., LI, W., MEIS, S., MOSS, B., LÜRLING, M., PHILLIPS, G., YASSERI e S., REITZEL, K. 2014. Geo-engineering in lakes: a crisis of confidence? *Environmental Science & Technology*, v.48, p.9977-9979, 2014.
- TEIXEIRA, M. G., COSTA, M.C., CARVALHO, V.L., PEREIRA, M.S. e HAGE, E. Gastroenteritis epidemic in the area of the Itaparica Dam, Bahia, Brazil. *Bulletin of the Pan-American Health Organization*, v.27, n.3, p.244-253, 1993.
- VANNI, M. J. Nutrient cycling by animals in freshwater ecosystems. *Annual Review of Ecology and Systematics*, v.33, p.341–370, 2002.

- VAN OOSTERHOUT, F., LÜRLING, M. Effects of the novel ‘flock & lock’ lake restoration technique on *Daphnia* in Lake Rauwbraken (The Netherlands). *Journal of Plankton Research*, v.33, n.2, p.255-263, 2011.
- VOLTA, P., E. JEPPESEN, B. LEONI, B. CAMPI, P. SALA, L. GARIBALDI, T. LAURIDSEN e WINFIELD, I. J. Recent invasion by a non-native cyprinid (common bream *Abramis brama*) is followed by major changes in the ecological quality of a shallow lake in southern Europe. *Biological Invasions*, v.15, p.2065-2079, 2013.
- VON LIEBIG, J. Die Grundsätze der Agricultur-Chemie mit Rücksicht auf die in England angestellten Untersuchungen. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, Germany, 1855.
- VREDE, T., BALLANTYNE, A., MILLE-LINDBLOM, C., ALGESTEN, G., GUDASZ, C., LINDAHL, S. e BRUNBERG, A. C. Effects of N:P loading ratios on phytoplankton community composition, primary production and N fixation in a eutrophic lake. *Freshwater Biology*, v.54, p.331-344, 2009.
- WAAJEN, G., VAN OOSTERHOUT, F., DOUGLAS, G., e LÜRLING, M. Management of eutrophication in Lake De Kuil (The Netherlands) using combined flocculant–Lanthanum modified bentonite treatment. *Water Research*, v.97, n.15, p.83-95, 2016.
- WAUER, G., GONSIORCZYK, T., HUPFER, M. e KOSCHEL, R. Phosphorus balance of Lake Tiefwareensee during and after restoration by hypolimnetic treatment with aluminum and calcium salts. *Lake and Reservoir Management*, v.25, p.377-388, 2009.
- WEBER, M.J. e BROWN, M.L. Effects of Common Carp on Aquatic Ecosystems 80 Years after “Carp as a Dominant”: Ecological Insights for Fisheries Management. *Rev. Fish. Sci.*, v.17, n.524–537, 2009.
- WELCH, E.B. e COOKE, G.D. Internal phosphorus loading in shallow lakes: importance and control. *Lake Reservoir Management*, v.21, n.2, p.209-217, 2005.
- YÉPRÉMIAN, C., GUGGER, M.F., BRIAND, E., CATHERINE, A., BERGER, C., QUIBLIER, C., e BERNARD, C. Microcystin ecotypes in a perennial *Planktothrix agardhii* bloom. *Water Research*, v.41, n.19, p.4446-4456, 2007.
- ZAMPARAS, M., DROSOS, M., GEORGIU, Y., DELIGIANNAKIS, Y. e ZACHARIAS, I. A novel bentonite-humic acid composite material Bephos™ for removal of phosphate and ammonium from eutrophic waters. *Chemical Engineering Journal*, v.225, p.43-51, 2013.
- ZHANG, Y., GHADOUANI, A., PREPAS, E.E., PINEL-ALLOUL, B., REEDYK, S., CHAMBERS, P.A., ROBARTS, R.D., METHOT, G., RAIK, A. e HOLST, M. Response of plankton communities to whole-lake Ca(OH)₂ and CaCO₃ additions in eutrophic hardwater lakes. *Freshwater Biology*, v.46, p.1105-1119, 2001.
- ZHANG, L., GU, X.Z., FAN, C.X., SHANG, J.G., SHEN, Q.S., WANG, Z.D. e SHEN, J. Impact of different benthic animals on phosphorus dynamics across the sediment-water interface. *J. Environ. Science*, v.22, p.1674–1682, 2010.
- ZHANG, X., TANG, Y., JEPPESEN, E. e LIU, Z. Biomanipulation-induced reduction of sediment phosphorus release in a tropical shallow lake. *Hydrobiologia*, v.794, p.49–57, 2017.
- ZOU, H., PAN, G., CHEN, H. e YUAN, X. Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils II. Effective removal of *Microcystis aeruginosa* using local soils and sediments modified by chitosan. *Environmental Pollution* v.141, n.2, p.201-205, 2006.