

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE FÓSFORO TOTAL PELA ADIÇÃO DE COAGULANTES EM ÁGUAS EUTROFIZADAS DO SEMIÁRIDO

Daniely de Lucena-Silva¹

Hérika Cavalcante¹

Regina Wanessa Geraldo Cavalcanti Lima¹

José Etham de Lucena Barbosa²

Joseline Molozzi³

RESUMO

A adição de coagulantes tem sido indicada como uma das melhores alternativas no controle interno da eutrofização de águas eutrofizadas. A aplicação de floculantes promove a coagulação/floculação do fósforo presente na coluna d'água e, conseqüente, sedimentação, removendo assim o fósforo da coluna d'água. O objetivo do presente estudo foi avaliar e comparar a eficiência dos coagulantes policloreto de alumínio (PAC) e quitosana (QUI) na remoção do fósforo total em águas de dois reservatórios eutróficos do semiárido. A hipótese de que um coagulante químico à base de alumínio, o PAC, pode ser substituído pela quitosana foi testada, por se tratar de um coagulante orgânico, no controle da eutrofização de águas do semiárido. Ensaios em escala de bancada foram realizados utilizando amostras da água dos reservatórios Gavião e Acauã, localizados respectivamente, nos municípios de Fagundes e Itatuba, Paraíba, Brasil. Esses ensaios foram conduzidos em provetas de vidro contendo 200 mL da água do reservatório, sendo coletadas amostras no topo das provetas. A análise de variância um fator (ANOVA um fator) foi realizada para verificar as diferenças significativas entre os tratamentos. Foi observado que o coagulante PAC reduziu eficientemente da coluna d'água o PT, mostrando ser uma boa alternativa no controle da eutrofização, enquanto a quitosana mostrou baixo poder de remoção do parâmetro avaliado.

Palavras-chave: PAC, quitosana, floculação.

INTRODUÇÃO

A adição de coagulantes tem sido indicada como uma das melhores alternativas na recuperação de lagos e reservatórios eutrofizados. Essa técnica consiste na aplicação de floculantes (Flock) e argilas (Lock) para flocular/sedimentar e inativar, respectivamente, o fósforo da coluna d'água. O objetivo do presente estudo foi avaliar a eficiência dos floculantes sulfato de alumínio (SUL), policloreto de alumínio (PAC) e quitosana (QUI), isolados e combinados com argilas betonita natural (BEN) e bentonita modificada com lantânio (BML), na remoção do P em águas eutrofizadas do semiárido brasileiro. A hipótese de que um coagulante químico à base de alumínio, o PAC, pode ser substituído pela quitosana foi testada, por se tratar de um coagulante orgânico, no controle da eutrofização de águas do

¹Doutoranda do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, danyquimicg@gmail.com; herikacavalcante@yahoo.com; reginawanessa@hotmail.com; ²Doutor pelo Curso de Ecologia e Recursos Naturais pela Universidade Federal de São Carlos - UFSC, ethambarbosa@hotmail.com;

³Professora orientadora: Doutora pelo Curso de Ecologia (Conservação e Manejo da Vida Silvestre) pela Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, jmolozzi@gmail.com;

semiárido. Ensaios em escala de bancada foram realizados utilizando amostras da água do reservatório Argemiro Figueiredo, localizado no município de Itatuba, Paraíba, Brasil. Esses ensaios foram conduzidos em provetas de vidro contendo 200 mL da água do reservatório, sendo coletadas amostras no topo e fundo das provetas. A análise de variância um fator (ANOVA um fator) foi realizada para verificar as diferenças significativas entre os tratamentos. Foi observado que os flocculantes SUL e PAC reduziram eficientemente da coluna d'água o PT, enquanto a quitosana mostrou baixo poder de remoção. A BML mostrou ter maior eficiência que a BEN, no entanto, a aplicação dessas argilas combinadas com os flocculantes mostrou não ser estritamente necessária no sucesso da técnica Flock & Lock, uma vez que o SUL e PAC sozinhos mostraram ser suficientes na remoção significativa de fósforo total. Diante das críticas ao uso de coagulantes à base de metais, os compostos não tóxicos e biodegradáveis têm sido os mais indicados, porém alguns trabalhos salientam ainda que a análise preliminar do ecossistema aquático é essencial para melhor estimar os produtos mais adequados, bem como para determinar as melhores dosagens para a remoção do P (DOUGLAS *et al.*, 2016; LÜRLING *et al.*, 2016), que envolve desde teste de desempenho dos materiais utilizados, influência de espécies químicas até condições físicas e químicas do próprio ambiente (LÜRLING *et al.*, 2016). Apesar de a região semiárida apresentar características naturais que favorecem e intensificam os sintomas da eutrofização, o que reduz a qualidade da água de seus corpos hídricos, os estudos acerca de tecnologias e alternativas que buscam reverter esse quadro ainda são escassos, por isso é importante a realização de testes de laboratório com métodos de restauração, a fim de verificar a possibilidade aplicação em escala real.

METODOLOGIA

Área de Estudo e Procedimentos de Campo

Ensaios em escala de bancada foram realizados utilizando amostras da água dos reservatórios Gavião (7°20'40" S, 35°47'20" W) e Acauã (7°27,5'3" S, 35°35'52,6" W), localizados nos municípios de Fagundes e Itatuba, respectivamente, ambos situados no estado da Paraíba, Brasil. Os reservatórios fazem parte da bacia hidrográfica do rio Paraíba e possuem capacidade de acumulação de 1.450.840 m³ e 253.000.000 m³, encontrando-se atualmente, com um pouco mais de 5% (5,89 e 5,69%) de suas capacidades totais, respectivamente (AESAs, 2018).

As coletas nos reservatórios Gavião e Acauã foram realizadas nos dias 27 de fevereiro de 2018 e 15 de maio de 2018, respectivamente, em locais próximos aos seus respectivos barramentos, na região limnética a 0,5 cm de profundidade. As amostras de água foram coletadas com auxílio de baldes, armazenadas em bombonas previamente descontaminadas com HCl a 10% e transportadas imediatamente ao laboratório, sob temperatura ambiente e sem exposição à luz, para serem utilizadas no experimento.

Coagulantes

Previamente aos ensaios, o coagulante PAC foi padronizado para a concentração de 1000 mg Al L⁻¹ e a QUI para 1000 mg L⁻¹, sendo acondicionados em recipientes de vidro âmbar em temperatura ambiente. O policloreto de alumínio (Al_n(OH)_mCl_{n-m}, ρ = 1,36 kg.L⁻¹) foi obtido na Assunção Distribuidora Ltda. (Pernambuco, Brasil) e a quitosana foi cedida pela Polymar (Ceará, Brasil). Para o preparo da solução, a QUI foi acidificada com uma solução de ácido clorídrico a 1% (Noyma *et al.*, 2016).

Ensaio de floculação e sedimentação

O PAC foi aplicado nas dosagens de 0, 2, 4, 8, 16 e 32 mg Al L⁻¹ e a QUI nas dosagens de 0, 2, 4, 8, 16 e 32 mg L⁻¹. A faixa de dosagens foi determinada de acordo com Noyma *et al.* (2016). Imediatamente após a aplicação dos coagulantes, o conteúdo das provetas foi homogeneizado com o auxílio de um bastão de vidro e mantido em repouso por 1 hora. Posteriormente, foram tomadas amostras de 50 ml de água das partes superior (topo) das provetas para a realização das análises do fósforo total (PT). Visto que coagulantes à base de Al tendem a promover redução nos valores do pH, essa variável foi mensurada e utilizada como critério na escolha da melhor dosagem, sendo estabelecido como faixa segura pH ≥ 7 para garantir a qualidade ecológica do ecossistema aquático.

Processamento das amostras e análises laboratoriais

O pH mensurado nos ensaios foi determinado em pHmetro de bancada (modelo MPA-210 da Poli Control). A concentração de fósforo total foi determinada de acordo com a metodologia descrita no Standard Methods Apha (APHA, 2012). A clorofila-*a* inicial da água utilizada foi extraída com etanol 96%, seguindo o método de Jespersen e Christoffersen (1987) e determinada pelo método espectrofotométrico de Wintermans (1965). As concentrações de PT e clorofila-*a* foram utilizados para determinar o nível trófico do

reservatório, seguindo as especificações para ecossistemas aquáticos de zonas semiáridas sugeridas por Thornton e Rast (1993).

Análises estatísticas

A análise de variância um fator (ANOVA *one-way*) foi realizada para verificar as diferenças significativas nas concentrações de PT e pH entre os tratamentos testados nos ensaios, seguido do teste de comparações múltiplas de Tukey. A normalidade dos dados e a homogeneidade das variâncias foram avaliadas através dos testes Shapiro-Wilk e Bartlett, respectivamente. As análises estatísticas foram realizadas considerando nível de significância de 5% e utilizando o programa R Software para Windows (R Core Team, 2018).

DESENVOLVIMENTO

A eutrofização artificial é considerada o maior problema, e portanto, o maior desafio enfrentado pela limnologia na atualidade (DOWNING, 2014). Tal fenômeno consiste em um processo natural de enriquecimento do corpo aquático por nutrientes, principalmente nitrogênio (N) e fósforo (P), mas que tem sido induzido de modo acelerado pelas atividades antrópicas, causando redução na transparência da água, depleção do oxigênio dissolvido e favorecendo o crescimento de cianobactérias potencialmente tóxicas, as quais representam uma ameaça grave a saúde humana e a biota aquática (ARAÚJO *et al.*, 2018).

O N e P são os principais nutrientes responsáveis pela eutrofização, porém os esforços na recuperação de sistemas de água doce têm como foco o controle apenas do P, por ser reconhecidamente o principal elemento regulador da produção primária, como também, por sua biodisponibilidade em excesso (SCHINDLER *et al.* 2016). Além disso, o P se torna mais controlável em relação aos outros nutrientes, por não ter uma fase gasosa biodisponível (ZAMPARAS; ZACHARIAS, 2014).

Apesar da importância das fontes externas de P nos corpos d'água, como as provenientes das atividades antrópicas nas bacias hidrográficas, o aporte interno pode contribuir significativamente no balanço total de P e retardar a recuperação dos ambientes, mesmo após a redução da carga externa (LÜRLING; VAN OOSTERHOUT, 2013; ARAÚJO *et al.*, 2016). O aporte interno se origina dos processos de excreção e de decomposição da matéria orgânica, do revolvimento do sedimento pela ação dos ventos ou pelo processo de bioturbação, os quais funcionam como fontes contínuas de P para a coluna d'água (LUCENA-SILVA *et al.*, 2019).

Nos reservatórios do semiárido, o processo de eutrofização é intensificado devido às características intrínsecas da região como elevadas temperaturas, índices irregulares de pluviosidade e o prolongado tempo de detenção hidráulica dos mananciais que favorecem elevados teores de nutrientes (BARBOSA *et al.*, 2012). Desse modo, é imprescindível nos reservatórios desta região reduzir os aportes externo e interno de P para mitigar os efeitos negativos e os riscos ecológicos associados à eutrofização (YIN; KONG, 2015; HUSER *et al.*, 2016).

Há muitas restrições associadas às técnicas existentes para o controle do excesso de nutrientes relativas às suas aplicações. A adoção destes métodos pode ser uma alternativa viável, porém, pode apresentar diversas desvantagens em relação ao tempo de implementação ou ao elevado custo e, ainda, quanto ao tempo de resposta, que geralmente, é longo (LÜRLING; VON OOSTERHOUT, 2013). Os métodos químicos envolvem a melhoria ou o aumento da capacidade do sistema em reter o fósforo e a redução da carga interna desse nutriente no reservatório. Pode-se alcançar esse objetivo através da precipitação de fósforo presente na coluna de água do lago e inativação do mesmo no sedimento ou indiretamente através dos processos envolvidos na retenção do fósforo no sedimento (COOKE *et al.*, 1993).

Os sais de alumínio são muito comuns no tratamento da água para clarificação, como também, têm sido utilizados em larga escala no controle interno de P em ecossistemas aquáticos como agentes de floculação (ZAMPARAS; ZACHARIAS, 2014). A aplicação do coagulante estimula a agregação da biomassa algal e a formação de flocos, promovendo a sedimentação destes flocos formados, e como consequência, redução da concentração de nutrientes disponíveis na coluna d'água (LÜRLING; VAN OOSTERHOUT, 2013).

Entre os coagulantes mais utilizados para tal finalidade estão os sais à base de alumínio, como o policloreto de alumínio, coagulante inorgânico pré-polimerizado obtido da hidrólise parcial do cloreto de alumínio ($AlCl_3$) em um reator específico, foi desenvolvido como uma alternativa para solucionar os efeitos indesejáveis relacionados ao sulfato de alumínio. O PAC apresenta fortes propriedades de floculação, alta capacidade de adsorção de P e remoção da água, eficácia em ampla faixa de pH, menor produção de lodo e menor custo, porém estudos mostram que apesar dessa alta eficiência na remoção de P, quando adicionados à água promovem a redução do pH e, conseqüente, efeito negativo sobre a biota, e outra preocupação está associada à toxicidade com relação à aplicação ou ao relançamento de alumínio no ecossistema aquático (REITZEL *et al.* 2013; DOUGLAS *et al.*, 2016).

O uso de floculantes à base de Al pode receber diversas críticas devido à ecotoxicidade referente à produção de Al residual proveniente da bioacumulação quando

exposto continuamente aos sais desse elemento (HUSER *et al.*, 2011; HUSER *et al.*, 2016). Devido a isso, a utilização de polímeros naturais como a quitosana vem em ascendente crescimento (ZOU *et al.*, 2006; LI; PAN, 2015), pois além de apresentarem propriedades que representam menor risco à saúde humana e ambiental, pois são biodegradáveis e não-tóxicos, ainda, proporcionam boas propriedades de coagulação/floculação (RENAULT *et al.*, 2009). A quitosana é a forma desacetilada da quitina, parte integrante do exoesqueleto dos artrópodes, e comercialmente obtida a partir da quitina do camarão e do caranguejo, amplamente utilizada no tratamento de água e efluentes domésticos (RIAÑO *et al.* 2012). Esse biopolímero tem sido relatado como um eficiente floculante, isolado ou combinado com argilas/solos, na precipitação, remoção e controle de florações de cianobactérias da coluna d'água (ZOU *et al.*, 2006).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características físicas, químicas e densidade total de cianobactérias das águas dos reservatórios Gavião e Acauã

Os reservatórios Gavião e Acauã mostraram águas com características físicas e químicas similares, com pH alcalino e elevadas concentrações de fósforo total e clorofila-a (Tabela 1), sendo ambos classificados como eutróficos.

Tabela 1 – pH, Fósforo total e clorofila-a no reservatório Gavião e no reservatório Acauã no dia do início do experimento.

Variáveis	Reservatório Gavião	Reservatório Acauã
Variáveis abióticas e clorofila-a		
pH	8,4 ± 0,3	8,4 ± 0,2
Fósforo Total ($\mu\text{g L}^{-1}$)	337,8 ± 15,8	862,8 ± 19,3
Clorofila-a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	160,8 ± 3,9	133,0 ± 4,9

Experimento: aplicação dos coagulantes

O experimento realizado no presente estudo mostrou que a adição do PAC removeu significativamente o PT da coluna d'água, enquanto a QUI apresentou baixa eficiência de remoção, mostrando que pode não ser uma alternativa viável no controle da eutrofização de reservatórios do semiárido.

No reservatório Gavião (Fig. 3A e 3B), na série de aplicações do PAC foi observada uma redução significativa na concentração de PT, sendo considerada a maior dosagem (32 mg Al L⁻¹) a que mais removeu o nutriente da coluna d'água, e associada a essa redução foi

observada também uma acentuada diminuição do pH, chegando a atingir o valor de $7,1 \pm 0,1$. Nos tratamentos com a aplicação da QUI, não houve diferença significativa para nenhuma variável entre os tratamentos.

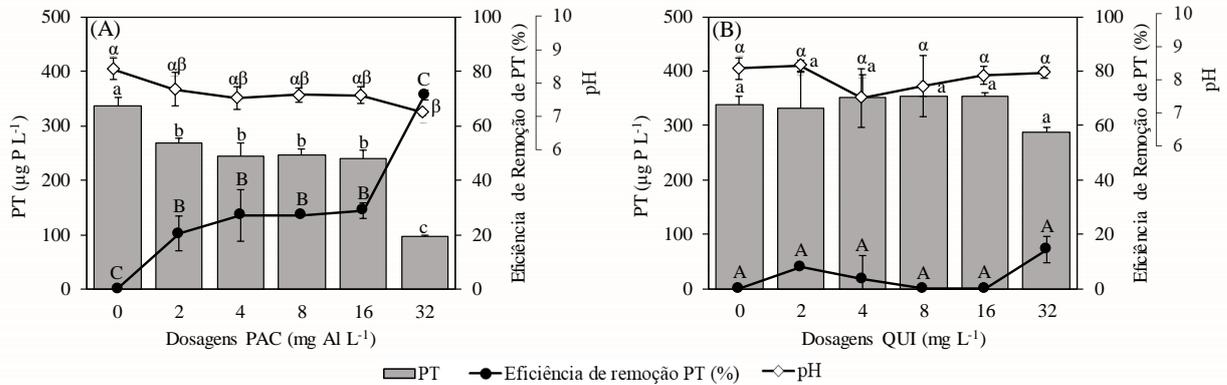


Figura 1 – Fósforo Total (PT), Eficiência de remoção de PT e pH no topo, nas diferentes dosagens dos coagulantes Policloreto de alumínio/PAC (A) e Quitosana/QUI (B) no Reservatório Gavião. Colunas e linhas com a mesma letra não diferem significativamente ($p < 0.05$).

No reservatório Acauã, nos tratamentos com a adição do PAC foi observada redução significativa na concentração de PT da coluna d'água e diminuição acentuada do pH com o aumento gradativo das dosagens utilizadas (Fig. 4A). A dosagem de 16 mg Al L^{-1} apresentou uma eficiência de remoção máxima de PT de $90,4 \pm 0,2$. Na série de aplicações da QUI (Fig. 4B) foi observada diferença significativa nos valores de pH, porém não houve redução tão acentuada quanto nos tratamentos com aplicação do PAC, no qual foi observada variação de $8,4 \pm 0,2$ até $6,8 \pm 0,3$, tornando o pH da água próximo da neutralidade. As dosagens 2 e 16 mg L^{-1} foram as que apresentaram maior redução das concentrações de PT.

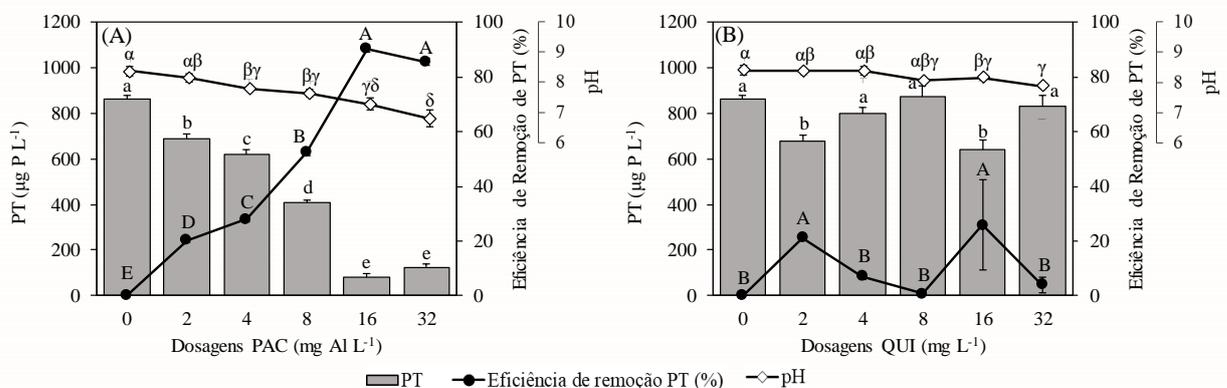


Figura 2 – Fósforo Total (PT), Eficiência de remoção de PT e pH no topo, nas diferentes dosagens dos coagulantes Policloreto de alumínio/PAC (A) e Quitosana/QUI (B) no Reservatório Acauã. Colunas e linhas com a mesma letra não diferem significativamente ($p < 0.05$).

O decréscimo acentuado do pH da água nos tratamentos com a adição do PAC observado nas águas de ambos os reservatórios estudados, deve-se à sua dissociação quando adicionado à água, promovendo uma série de reações de hidrólise liberando íons H^+ na coluna d'água (WANG *et al.*, 2017). O processo de coagulação com polímeros catiônicos, como a QUI por se tratar de um composto orgânico não apresenta variações acentuadas de pH .

A alta eficiência de remoção de PT da coluna d'água apresentada pelos tratamentos com o PAC deve-se às reações do Al com os íons fosfatos (PO_4^{3-}) formando precipitados de fosfato de alumínio ($AlPO_4$) através do processo de coagulação/floculação, como também, pela adsorção de fosfatos pelos polímeros de hidróxido de alumínio [$Al(OH)_3$] e flocos formados, proporcionando a sedimentação do PT (REITZEL *et al.*, 2006).

As fortes propriedades de floculação, alta capacidade de adsorção de P e remoção da água vêm sendo reportadas em diversos estudos, dentre estes, Araújo; Becker; Attayde, (2016) conduziram um estudo, em escala de mesocosmos, em um reservatório do Rio Grande do Norte, Brasil, o qual mostrou que as técnicas, adição do PAC com a adição/remoção dos peixes bentônicos, diminuíram significativamente as concentrações de PT, clorofila-a e aumentaram a transparência da água. No estudo de Lucena-Silva *et al.*, (2019), além dos parâmetros já citados, o PAC promoveu redução também na densidade de cianobactérias potencialmente tóxicas, como a *Cylindrospermopsis raciborskii* da coluna d'água.

O pH alcalino observado em ambos os reservatórios pode ter influenciado no desempenho da QUI. Neste estudo, a QUI não foi capaz de remover eficientemente o PT da água, mesmo em altas doses. No estudo de Lucena-Silva *et al.*, (2019), o alto pH observado no reservatório Argemiro de Figueiredo (8 ± 0) foi apontado como o fator que tornou a QUI um floculante não apropriado, pois ela não foi capaz de formar flocos, mesmo nas altas doses ($> 16 \text{ mg L}^{-1}$), e não sedimentou eficazmente PT, clorofila-a e cianobactérias. No lago do Museu Mariano Procópio (Minas Gerais, Brasil), a QUI combinada com argilas foi eficaz na remoção de florações dominadas por *Cylindrospermopsis* em pH baixo, entretanto em pH 8 não foi observada floculação e sedimentação eficazes (MIRANDA *et al.*, 2017).

Além de sua estrutura de cadeia longa, a quitosana possui abundantes grupos amino livres ao longo de seu esqueleto de cadeia polimérica, que seriam protonados em meio ácido (YANG *et al.*, 2016), característica que não foi observada nos reservatórios estudados. A protonação é um processo que permite a interação da quitosana com as cargas superficiais negativas encontradas na maioria dos poluentes, através dos efeitos da neutralização de carga (RENAULT *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2016), como os reservatórios apresentaram águas com pH alcalino, a quitosana não alcançou a protonação dos grupos amino, dificultando sua

ligação com fósforo e cianobactérias (LÜRLING *et al.*, 2017). Além disso, a quitosana também apresenta baixa solubilidade em soluções aquosas neutras ou alcalinas (YANG *et al.*, 2016).

Grande parte do fósforo encontrado nos ambientes com florações de cianobactérias estão na forma particulada, presente na biomassa desses organismos (NOYMA *et al.*, 2016). As cianobactérias são reconhecidas por apresentarem importantes adaptações morfológicas e fisiológicas que as permitem regular a flutuabilidade na coluna d'água, tais como a presença de vesículas de gás (aerótopos) e bainha mucilaginosa (REYNOLDS *et al.*, 1987). Essas características podem tornar o uso dos floculantes inviável, uma vez que evitam a sedimentação da célula, e conseqüente, remoção da coluna d'água.

O estudo de Lucena-Silva *et al.*, (2019) mostrou que espécies de pequeno tamanho como *Aphanocapsa delicatissima* foram mais facilmente removidas da coluna d'água independente do tratamento, enquanto as cianobactérias filamentosas, como as espécies *C. raciborskii* e *P. agardhii*, apresentaram maiores dificuldades, apenas sendo removidas quando havia adição do PAC, sulfato de alumínio e bentonita modificada com lantânio isolados ou combinados.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

- O PAC mostrou ser uma boa alternativa no controle da eutrofização de águas de dois reservatórios do semiárido;
- O PAC apresentou maior eficiência de remoção de fósforo total no reservatório Acauã, o que significa que as concentrações de coagulantes utilizadas nos reservatórios diferem, sendo necessário sempre maiores investigações acerca das características do próprio ecossistema;
- A quitosana não pode ser utilizada como um substituto do PAC porque mostrou baixa eficiência na remoção do fósforo total da coluna d'água nos dois reservatórios estudados.

REFERÊNCIAS

APHA (American Public Health Association). Standard methods for the examination of water and wastewater, 21 Ed. Washington, DC, 1200 p., 2012.

ARAÚJO, F.; BECKER, V.; ATTAYDE, J. L. Shallow lake restoration & water quality management by the combined effects of polyaluminium chloride addition and benthivorous fish removal: a field mesocosm experiment. **Hydrobiologia**, v. 778, n. 1, p. 243-252, 2016.

ARAÚJO, F.; VAN OOSTERHOUT, F.; BECKER, V.; ATTAYDE, J. L.; LÜRLING, M. Effects of polyaluminum chloride and lanthanum-modified bentonite on the growth rates of three *Cylindrospermopsis raciborskii* strains. **PLoS One**, v. 13, n. 4, p. 1-15, 2018.

BARBOSA, J. E. L.; MEDEIROS, E. S. F.; BRASIL, J.; CORDEIRO, R. S.; CRISPIM, M. C. B.; SILVA, G. H. G. Aquatic systems in semi-arid Brazil: limnology and management. **Acta Limnol. Bras.**, v. 24, n. 1, p. 103-118, 2012.

COOKE, G. D.; WELCH, E. B.; MARTIN, A. B.; FULMER, D. G.; HYDE, J. B.; SCHRIEVE, G. D. Effectiveness of Al, Ca, & Fe salts for control of internal phosphorus loading in shallow & deep lakes. **Hydrobiologia**, v. 253, n. 1-3, p. 323-335, 1993.

DOUGLAS, G. B.; HAMILTON, D. P.; ROBB, M. S.; PAN, G.; SPEARS, B. M.; LÜRLING, M. Guiding principles for the development & application of solid-phase phosphorus adsorbents for freshwater ecosystems. **Aquatic Ecology**, v. 50, n. 3, p. 385-405, 2016.

DOWNING, J. A. Limnology and oceanography: two estranged twins reuniting by global change. **Inland Waters**, v. 4, n. 2, p. 215-232, 2014.

HUISMAN, J.; CODD, G.A.; PAERL, H. W.; IBELINGS, B. W.; VERSPAGEN, J. M. H.; VISSER, P. M. Cyanobacterial blooms. **Nat. Rev. Microbiol.**, v. 16, n. 8, p. 471-483, 2018.

HUSER, B.; BREZONIK, P.; NEWMAN, R. Effects of alum treatment on water quality & sediment in the Minneapolis Chain of Lakes, Minnesota, USA. **Lake & Reservoir Management**, v. 27, n. 3, p. 220-228, 2011.

HUSER, B.; FUTTER, M.; LEE, J. T.; PERNIEL, M. In-lake measures for phosphorus control: The most feasible and cost-effective solution for long-term management of water quality in urban lakes. **Water Research**, v. 97, p. 142-152, 2016.

JESPERSEN, A. M.; CHRISTOFFERSEN, K. Measurements of chlorophyll-a from phytoplankton using ethanol as extraction solvent. **Archiv für Hydrobiologie**, v. 109, p. 445-454, 1987.

LI, H.; PAN, G. Simultaneous Removal of Harmful Algal Blooms & Microcystins Using Microorganism- & Chitosan-Modified Local Soil. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 10, p. 6249-6246, 2015.

LUCENA-SILVA, D.; MOLOZZI, J.; SEVERIANO, J. S.; BECKER, V.; BARBOSA, J. E. L. Removal efficiency of phosphorus, cyanobacteria and cyanotoxins by the “flock & sink” mitigation technique in semi-arid eutrophic waters. **Water Research**, v. 159, p. 262-273, 2019.

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

LÜRLING, M.; NOYMA, N. P.; DE MAGALHÃES, L.; MIRANDA, M.; MUCCI, M.; VAN OOSTERHOUT, F.; HUSZAR, V. L. M.; MARINHO, M. M. Critical assessment of chitosan as coagulant to remove cyanobacteria. **Harmful algae**, v. 66, p. 1-12, 2017.

LÜRLING, M.; VAN OOSTERHOUT, F. Controlling eutrophication by combined bloom precipitation and sediment phosphorus inactivation. **Water Research**, v. 47, p. 6527-6537, 2013.

MIRANDA, M.; NOYMA, N. P.; PACHECO, F. S.; DE MAGALHÃES, L.; PINTO, E.; SANTOS, S.; SOARES, M. F. A.; HUSZAR, V. L. M.; LÜRLING, M.; 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.

MUCCI, M.; NOYMA, N. P.; DE MAGALHÃES, L.; MIRANDA, M.; VAN OOSTERHOUT, F.; GUEDES, I. A.; HUSZAR, V. L. M.; MARINHO, M. M.; LÜRLING, M. Chitosan as coagulant on cyanobacteria in lake restoration management may cause rapid cell lysis. **Water Research**, v. 118, p. 121-130, 2017.

NOYMA, N. P.; DE MAGALHÃES, L.; FURTADO, L. L.; MUCCI, M.; VAN OOSTERHOUT, F.; HUSZAR, V. L. M.; MARINHO, M. M.; 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, p. 26-38, 2016.

R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2018. <https://www.R-project>.

REITZEL, K., ANDERSEN, F. Ø., EGEMOSE, S., 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.

REITZEL, K.; AHLGREN, J.; GOGOLL, A.; RYDIN, E. Effects of aluminum treatment on phosphorus, carbon, and nitrogen distribution in lake sediment: A ³¹P NMR study. **Water Research**, v. 40, p. 647-654, 2006.

RENAULT, F.; SANCEY, P. M.; BADOT, G. C. Chitosan for coagulation/flocculation processes e an eco-friendly approach. **Eur. Polym. J.**, v. 45, p. 1337e-1348, 2009.

REYNOLDS, C. S.; OLIVER, R. L.; WALSBY, A. E. Cyanobacterial dominance: the role of buoyancy regulation in dynamic lake environments. **N. Z. J. Mar. Freshw. Res.**, v. 21, n. 3, p. 379-390, 1987.

RIAÑO, B.; MOLINUEVO, B.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M. C. Optimization of chitosan flocculation for microalgal-bacterial biomass harvesting via response surface methodology. **Ecological Engineering**, v. 38, p. 110-113, 2012.

SCHINDLER, D.W., CARPENTER, S. R., CHAPRA, S. C., HECKY, R. E., ORIHHEL, D. M. Reducing phosphorus to curb lake eutrophication is a success. **Environ Science Technol.**, v. 50, n. 17, p. 8923-8929, 2016.

THORNTON, J. A.; RAST, W. A test of hypotheses relating to the comparative limnology and assessment of eutrophication in semi-arid man-made lakes. In: Comparative reservoir limnology and water quality management. Springer, **Dordrecht**, p. 1-24, 1993.

WANG, C.; HE, R.; WU, Y.; LÜRLING, M.; CAI, H.; JIANG, H. L.; LIU, X. Bioavailable phosphorus (P) reduction is less than mobile P immobilization in lake sediment for eutrophication control by inactivating agents. **Water Research**, v. 109, p. 195-205, 2017.

WINTERMANS, J. F. G. A. Spectrophotometric characteristics of chlorophyll and their pheophytins in ethanol. **Biochim. Biophys. Acta**, v. 109, p. 44-45, 1965.

YANG, R.; LI, H.; HUANG, M.; YANG, H.; LI, A. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. **Water Research.**, v. 95, p. 59-89, 2016.

YIN, H.; KONG, M. Reduction of sediment internal P-loading from eutrophic lakes using thermally modified calcium-rich attapulgite-based thin-layer cap. **J. Environ. Manag.**, v. 151, p. 178-185, 2015.

ZAMPARAS, M.; ZACHARIAS, I. Restoration of eutrophic freshwater by managing internal nutrient loads. A review. **Science of the Total Environment**, v. 496, 551-562, 2014.

ZOU, H.; PAN, G.; CHEN, H.; YUAN, X. Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils. II. Effective removal of *Microcystis aeruginosa* using local soils & sediments modified by chitosan. **Environmental Pollution**, v. 141, p. 201-205, 2006.