



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de Rio Claro



Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente

**REMOÇÃO DE FOSFATO EM ESGOTO DOMÉSTICO
UTILIZANDO ARGILAS ATIVADAS E FUNCIONALIZADAS
COM CHUMBO.**

CAMILLA CARBINATTI

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Tomazini da Conceição

Rio Claro (SP)

2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

CAMILLA CARBINATTI

**REMOÇÃO DE FOSFATO EM ESGOTO DOMÉSTICO
UTILIZANDO ARGILAS ATIVADAS E
FUNCIONALIZADAS COM CHUMBO.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Tomazini da Conceição

Rio Claro - SP

2019

C263r Carbinatti, Camilla
Remoção de fosfato em esgoto doméstico utilizando argilas
ativadas e funcionalizadas com chumbo. / Camilla Carbinatti. --
Rio Claro, 2019
64 f.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
(Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Fabiano Tomazini da Conceição

1. Tratamento de efluentes. 2. Remoção de nutrientes. 3.
Argilominerais funcionalizadas. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CAMILLA CARBINATTI

**REMOÇÃO DE FOSFATO EM ESGOTO DOMÉSTICO
UTILIZANDO ARGILAS ATIVADAS E
FUNCIONALIZADAS COM CHUMBO.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Fabiano Tomazini da Conceição
Orientador (UNESP)

Dr. Eder Paulo Spatti Júnior
Autônomo/ Rio Claro (SP)

Dr. Alexandre Martins Fernandes
Autônomo/ Limeira (SP)

Conceito: Aprovada
Rio Claro/SP, 20 de maio de 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar forças todos os dias para seguir em minha caminhada, mesmo nos momentos difíceis.

Agradeço minha família, vocês são minha base, minha razão para lutar todos os dias, vocês me ensinaram o amor incondicional, a humildade e o amor ao próximo.

Ao meu noivo Alexandre agradeço o apoio, compreensão, paciência e amor, seu companheirismo e amizade foram fundamentais nesse processo. Obrigada por ser meu melhor amigo (e amor), por me ouvir, por cuidar de mim, por estar sempre pronto a me ajudar e por dividir comigo cada dor e cada conquista! A vida com você é muito mais completa e feliz.

Obrigada ao meu orientador, Fabiano Tomazini da Conceição, por toda a paciência, pelos ensinamentos, por todo seu positivismo e por confiar em mim quando muitas vezes eu mesma duvidei. Se todos os orientadores fossem um pouquinho do que você demonstrou nesses dois anos tenho certeza que a jornada acadêmica seria muito mais leve e de real aprendizado.

Agradeço aos amigos do DEPLAN- UNESP Campus Rio Claro-SP, pela troca de experiências, por me ajudarem diariamente e por dividirem comigo minhas aflições e conquistas. Agradeço especialmente a amiga Mariana Scicia, por ter me ajudado de infinitas formas, por ter sido companheira, paciente e sempre disposta a fazer de tudo para me ajudar. Você é grande parte de tudo isso e sem você essa jornada teria sido muito mais difícil, obrigada do fundo do meu coração. Agradeço as técnicas, Carol e Suely, por me acompanharem diariamente, por me ensinarem a trabalhar em laboratório, por sempre se mostrarem dispostas a me ajudar e pela amizade no convívio diário.

Agradeço a todos os meus amigos da Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente por dividirem comigo essa caminhada, agradeço a Rô por sempre se mostrar disposta a nos ajudar e nos orientar em todas as situações. Um agradecimento especial a minha amiga Sílvia que me apoiou e me ajudou principalmente naqueles momentos de maior aflição. Você me incentivou, acreditou em mim e me deu forças para continuar, obrigada mesmo por todo o carinho e amizade, sou muito grata por ter tido a oportunidade de uma convivência mais próxima nesses últimos anos. Agradeço as amigas Ruralindas que mesmo na distância

dividiram cada passo dessa fase, tenho muita sorte de poder contar com vocês. Obrigada também as amigas conterrâneas, Kassiana, Maureen e Carla, vocês são muito especiais na minha vida, obrigada por sempre torcerem por mim.

Agradeço a CAPES, pelo financiamento que me permitiu dedicação total a essa pesquisa. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES)- Código de financiamento 001.

“A alegria não chega apenas no encontro do achado, mas faz parte do processo da busca. E ensinar e aprender não pode dar-se fora da procura, fora da boniteza e da alegria”

Paulo Freire

RESUMO

Potencialmente poluente, o fosfato é uma fonte de ameaça para a qualidade dos nossos recursos hídricos. Grande parte do fosfato encontrado nas águas possui origem antrópica e tem como fontes: sabões e detergentes, dejetos humanos, fertilizantes, adubos, resíduos urbanos, esgoto doméstico, entre outras. O excesso de fosfato colabora para a eutrofização de corpos d'água e pode ter como consequência a floração de algas tóxicas, anoxia e diminuição da biodiversidade. Majoritariamente, o esgoto doméstico é o responsável pela descarga de fosfato nos corpos d'água receptores, mostrando assim a importância do tratamento desse tipo de efluente para conservação dos recursos hídricos disponíveis. Considerando os fatores anteriormente citados, o objetivo do presente trabalho foi estudar a eficiência do processo de remoção do fosfato no tratamento de efluentes. Para isso foi empregado o processo físico-químico de precipitação, utilizando como meio argilas funcionalizadas com chumbo e tendo como propósito a precipitação do mineral hidroxiapiromorfita, forma muito estável do fosfato de chumbo ($K_{ps} = 1,58 \times 10^{-77}$). Assim, na primeira etapa deste trabalho foi realizada a ativação das argilas caulinita e montmorilonita a partir do contato entre o material e uma solução aquosa de NaCl em frascos agitados. Na segunda etapa foi feita a funcionalização do material, onde os argilominerais ativados foram funcionalizados com íons Pb^{2+} através do contato com uma solução de nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$). Posteriormente, realizou-se o estudo em escala de bancada da adsorção do fosfato, utilizando como reagente o fosfato monoamônico ($NH_4H_2PO_4$). Nesta etapa, as argilas já funcionalizadas com o Pb foram colocadas em contato com a solução de fosfato, os frascos foram agitados, centrifugados, filtrados e foi efetuada a leitura do sobrenadante, que indicou uma remoção do fosfato de 8,4 mg/L por grama de caulinita utilizada e de 0,87 mg/L quando utilizado 1 grama de montmorilonita. Testes por tempo de contato indicaram que a reação de precipitação ocorre quase que instantaneamente. Foram feitos testes de remoção do fosfato utilizando as argilas em estado natural e uma solução de PO_4^{3-} de concentração de 1,06 mg/L. O resultado foi de 0% de remoção utilizando a caulinita natural e de 86% utilizando a montmorilonita natural, indicando que os processos de ativação e funcionalização foram eficientes apenas para a caulinita. Para finalizar, realizaram-se testes em condições reais utilizando como efluente o esgoto antes da entrada do tratamento e após o tratamento. As concentrações de fosfatos das amostras tiveram índices de 6 mg/L antes do tratamento e 3,8 mg/L após o tratamento. Para as duas amostras a caulinita modificada foi capaz de remover 100% do fosfato presente mostrando que ela é eficiente também em ambientes reais.

Palavras-chaves: Tratamento de efluentes. Remoção de nutrientes. Argilominerais funcionalizadas.

ABSTRACT

High concentrations of phosphate in water contributes to the eutrophication of water bodies and may result in blooming of toxic algae, anoxia and a decrease in biodiversity. The sewage is the major responsible for phosphorus discharge into water bodies receptors, this shows how important is the treatment of this type of effluent for the conservation of available water resources. Considering the facts mentioned above, the objective of this research is to study the efficiency of the phosphate removal process in the treatment of domestic sewage. For this, the physical-chemical process of precipitation was used, using clays functionalized with lead. The use of functionalized clays had as objective the precipitation of the hydroxypyromorphite, a very stable form of lead phosphate ($K_{ps} = 1.58 \times 10^{-77}$). In the first stage of this work the kaolinite and montmorillonite clays were activated. This activation was executed from the contact between clay and a NaCl aqueous solution in shake flasks. In the second stage, the functionalization of the material was performed. For this, the activated clay minerals were functionalized with lead ions (Pb^{2+}) by contact with a solution of lead nitrate ($Pb(NO_3)_2$). Subsequently, the bench scale study of the phosphate adsorption was carried out, using the monoammonium phosphate ($NH_4H_2PO_4$) as reagent. At this stage, the clays, already functionalized with the lead, were placed in contact with the phosphate solution, the flasks were shaken, centrifuged, filtered and the supernatant was read, which indicated a phosphate removal of 8.4 mg / L per gram of kaolinite used and 0.87 mg/L when 1 gram of montmorillonite was used. Contact time tests indicated that the precipitation reaction occurs almost instantaneously. Phosphate removal tests were performed using natural clays in contact with a phosphate solution of 1.06 mg/L. The result was 0% removal using natural kaolinite and 86% using natural montmorillonite. These results indicated that the activation and functionalization processes were efficient only for kaolinite. To conclude, tests were carried out under real conditions, using domestic sewage samples before and after conventional treatment. The phosphate concentrations of these samples were 6 mg/L before treatment and 3.8 mg/L after treatment. For both sample types the modified kaolinite was able to remove 100% of the phosphate present, showing its efficiency also under real conditions.

Keywords: Wastewater treatment. Phosphate removal. Functionalized clays.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Composição do esgoto doméstico. Fonte: BETTIOL E CAMARGO (2000).	6
Figura 2: Ilustração do funcionamento de uma estação convencional de tratamento de esgoto. Fonte: BRK Ambiental. Disponível em < https://guira.com.br/folheteria-brk-ambiental > acesso em fev. 2019.	7
Figura 3: Representação das lâminas, das camadas e dos planos iônicos nos argilominerais.	9
Figura 4: Representação da estrutura das argilas 1:1.	9
Figura 5: Representação da estrutura das argilas 2:1.	10
Figura 6: Esquema comparativo entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura. Fonte: DEDAVID <i>et al.</i> (2007).	13
Figura 7: Esquema dos componentes principais de um espectrofotômetro. Fonte: O autor (2018).	14
Figura 8: Procedimento do ensaio de adsorção do azul de metileno. A figura A mostra o aparato necessário para o ensaio. As figuras B e C mostram o ponto de viragem (auréola azul esverdeada). Fonte: O autor (2018).	22
Figura 9: Amostras em processo de agitação. Fonte: O autor (2017).	23
Figura 10: Centrífuga utilizada nas etapas de laboratório, amostras posicionadas na centrífuga e após o processo de centrifugação (fica evidente a separação entre o líquido e a argila). Fonte: O autor (2018).	24
Figura 11: Equipamento Thermo ICAP – 6000, utilizada para quantificação de Pb nas amostras.	25
Figura 12: Sequência de etapas para análise da remoção de fosfato, na sequência: amostras em agitação, tubos para transferência da amostra, amostras preparadas para centrifugação e amostras após etapa de centrifugação (solução e argilas já separadas). Fonte: O autor (2018).	27
Figura 13: Continuação das etapas para análise da remoção de fosfato, na sequência: filtragem do sobrenadante, tubo contendo sobrenadante e reagente para leitura de PO_4^{3-} , amostra posicionada e prontas para leitura. Fonte: O autor (2018).	28
Figura 14: PHmetro da marca <i>Thermo Scientific</i> , modelo Orion Star A111 utilizado nas análises de pH efetuadas nesse trabalho. Fonte: O autor (2018).	30

Figura 15: Recipientes de vidro utilizados para armazenar as amostras de esgoto colhidas na ETE. Em A estão ilustradas as amostras de saída e em B as de entrada. Fonte: O autor (2018).....	31
Figura 16: A- PHmetro da marca <i>Thermo Scientific</i> , modelo Orion Star A111 utilizado nas análises de pH. B- Multiparâmetros utilizado para leitura da C.E, equipamento da marca YSI, modelo 565 MPS. Fonte: O autor (2019).....	32
Figura 17: A- Para leitura do O.D utilizou-se o equipamento da marca OAKTON, modelo DO 600.	32
Figura 18: Difrátogramas de raios- X para a caulinita natural e modificada (ativada e funcionalizada).	36
Figura 19: Difrátogramas de raios- X para a montmorilonita natural e modificada (ativada e funcionalizada com Pb). Fonte: O autor (2018)	37
Figura 20: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das argilas caulinita (A) e montmorilonita (B). Fonte: O autor (2018).....	38
Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das argilas caulinita (A) e montmorilonita (B). Fonte: O autor (2018).....	38
Figura 22: Imagem e gráficos adquiridos pelo método de energia dispersiva (EDS) no MEV. A amostra é da argila caulinita natural. Fonte: O autor (2018)	39
Figura 23: Imagem e gráficos adquiridos pelo método de energia dispersiva (EDS) no MEV. A amostra é da argila caulinita funcionalizada. Fonte: O autor (2018)	40
Figura 24: Imagem e gráficos adquiridos pelo método de energia dispersiva (EDS) no MEV. A amostra é da argila montmorilonita natural. Fonte: O autor (2018)	41
Figura 25: Imagem e gráficos adquiridos pelo método de energia dispersiva (EDS) no MEV. A amostra é da argila montmorilonita funcionalizada. Fonte: O autor (2018) ..	42
Figura 26: Imagem e gráficos adquiridos pelo método de energia dispersiva (EDS) no MEV. A amostra é da argila caulinita residual após as etapas de remoção do fosfato por precipitação da hidroxipiromorfita. Os gráficos apresentam os picos composicionais de cada ponto. Fonte: O autor (2018).....	49
Figura 27: Amostras de esgoto coletadas no ponto de captação do esgoto, amostras de entrada, e após etapas convencionais de tratamento da E.T.E, amostras de saída. Fonte: O autor (2018)	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações máximas de P para cada classe de qualidade das águas de acordo com a resolução CONAMA 357/2005.....	6
Tabela 2: Contribuição per capita e a concentração do P no esgoto doméstico bruto	7
Tabela 3: CTC e ASE da caulinita e da montmorilonita.	42
Tabela 4: Valores de Pb em mg/g adsorvido pelas argilas.	42
Tabela 5: Valores de PO_4^{3-} após o teste de remoção por precipitação, utilizando a caulinita ativada e funcionalizada.	43
Tabela 6: Valores de PO_4^{3-} após o teste de remoção por precipitação, utilizando a caulinita natural.	44
Tabela 7: Valores de PO_4^{3-} após o teste de remoção por precipitação, utilizando a montmorilonita ativada e funcionalizada.	44
Tabela 8: Valores de PO_4^{3-} após o teste de remoção por precipitação, utilizando a montmorilonita natural.	44
Tabela 9: Valores de PO_4^{3-} de acordo com o tempo de reação entre a caulinita e a solução de fosfato.	45
Tabela 10: Valores de PO_4^{3-} de acordo com o tempo de reação entre a montmorilonita e a solução de fosfato.	45
Tabela 11: Remoção do PO_4^{3-} em diferentes concentrações utilizando 1g de caulinita funcionalizada com Pb.	46
Tabela 12: Valores de pH nas concentrações 2,0 e 5,5 mg/L antes e após o contato com a caulinita funcionalizada com Pb.	47
Tabela 13: Valores obtidos de oxigênio dissolvido, temperatura, pH e condutividade elétrica (C.E) de cada amostra coletada em campo.....	52
Tabela 14: valores de PO_4^{3-} presentes nas amostras reais de esgoto antes (quando feita a coleta) e após o tratamento com caulinita funcionalizada com Pb.	53

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: O gráfico A mostra a curva granulométrica da argila caulinita natural. O Gráfico B mostra a curva granulométrica da caulinita ativada e funcionalizada. Fonte: O autor (2018).	33
Gráfico 2: O gráfico A mostra a curva granulométrica da argila montmorilonita natural. O Gráfico B mostra a curva granulométrica da montmorilonita ativada e funcionalizada. Fonte: O autor (2018).	35
Gráfico 3: Gráfico da variação do pH vs a concentração de PO_4^{3-} . Fonte: O autor (2019)	47
Gráfico 4: Valores de Pb em ppb vs concentração de PO_4^{3-} , utilizando a caulinita funcionalizada no tratamento. Fonte: O autor (2019)	51

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO.....	1
2- OBJETIVO	3
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1- Eutrofização dos corpos d'água.....	4
3.2- Fosfato no esgoto doméstico	5
3.2- Argilas e suas características.....	8
3.2.1- Caulinita.....	9
3.2.2- Montmorilonita	10
3.3- A argila como adsorvente	10
3.4 - Processos de modificação das argilas	11
3.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	12
3.6- Espectrofotometria	13
3.7- Difração de Raios- X (DRX)	14
3.8- Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES)	15
3.9- Formas de remoção do fosfato dos efluentes.....	15
4- MATERIAS E MÉTODOS	19
4.1- Argilas utilizadas	19
4.2- Análise Granulométrica.....	19
4.3 – Caracterização mineralógica.....	19
4.4- Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) através do método do azul de metileno	20
4.5- Área de superfície específica das argilas (SE).....	22
4.6- Ativação das argilas com NaCl.....	22
4.7- Funcionalização das argilas	24
4.8- Quantificação do Pb adsorvido pelas argilas.....	25
4.9- Estudo da remoção do fosfato utilizando as argilas ativadas e funcionalizadas	26
4.9.1- Preparo da solução de fosfato.....	26
4.9.2- Análise da capacidade de remoção do fosfato por precipitação da hidroxipiromorfita	26

4.9.3 - Verificação da eficiência do uso da argila modificada no processo de remoção.....	28
4.9.4- Tempo de equilíbrio	28
4.9.5- Averiguação da capacidade máxima de remoção do fosfato por precipitação da hidroxipiomorfita.	29
4.9.6- Estudo da variação do pH em diferentes concentrações de fosfato e quando ocorre o contato da solução com a caulinita modificada.....	29
4.10- Estudo da remoção do fosfato em condições reais, utilizando como efluente o esgoto doméstico antes e após etapas convencionais de tratamento.	30
5- RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1- Frações granulométricas	33
5.1.1- Caulinita.....	33
5.1.2- Montmorilonita	34
5.2 - Caracterização das argilas	36
5.3- Quantidade de Pb^{2+} adsorvido pelas argilas	42
5.4 - Resultados dos testes de remoção do fosfato utilizando as argilas funcionalizadas.	43
5.4.1- Eficiência das argilas modificadas na remoção do PO_4^{3-}	43
5.4.2- Relação entre o tempo de contato da reação e a remoção de fosfato	45
5.4.3- Potencial máximo da caulinita funcionalizada na remoção do fosfato	46
5.4.4- Influência da concentração de PO_4^{3-} e da caulinita modificada no pH da solução.	47
5.4.5- Resultados do MEV, método de energia dispersiva (EDS), nas argilas residuais após as etapas de remoção do fosfato.....	48
5.5 - Análise da presença de Pb residual nas águas após concluídas as etapas de tratamento com a argilas funcionalizadas	49
5.6- Resultados dos testes de remoção de fosfato em condições naturais utilizando esgoto doméstico antes e após as etapas convencionais de tratamento	51
5.6.1- Caracterização das amostras de esgoto doméstico antes e após etapas convencionais de tratamento	51

5.6.2- Tratamento do esgoto doméstico utilizando caulinita funcionalizada com Pb.	53
6- CONCLUSÕES.....	55
7- REFERÊNCIAS	57

1- INTRODUÇÃO

O fosfato é um potencial poluente para os recursos hídricos, sendo grande parte deste ânion encontrado nas águas devido a origens antrópicas, tais como: sabões e detergentes, dejetos humanos, pigmentos, fertilizantes, adubos, resíduos urbanos, esgoto doméstico, entre outras.

Embora o fosfato seja um nutriente essencial para as plantas, em excesso ele estimula o crescimento de algas e plantas que interferem na qualidade da água para beber e para recreação. Essa sobrecarga de nutrientes causa a eutrofização das águas, que é descrita como ondas de crescimento, seguidas por períodos de consumo excessivo de oxigênio que podem causar a morte de animais aquáticos (KLEIN e AGNE, 2013). O crescimento de macro e microrganismos aquáticos pode ter também como consequência a floração de algas tóxicas (cianobactérias) (NASCIMENTO, 2010).

O fosfato pode ser transferido do sistema terrestre para o ambiente aquático através do escoamento superficial, onde a transferência ocorre principalmente porque a água pode transportar materiais orgânicos, inorgânicos e partículas em suspensão. O que irá ditar a magnitude do escoamento superficial serão os seguintes fatores: tipo de solo, sua taxa de infiltração, tempo e intensidade da precipitação e topografia do terreno (KLEIN e AGNE, 2013).

Embora o escoamento superficial tenha grande contribuição para o aporte do fosfato na água, o esgoto doméstico é majoritariamente responsável pela descarga de fósforo nos corpos d'água receptores (VON SPERLING et al., 2008), mostrando assim a importância do tratamento desse tipo de efluente para conservação dos recursos hídricos disponíveis.

Nos últimos 15 anos a legislação vem mostrando preocupação com o descarte descontrolado de fósforo nos corpos d'água, de modo a assegurar o combate efetivo da eutrofização e suas consequências nos nossos recursos hídricos e por isso foram impostos pela legislação brasileira alguns parâmetros limitadores do aporte de nutrientes lançados e presentes em nossas águas.

A Resolução CONAMA 357/2005 (Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011) trata da classificação dos corpos d'água, diretrizes ambientais para seu

enquadramento, e estabelece condições e padrões de efluentes. Esta resolução traz valores máximos permitidos de fósforo total de acordo com os tipos de ambientes e de acordo com as classificações em que são enquadrados os diferentes corpos d'água.

De acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, o maior nível de concentração de fósforo total para que a água, mediante tratamentos, possa ser utilizada para consumo humano é de 0,15 mg/L para ambiente lótico e de 0,05 mg/L para ambiente lêntico. Esses valores compõem a Classe 3, segundo a classificação estabelecida pela resolução. Essa é a classe mais permissiva na concentração de fósforo total dentre as passíveis de tratamento para consumo humano, sendo então valores inferiores aos dessa classe o desejável para manter a saúde das águas.

O tratamento de efluentes a nível terciário, que promove a remoção de nutrientes, é cada vez mais necessário e advém da necessidade de controlar os processos de eutrofização (GUALBERTO, 2009). O método mais utilizado atualmente para a remoção de íons de fosfato dos efluentes é o método da precipitação química (SPINELLI et al., 2005). Embora diversos estudos mostrem a eficiência desse método, existem alguns parâmetros negativos que ainda precisam ser superados, como o elevado custo, os problemas de manipulação do precipitado, a neutralização dos efluentes e a ineficiência na descontaminação de efluentes contendo íons em baixas concentrações. (CHITRAKAR et al., 2005).

Tendo em vista os diversos problemas causados na qualidade da água pelo excesso de fosfato e as dificuldades em utilizar os processos de precipitação já existentes, o presente trabalho visa explorar novas alternativas para esse tipo de tratamento, facilitando seu uso e aplicação.

2- OBJETIVO

Considerando a importância dos nossos recursos hídricos para a saúde da população e para a conservação da biota que deles dependem, o presente trabalho tem como objetivo estudar a eficiência do processo de remoção do fosfato no tratamento de efluentes de esgoto doméstico, mediante o emprego de processos físico-químicos de precipitação, utilizando como meio argilas funcionalizadas com chumbo e tendo como propósito a precipitação do mineral hidroxipiromorfita, forma muito estável ($K_{ps} = 1,58 \times 10^{-77}$) do fosfato de chumbo. Para isso, as seguintes etapas foram realizadas:

- Estudou-se a eficiência do chumbo adsorvido em caulinita e montmorilonita na precipitação da hidroxipiromorfita, usando o $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como fonte de fosfato;
- Verificou-se o tempo necessário para a reação ocorrer;
- Verificou-se o potencial de remoção;
- Utilizou-se argilas funcionalizadas em condições reais, verificando sua eficiência na remoção de fosfato de efluentes (esgoto doméstico) antes e após as etapas convencionais de tratamento.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- *Eutrofização dos corpos d'água*

As atividades antrópicas influenciam fortemente a maior parte dos principais ecossistemas aquáticos. Essas atividades alteram drasticamente os fluxos de nutrientes responsáveis pelo crescimento de diversos organismos aquáticos, causando assim um desequilíbrio ecológico (SMITH, 2003). Este processo, onde as atividades antrópicas são as principais causas da eutrofização, é chamado de processo de eutrofização cultural (SOUZA, 1993).

Muitas são as causas da eutrofização cultural dos corpos d'água, alguns exemplos são as seguintes práticas: despejo do esgoto doméstico sem prévio tratamento; resíduos agrícolas; poluição do ar e queda do particulado presente na atmosfera (partículas que caem junto com a água da chuva) e vegetação remanescente em represas não desmatadas. O aumento populacional, aumento das atividades industriais e da descarga de nutrientes nos sistemas aquáticos vem acelerando esse processo. O nitrogênio e fósforo em excesso são os principais causadores da eutrofização em ecossistemas continentais, onde pode haver rápido desenvolvimento de algas e crescimento excessivo de plantas aquáticas, como cianobactérias e *Eichhornia crassipes* ou *Pistia stratiotes* (TUNDISI, 1986a; TUNDISI, 2003). Abaixo estão listados alguns dos efeitos da eutrofização nos sistemas aquáticos (INSTITUTO INTERNACIONAL DE ECOLOGIA, 2000):

- Anoxia (ausência de oxigênio dissolvido), que causa a morte de peixes e de invertebrados e também resulta na liberação de gases tóxicos com odores desagradáveis;
- Florescimento de algas e crescimento incontrolável de outras plantas aquáticas;
- Produção de substâncias tóxicas por algumas espécies de cianofíceas;
- Altas concentrações de matéria orgânica, as quais, se tratadas com cloro, podem criar compostos carcinogênicos;
- Deterioração do valor recreativo de um lago ou de um reservatório devido à diminuição da transparência da água;
- Acesso restrito à pesca e às atividades recreativas devido ao acúmulo de plantas aquáticas;

- Menor número de espécies de plantas e animais (biodiversidade);
- Alterações na composição de espécies daquelas mais importantes para as menos importantes (em termos econômicos e valor proteico);
- Depleção de oxigênio, nas camadas mais profundas;
- Diminuição da produção de peixes causada por depleção de oxigênio na coluna d'água.

Existem alguns estudos que indicam que pode existir ligações diretas entre a eutrofização e o risco de doenças infecciosas. Doenças relacionadas à água são uma das principais causas de morbidade e mortalidade humana em todo o mundo (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2003) e evidências recentes sugerem que os organismos aquáticos podem ser muito impactados por uma série de doenças (HARVELL *et al.*, 2004). Sabe-se que atividades que utilizam resíduos biológicos, como aplicações de esterco em terras cultivadas, podem simultaneamente aumentar a carga de fósforo, nitrogênio e bactérias coliformes potencialmente perigosas em águas superficiais (HOFMANN e BEAULIEU, 2006). No entanto, o aumento do aporte de nutrientes por si só também pode influenciar a abundância, composição, virulência e sobrevivência de patógenos que já residem em ecossistemas aquáticos. Por exemplo, o aumento da disponibilidade de nitrogênio e fósforo aumenta a taxa de reprodução de vírus aquáticos (WILSON *et al.*, 1996).

3.2- Fosfato no esgoto doméstico

A composição do esgoto nunca segue um padrão composicional, isso ocorre porque essa composição é a junção de efluentes com as mais diversas origens, por exemplo se é industrial ou doméstico. Essa composição também sofre influência sazonal e apresenta diferenças quando a época é chuvosa e quando a época é mais seca. A **Figura 1** apresenta a constituição básica do esgoto doméstico (BETTIOL E CAMARGO, 2000).

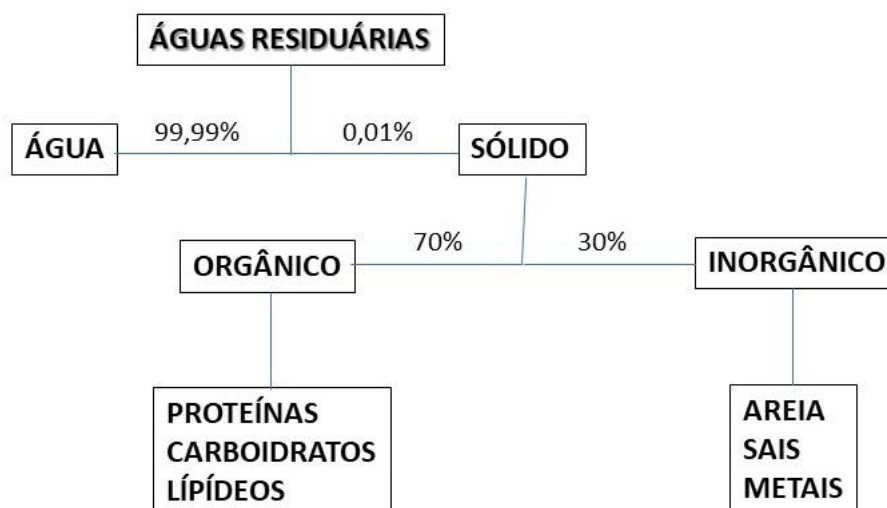


Figura 1: Composição do esgoto doméstico. Fonte: BETTIOL E CAMARGO (2000).

Os sistemas convencionais (Figura 2) de tratamento de esgoto são projetados principalmente com o objetivo de remover matéria orgânica. Esse foco na remoção de matéria orgânica acaba resultando em efluentes com concentrações de fosfato muito altas, chegando muitas vezes até próximas as do esgoto bruto. Esse descarte de efluentes com alta concentração de fosfato dificulta o atendimento as exigências da resolução CONAMA 357/2005, que determina com relação aos teores (**tabela 1**) do mesmo nos corpos d'água. Esse problema é agravado quando a vazão do corpo receptor é baixa e dificulta a diluição do mesmo (MOTTA e VON SPERLING, 2009).

Tabela 1: Concentrações máximas de P para cada classe de qualidade das águas de acordo com a resolução CONAMA 357/2005.

Parâmetro	Unidade	Classe 1	Classe 2	Classe 3
P total em ambiente lântico	mg/L	0,020	0,030	0,050
P total em ambiente intermediário	mg/L	0,025	0,050	0,075
P total em ambiente lótico	mg/L	0,10	0,10	0,15

Fonte: Resolução CONAMA 357/2005.

Modelo ilustrativo para construção

Procedimentos para a ligação adequada da rede de esgoto

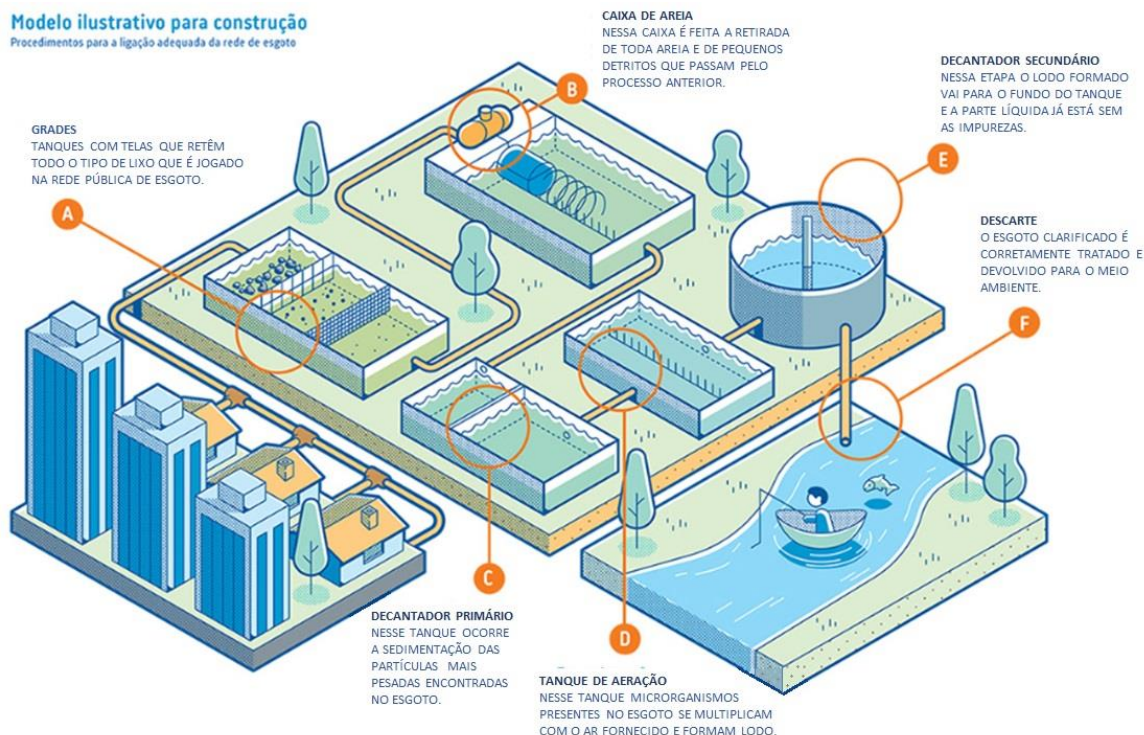


Figura 2: Ilustração do funcionamento de uma estação convencional de tratamento de esgoto. Fonte: BRK Ambiental. Disponível em <<https://guira.com.br/folheteria-brk-ambiental>> acesso em fev. 2019.

O fósforo existente nos detergentes e na água residuária bruta ocorre na forma de polifosfatos solúveis ou, quando sofrem hidrólise, na forma de ortofosfatos. Até 50% da concentração de fósforo total no esgoto doméstico podem ter como origem os detergentes (MOTTA e VON SPERLING, 2009). As concentrações de fosforo total comumente encontradas no esgoto sanitário do Brasil tem varia em torno de 5 a 8 mg/L. Isso se deve a dois principais fatores: a baixa percentagem de tripolifosfato de sódio (atualmente contido nos detergentes), e a grande quantidade de sabões a base de ácidos graxos de cadeia longa ao invés de polifosfatos (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999). A produção *per capita* e a concentração do P no esgoto doméstico bruto estão apresentadas na **tabela 2**.

Tabela 2: Contribuição per capita e a concentração do P no esgoto doméstico bruto

Parâmetro	Contribuição per capita (g/hab.d)	Concentração de fósforo (mg/L)
Fósforo total	0,7- 2,0	4 - 12
Fósforo orgânico	0,2- 0,8	1 - 5
Fósforo inorgânico	0,5- 1,2	3 - 7

Fonte: adaptado de VON SPERLING (2005)

3.2- Argilas e suas características

As argilas são formadas basicamente por silicato hidratado de alumínio, ferro e magnésio (SANTOS, 1989). Genericamente, utiliza-se o termo argila para denominar um material de pequena granulometria e textura terrosa e que desenvolve, na maior parte dos casos, plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água (SANTOS, 1975, OLIVEIRA, 2008 e MOTTA *et al.*, 2004). Pelo panorama sedimentológico e granulométrico, utilizando as escalas granulométricas de *Attemberg* e *Wentworth*, a fração argila diz respeito ao conjunto de partículas menores que 2 μm ou 4 μm , respectivamente (MOTTA *et al.*, 2004).

Quanto à estrutura, as argilas são formadas por pequenas lâminas cristalinas nanométricas bidimensionais empilhadas. Essas lâminas têm pouco menos que 1 μm de espessura e poucas centenas de nanômetros de diâmetro. Cada lâmina é formada por um arranjo de dois tipos de folhas cristalinas, com estrutura octaédrica ou tetraédrica. Os grupos de argilas são classificados de acordo com o arranjo das folhas octaédricas e tetraédricas, formando as lâminas: 1:1 – onde apenas uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica; e 2:1 – onde uma folha octaédrica está alojada no meio de duas folhas tetraédricas (VELDE *et al.*, 1992) (**Figura 3**). O tipo mais comum de argila 1:1 é a caulinita. Entre as argilas 2:1, o tipo mais comum é a montmorilonita. A possibilidade de modificação química das argilas permite o seu uso para diversos tipos de aplicações, o que agrega valor a esse abundante recurso natural (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO 2009). O interesse pelo uso da argila vem ganhando força devido à busca por materiais que não agredem o meio ambiente quando descartados, à grande quantidade das reservas mundiais e ao seu baixo preço (BERGAYA *et al.*, 2006).

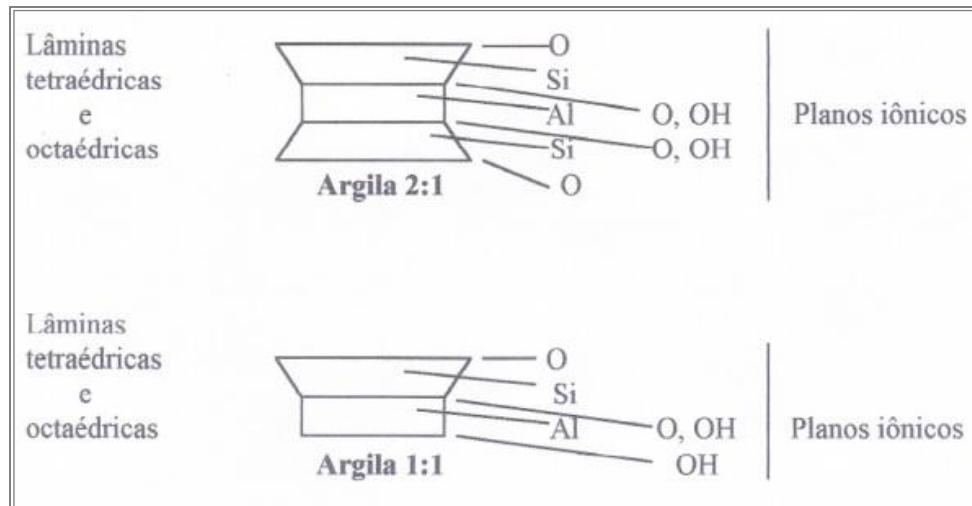


Figura 3: Representação das lâminas, das camadas e dos planos iônicos nos argilominerais.
Fonte: GOMES (1988).

3.2.1- Caulinita

A caulinita é o argilomineral mais comum de se encontrar na natureza, ela é considerada um dos minerais mais abundantes em solos e sedimentos. Quanto a sua estrutura, a caulinita é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1, em que cada camada consiste em uma folha tetraédrica, que contém SiO_4 como átomo central, e uma folha octaédrica, que são ocupados principalmente por $\text{Al}_2(\text{OH})_6$. Essas lâminas se combinam para formar uma só camada, através de oxigênio em comum. Esses dois tipos de lâminas formam as lamelas e, portanto, as caulinitas são formadas por lamelas 1:1 (SANTOS, 1975; TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009) (**Figura 4**). A fórmula química da cela unitária é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e tem uma composição percentual de 46,54 % de SiO_2 ; 39,50 % de Al_2O_3 e 13,96 % de H_2O (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008).

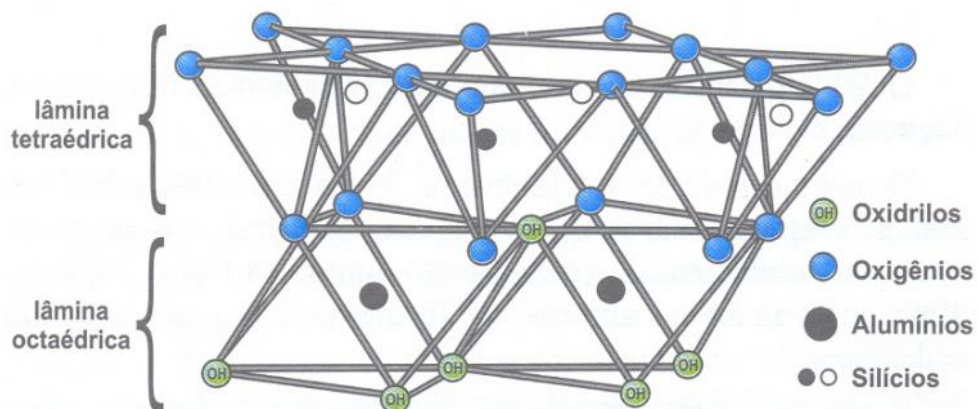


Figura 4: Representação da estrutura das argilas 1:1.
Fonte: LUCHESE (2002).

3.2.2- Montmorilonita

Em teoria, a composição química e a fórmula da cela unitária da montmorilonita é $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8 O_{20}(OH)_4.M+1_{0,67}$, onde $M+1$ é um cátion monovalente. A montmorilonita é uma argila com estrutura 2:1, uma folha de tetraedros de sílica que se liga através dos oxigênios localizados nos vértices da base de uma folha de octaedros de alumínio ligados pelas faces laterais (COELHO *et al.*, 2007) (**Figura 5**). As ligações químicas são fortes entre os átomos dentro de cada folha, consequentemente formam-se lamelas fortes do tipo covalente. Em contrapartida, as ligações entre as lamelas adjacentes são consideravelmente fracas, o que permite que elas se separem quando colocadas em excesso de água ou sob tensão mecânica. Outra característica da montmorilonita é a alta capacidade de troca catiônica, o que significa que os cátions interlamelares podem ser substituídos por outros cátions presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a sua estrutura original. (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

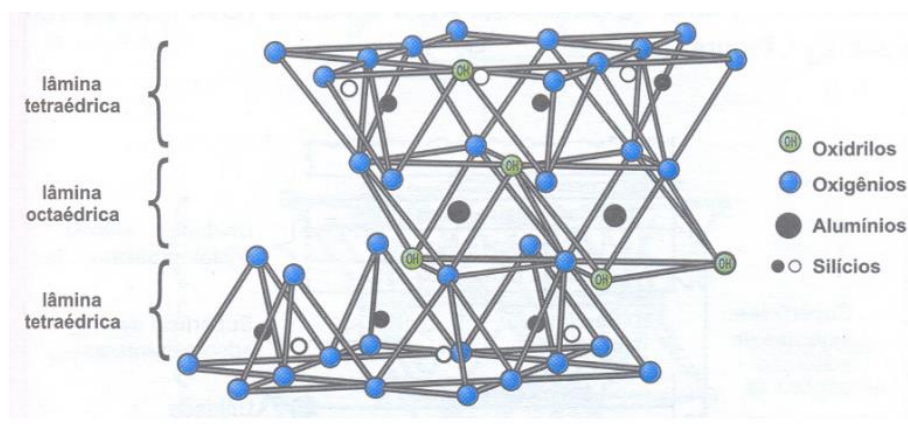


Figura 5: Representação da estrutura das argilas 2:1.
Fonte: LUCHESE (2002).

3.3- A argila como adsorvente

A adsorção é um processo onde um meio sólido e um fluído entram em contato e ocorre a transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. Os materiais particulados utilizados com adsorventes possuem como característica uma grande área superficial específica e estrutura porosa (tendo como volume vazio até 50% de seu volume total) (LOPES, 2006).

As argilas desempenham um papel importante no meio ambiente, agindo como um limpador natural de poluentes, capturando cátions e ânions, quer através de troca

iônica, adsorção ou ambos. Por possuir grande área de superfície específica, estabilidade química e mecânica, estrutura em folhas e alta capacidade de troca de catiônica, as argilas são consideradas excelentes materiais adsorventes. As bordas e as faces das partículas de argila podem adsorver ânions, cátions, contaminantes não iônicos e contaminantes polares da água natural. Os contaminantes acumulam-se na superfície da argila levando à sua imobilização através dos processos de troca iônica, coordenação ou interações íon-dipolo. (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008).

3.4 - Processos de modificação das argilas

Existem diversas formas de modificar as argilas para que essas se adaptem melhor a aplicação para a qual serão destinadas. Entre as diversas formas de ativação e modificação pode-se citar a ácida, a termal, a sódica e a organofilização (BRIGATTI *et al.*, 2006).

A ativação ácida é mais comumente utilizada devido ao seu baixo custo (SANTOS, 1989). Este tratamento consiste no contato entre a argila e soluções ácidas inorgânicas como, por exemplo, o HCl e o H₂SO₄ (BRIGATTI *et al.*, 2006) e seu principal objetivo é a obtenção de material parcialmente dissolvido, com aumento da área superficial específica, porosidade e acidez superficial (KOMADEL, 2003). O que ocorre primeiro no tratamento com ácido é que os prótons substituem os cátions trocáveis e então atacam as camadas. Se houver bom contato entre o ácido e o argilomineral, e a quantidade de prótons disponíveis for suficiente a reação de troca é rápida (BRIGATTI *et al.*, 2006).

A composição e estrutura dos argilominerais podem ser modificadas quando há aquecimento. As temperaturas em que as mudanças podem ocorrer variam muito de um grupo de argila para outro, e essas mudanças vão também depender do tamanho das partículas e do regime de aquecimento. Em temperaturas negativas - 5°C ou menos há congelamento parcial nas argilas em suspensão, parte da água presente se transforma em gelo. Quando há aumento da temperatura em relação à temperatura ambiente as argilas podem perder a água adsorvida e a água de hidratação, tendo como resultado o colapso dos espaços nas intercamadas, alteração na porosidade, e a acidez das superfícies e camadas é substancialmente alterada. Destruição das estruturas originais e cristalização de novas fases minerais também

são exemplos do que pode ocorrer quando há mudança de temperatura (BRIGATTI *et al.*, 2006).

Na ativação sódica, de forma geral, há a substituição dos cátions trocáveis das argilas por sódio. Este tipo de tratamento é utilizado para o melhoramento das propriedades de algumas argilas, como por exemplo, algumas esmectitas que quando colocadas em meio aquoso não apresentam expansão interplanar d_{001} , devido a não hidratação suficiente para modificar consideravelmente o espaçamento basal. Devido a essas circunstâncias, os cátions trocáveis são passíveis de serem trocados por outros cátions em uma reação química estequiométrica, para melhorar essa propriedade de hidratação. Neste cenário, surgiu o processo de obtenção de argilas esmectíticas sódicas que consiste no contato entre a esmectita e uma solução contendo sódio, que sob agitação, faz com que os cátions trocáveis sejam substituídos pelo sódio. Os cátions de sódio (Na^+) se ligam, por forças de Van Der Waals, nas intercamadas dos argilominerais. Após essa ativação sódica é possível observar que a argila passa a apresentar maior capacidade de inchamento em contato com umidade (desenvolvendo maior viscosidade em suspensões), além de maior estado de desagregação (melhorando a propriedade coloidal), e maior área superficial específica (DUARTE-NETO *et al.*, 2014)

O processo de organofilização é baseado na troca entre os cátions trocáveis da argila e os cátions orgânicos desejados. Neste método há o aumento do número de sítios ativos expostos aos adsorbatos e como consequência um aumento no espaçamento entre as camadas. Outro objetivo neste processo é modificar as argilas passando de hidrofílicas para hidrofóbicas (DUARTE-NETO *et al.*, 2014).

3.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A principal utilidade de qualquer microscópio é ampliar e possibilitar serem observadas estruturas pequenas dificilmente visíveis ou até invisíveis a olho nú. A lupa é a forma mais antiga de se fazer isso, seguida do microscópio óptico, que ilumina o objeto com luz visível ou luz ultravioleta. A resolução máxima possível para um microscópio óptico é estabelecida pelos efeitos de difração, devido ao comprimento de onda da radiação incidente. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) difere do microscópio óptico convencional por utilizar um feixe de elétrons no lugar de fótons, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca

(DEDAVID *et al.*, 2007 p.09). Essa diferença, entre o microscópio convencional óptico e o MEV, pode ser vista na **Figura 6**.

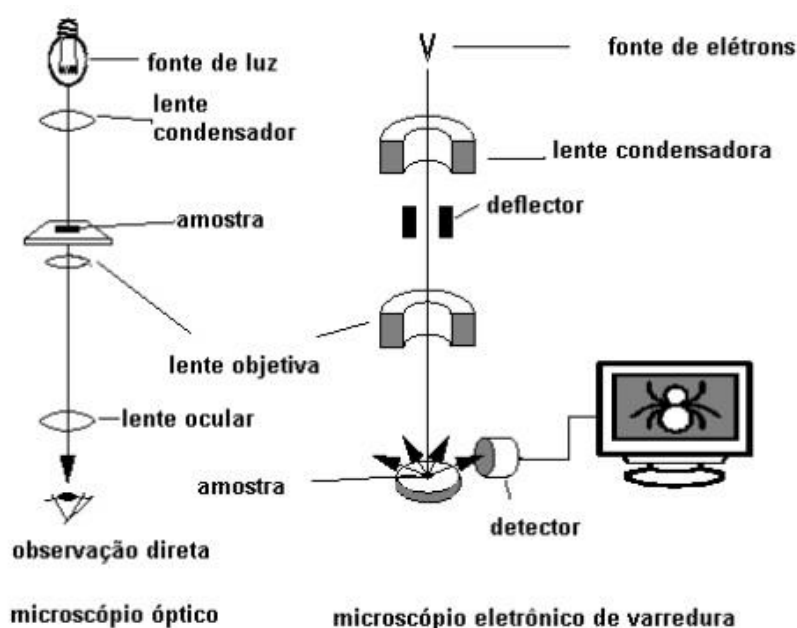


Figura 6: Esquema comparativo entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.
Fonte: DEDAVID *et al.* (2007).

Além de sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm, o MEV também apresenta outras características que fazem dele uma ferramenta tão importante e tão utilizada na análise de materiais, são elas: rapidez de informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos, elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química. Devido seus diversos aspectos positivos, o MEV é amplamente utilizado em áreas como a biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia. (MALISKA, 2004; DEDAVID *et al.*, 2007).

3.6- Espectrofotometria

Espectrofotômetros são equipamentos capazes de registrar dados de absorvância, transmitância e concentração em função do comprimento de onda. Se o registro produzido for de absorvância é chamado de espectro de absorção e se for de transmitância é chamado de espectro de transmissão. O espectro de absorção é específico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie química por seu “espectro de absorção” (PEREIRA *et al.*, 2013).

Os espectrofotômetros apresentam como principal característica a seleção de radiações monocromáticas, o que propicia diversas determinações quantitativas regidas pela Lei de Beer (ROGOVISKI, 2014). Na ocasião em que a região espectral usada é a ultravioleta/visível, são necessários componentes óticos de quartzo e detectores altamente sensíveis, pois são eles os responsáveis por detectar radiações nessa ampla faixa espectral em que opera o instrumento (GUERRA *et al.*, 2015). A **Figura 7** apresenta um esquema com os cinco componentes principais dos espectrofotômetros.



Figura 7: Esquema dos componentes principais de um espectrofotômetro. Fonte: O autor (2018).

Uma das fontes de radiação mais utilizada é a lâmpada de filamento de tungstênio que tem como característica ser incandescente, produzir emissão contínua na faixa de 320 a 2500 nm. O invólucro de vidro presente nessa fonte absorve toda radiação abaixo de 320 nm, limitando o uso da lâmpada para o visível e infravermelho.

3.7- Difração de Raios- X (DRX)

Uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos é a difratometria de raios-X, essa técnica é adequada para caracterização de argilominerais porque identifica os elementos químicos presentes e a forma em que estes ocorrem na estrutura do material. Este método é muito utilizado devido sua simplicidade, rapidez e confiabilidade quanto à obtenção dos resultados. Essa confiabilidade é possível devido à maneira em que os átomos se ordenam, em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X (PICCOLI *et al.*, 2006; ALBERS *et al.*, 2002).

Ao incidir um feixe de raios- X em um cristal, este interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A Lei de Bragg (Equação 1) está relacionada ao espalhamento de ondas que incidem em um cristal e a difração de raios- X é regida por essa lei que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a

distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) (ALBERS *et al.*, 2002). :

$$n\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (1)$$

n: número inteiro;

λ : comprimento de onda dos raios- X incidentes;

d: distância interplanar;

θ : ângulo de difração.

3.8- Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES)

O método de Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) tem como princípio a medida da intensidade da radiação emitida, quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental. Esta excitação ocorre quando há aumento do nível de energia nos elétrons mais externos, o que faz com que eles passem do estado fundamental para o excitado, devido a colisão com elétrons ou íons argônio existentes no plasma. Os elétrons, quando se encontram em níveis mais energéticos, são instáveis, portanto tendem a retornarem ao estado fundamental emitindo a energia que foi absorvida sob a forma de energia luminosa (GINÉ-ROSIAS, 1998).

Dentre os aspectos positivos do uso deste equipamento estão: produtividade de amostra mais rápida, análise simultânea de multielementos (até 73 elementos), ampla faixa linear (de sub-ppb a nível %), tolerância de matrizes complexas, baixo consumo de gás argônio e a segurança (sem gás inflamável).

3.9- Formas de remoção do fosfato dos efluentes

Vários processos têm sido desenvolvidos para a remoção de íons fosfato de efluentes, incluindo precipitação química, remoção biológica de fósforo, cristalização, adsorção e troca iônica. O método mais utilizado atualmente para a remoção de íons de fosfato é a precipitação química, que, embora eficiente, ainda precisa ser mais estudada para que alguns aspectos negativos sejam superados.

Há aproximadamente 70 anos vem se usando a tecnologia de precipitação química na remoção do fósforo. Comumente, a precipitação química em efluentes envolve a adição de sais de metal bivalente ou trivalente, ocasionando a precipitação química de um fosfato de metal insolúvel, que é posteriormente separado por sedimentação (RITTMANN *et al.*, 2011). A técnica da precipitação química do fósforo é bem flexível, podendo ser aplicada nos diversos estágios do tratamento de efluentes (MARONEZE *et al.*, 2014). As vantagens de utilizar a tecnologia de precipitação química do fósforo são diversas, como, por exemplo, a agilidade do processo, a facilidade de controle operacional, a tolerância a compostos biologicamente tóxicos e a independência da temperatura da reação (MORSE *et al.*, 1998).

Gualberto (2009) utilizou o processo de remoção de fósforo no tratamento de esgoto sanitário mediante emprego da precipitação química, utilizando sais de ferro como coagulantes. Os resultados obtidos nesse trabalho utilizando o cloreto férrico como coagulante foram bem positivos, a remoção foi significativa com valores acima de 90% para dosagens de 80 mg/L de coagulante. Estes resultados foram obtidos a partir de ensaios “Jar-Test” feitos com efluentes tratados de ETE's. O trabalho de Marguti *et. al* (2008) também teve por objetivo estudar a remoção de fósforo em efluentes de tratamento de esgoto utilizando o coagulante cloreto férrico. Neste estudo observou-se que também foi possível atingir valores de remoção de fósforo da ordem de 90%, utilizando dosagens de coagulante se em torno de 60 a 100 mg FeCl_3/L .

O método da adsorção também é muito utilizado para remover íons de fosfato dos efluentes, este íon é adsorvido na superfície do adsorvente. Esta técnica oferece vantagem devido a formação de pouco resíduo, a possibilidade de regeneração dos adsorventes e a aplicação de materiais de baixo custo no tratamento de efluentes (RODRIGUES E SILVA, 2009).

Rodrigues *et al.* (2012) utilizaram óxido de zircônio como adsorvente para o fosfato e obteve uma capacidade máxima de adsorção de 52,74 mg/g em temperatura ambiente (25°C). A capacidade de adsorção aumentou para 67 mg/g quando a temperatura foi aumentada de 25°C para 65°C. Este trabalho demonstrou também que o pH da solução tem grande influência no processo de adsorção pois a remoção de fosfato tende a aumentar com a diminuição do pH. O equilíbrio para a adsorção de íons fosfato em óxido de zircônio hidratado foi obtido através do estudo cinético e teve como resultado 12 h.

Rodrigues e Silva (2009) utilizaram o óxido de nióbio hidratado para adsorver íons de fosfato. Durante o trabalho foi constatado que o processo de adsorção é influenciado pelo pH da solução. Para melhor descrever os dados de equilíbrio foi utilizada a Equação de Langmuir, onde a capacidade máxima de adsorção de íons de fosfato sobre o óxido de nióbio hidratado foi de 0,22 mg/g.

No cenário mundial os mesmos processos de precipitação química, remoção biológica de fósforo, cristalização, adsorção e troca iônica também são muito utilizados na remoção do fosfato, mas começam a surgir algumas alternativas diferentes para esse tipo de tratamento.

A remoção biológica convencional de P é aquela onde o P é incorporado em células e essas células são posteriormente removidas em forma de lama junto com o lodo. Essa forma convencional tem a capacidade de remover apenas 20% do P presente no esgoto. Pearson e Smith (2008), descrevem o que é chamada de “Remoção biológica aprimorada de fósforo”. A remoção biológica aprimorada tem capacidade de remover 90% do P dos efluentes e consiste em incentivar a criação de comunidades de bactérias que possam consumir de 20 a 30% de seu peso seco com P. Embora esse processo seja muito eficiente o excesso de P no lodo pode acarretar na formação de fosfato de amônia e magnésio hexa-hidratado, mais conhecido como estruvita. A formação da estruvita ocorre comumente nas tubagens que transportam o efluente e por precipitarem nos tubos acabam gerando um problema que é o da diminuição do diâmetro do tubo que transporta o esgoto entre as etapas de tratamento.

Pearson e Smith (2008) ainda discorrem sobre uma alternativa que vem sendo utilizada para aproveitar esse potencial de formação da estruvita que tem como objetivo a recuperação de fósforo para utilização em fertilizantes. Trata-se de uma tecnologia promissora para ajudar a remover P das correntes de águas residuais concentradas e a produção de compostos recicláveis, como a estruvita. Este conceito ganhou interesse devido ao potencial para ser usado como fertilizantes comercializável, principalmente utilizando a estruvita que possui em sua composição o nitrogênio (N), fósforo (P) e o magnésio (Mg) em concentrações molares iguais. A estruvita pode ser um fertilizante muito interessante devido sua baixa solubilidade, que prolonga a liberação de nutrientes durante a estação de crescimento, minimizando o perigo de queimar as raízes das culturas.

O método mais comum para recuperar a estruvita dos efluentes é através do reator de leito fluidizado ou do reator de ar agitado. Partículas de estruvita precipitam espontaneamente do líquido sobrenadante após a adição de produtos químicos. Uma vez iniciada a nucleação o crescimento ocorre por aglomeração ou por estímulo de uma “semente” de estruvita (que vai iniciar a nucleação).

O Japão é o único país onde a remoção completa de P e a recuperação de estruvita dos efluentes de lodo digeridos anaerobicamente foram implementados e o produto foi comercializado para empresas de fertilizantes (UENO e FUJII, 2001). Algumas plantas com esse objetivo estão em construção no Canadá, e uma planta piloto em escala real foi estabelecida na Itália (BATTISTONI *et al.* 2005). No Reino Unido, ensaios em larga escala de plantas piloto foram conduzidos na instalação de estações de tratamento de esgoto (JAFFER *et al.* 2002), e essas plantas demonstraram o potencial para produzir até 100 toneladas por ano de estruvita para comercialização.

Kurzbaum e Shalom (2016), utilizaram o método de adsorção utilizando uma argila de bentonita-lantânio (comercialmente nomeada Phoslock®) para a remoção de fosfato em efluentes com alta concentração de fosfato. Os autores utilizaram diferentes tipos de efluentes para testar o uso desse tipo de argila, soluções preparadas em laboratório, efluentes de laticínios e dois tipos de amostras de esgoto doméstico. O resultado que eles encontraram foi que 69 mg Phoslock® foi capaz de remover 1 mg de fosfato da solução, quando utilizadas as soluções feitas em laboratório e 100mg e de 300 a 400 mg Phoslock® por 1 mg de fosfato foi encontrada para remoção completa de fosfato dos efluentes da fábrica de laticínios e efluentes das estações de tratamento de esgoto, respectivamente. O processo constituiu na adição da argila nos diferentes tipos de efluentes, agitação à 145 r.p.m por poucos minutos e leitura dos valores em seguida. Embora a aplicação desse método seja muito simples, para otimizar a remoção de fosfato, doses mais altas e / ou tempos de contato maiores são necessários, gerando assim uma grande quantidade de lodo.

4- MATERIAS E MÉTODOS

4.1- Argilas utilizadas

Foram utilizados dois tipos de argila para a execução desse trabalho, a Montimoriolonita K10 (SIGMA-ALDRICH®, Steinheim, Alemanha) e a Caulinita Natural (SIGMA-ALDRICH®, Steinheim, Alemanha).

4.2- Análise Granulométrica

A análise granulométrica das argilas foi realizada utilizando o equipamento Mastersizer (modelo 2000 da Malvern Panalytical®). Este aparelho foi utilizado para medir o tamanho das partículas, ou mais especificamente, a distribuição dos diferentes tamanhos de partículas através da difração de raio laser. As vantagens do uso deste equipamento são sua medição rápida e confiável, sua capacidade de analisar uma ampla variedade de tipos de amostras e sua alta resolução. Dispõe de unidade de dispersão aquosa e a seco. No caso das argilas as medições só podem ocorrer em dispersões aquosas. O equipamento porta um sistema de detectores com luz vermelha, que detectam o espalhamento frontal, lateral e posterior. O Laser néon de Hélio é a fonte de luz vermelha e seu comprimento de onda define a faixa de tamanho de partícula que o aparelho mede. Neste caso, como $\lambda=632,8 \mu\text{m}$, o Mastersizer mede de 0,1 a 1000 microns (WAGNER, 2007).

4.3 – Caracterização mineralógica

O equipamento utilizado para essa análise foi o Difrátômetro de Raios-X EMPYREAN da Panalytical, localizado no laboratório de Difração de Raios-X, Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM), Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE), da Universidade Estadual Paulista (UNESP) em Rio Claro- SP. Neste equipamento é possível realizar análises por difratometria em material pulverizado para amostras monominerálicas e poliminerálicas, além de compostos cristalinos de solos, sedimentos, rochas, materiais sintéticos, cristais orgânicos e polímeros.

As análises, morfológica e composicional, foram realizadas no laboratório de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) do DPM, UNESP Rio Claro-SP, utilizando um microscópio JEOL modelo JSM-6010 LA com sensores de elétrons secundários, retro espalhados e espectrômetro de raios-x de dispersão por energia (EDS).

O MEV foi utilizado para exame morfológico dos grãos, utilizando o modo por feixe de elétrons secundários (SEI), foi aplicado também o modo energia dispersiva por espectrômetro de raios -x (EDS) que possibilitou análises pontuais qualitativas e semi-quantitativas das composições químicas dos grãos. Neste método a variação dos tons de cinza representa diferenças composicionais. As imagens foram adquiridas em ambos os modos: SEI e EDS.

4.4- Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) através do método do azul de metileno

O cloridrato de metiltiamina, popularmente conhecido como azul de metileno, é um corante orgânico catiônico cuja fórmula molecular é $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$. Quando em solução aquosa o azul de metileno dissocia-se em ânions cloreto e cátions “azul de metileno”. Conforme descrito em CHEN *et al.* (1974), o cátion azul de metileno substitui os cátions Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e H_3O^+ adsorvidos nos argilominerais, efetuando-se um processo irreversível de adsorção e caracterizando-se assim como uma boa forma de medida da capacidade de troca catiônica.

Para executar a técnica do azul de metileno (Chiappone *et al.*, 2004 *apud* ASTM C837-99, 1984) são necessários os seguintes materiais para cada amostra:

- 1 g de argila quando caulinita ou 0,2 g de argila quando montmorilonita devido à alta capacidade de adsorção;
- 50 mL de solução tampão pH 7 (para este trabalho a solução tampão utilizada foi a de ácido acético com acetado de sódio e o pH final medido foi 7,36);
- Azul de metileno na concentração 1,0 g/L (utilizar o azul de metileno já seco a 60°C por 24h pois há uma perda de aproximadamente 15% do peso devido umidade), utilizar água destilada para o preparo da solução;
- Erlenmeyer de 250mL;
- Bureta graduada;
- Papel filtro quantitativo Whatman 41;
- Agitador magnético e barra de agitação;
- Cronômetro;

- Bastão de vidro.

O procedimento consiste em:

- I- Colocar a argila, já pesada em balança analítica, no erlenmeyer;
- II- Adicionar 50 mL de solução tampão para que não haja alteração no pH durante o procedimento;
- III- Colocar o erlenmeyer com a amostra sobre o agitador magnético e deixar agitando por 15 minutos;
- IV- Sem parar de agitar a amostra, adicionar 1 mL do azul de metileno com o uso da bureta posicionada acima do recipiente (**Figura 8A**) e aguardar 1 minuto;
- V- Passado esse tempo, retirar 1 gota da solução com o bastão de vidro e pingar sobre o papel filtro quantitativo;
- VI- Ir adicionando de mL em mL o azul de metileno, repetindo sempre a sequência descrita nos passos IV e V, até que a gota fique com uma auréola azul esverdeada (ponto de viragem) como mostrado nas **figuras 8B e 8C**. Neste ponto a argila atingiu sua capacidade máxima de adsorção do azul de metileno;
- VII- Anotar o volume total (mL) gasto até o ponto de viragem e aplicar os valores usados e obtidos na seguinte equação:

$$CTC \text{ (mEq/100g)} = C_{A.M.} \times V_{A.M.} \times 100 / W_s \quad (2)$$

Onde:

$C_{A.M.}$ = concentração normal do azul de metileno (mEq/mL);

$V_{A.M.}$ = volume gasto de azul de metileno (mL);

W_s = peso da argila seca (g).

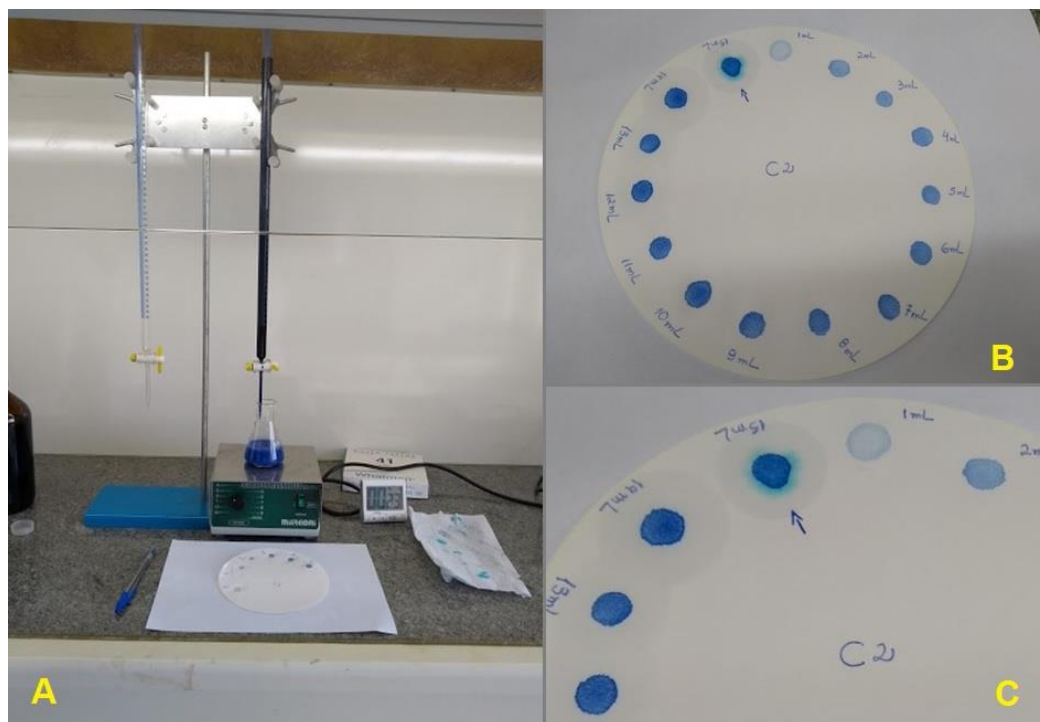


Figura 8: Procedimento do ensaio de adsorção do azul de metileno. A figura **A** mostra o aparato necessário para o ensaio. As figuras **B** e **C** mostram o ponto de viragem (auréola azul esverdeada).
Fonte: O autor (2018).

A técnica do azul de metileno foi executada para os dois tipos de argilas utilizadas neste trabalho (montmorilonita e caulinita) e os testes foram feitos em triplicata para assegurar a qualidade dos resultados obtidos.

4.5- Área de superfície específica das argilas (SE)

O cálculo para determinação da área de superfície específica (SE) foi feito a partir do resultado obtido da CTC. Há um fator de conversão para que esse cálculo possa ser feito de forma direta, utilizando as dimensões da molécula de azul de metileno ($1,7 \times 0,76 \times 0,325 \mu\text{m}$) cujo mol ocupa uma superfície de $7,8 \times 10^5 \text{ m}^2$ (BARRETO, 2015):

$$SE = CTC \times 7,8043 \text{ (m}^2\text{/g)} \quad (3)$$

4.6- Ativação das argilas com NaCl

A ativação das argilas foi realizada a partir do contato entre o material adsorvente e uma solução aquosa de NaCl em frascos agitados. A ativação parte do princípio que os íons de sódio (Na^+) substituirão os cátions de compensação presentes nas partículas das argilas.

Nesta etapa foram pesados 150 g de cada argila e em frascos separados estas argilas ficaram em contato com 750 mL de solução 1M de NaCl por 24 horas em mesa agitadora (145 rpm) (**Figura 9**).



Figura 9: Amostras em processo de agitação Fonte: O autor (2017).

Após agitadas, as amostras em solução foram distribuídas em frascos de 50 mL e centrifugadas por 20 minutos a uma velocidade de 3.000 rpm (**Figura 10**). Posteriormente a centrifugação, o líquido sobrenadante foi descartado e os tubos completados com água milli-Q para lavagem da amostra. Para a lavagem a amostra foi agitada no frasco, de modo que toda a argila ficasse em suspensão, e colocada novamente na centrífuga. O processo de lavagem foi repetido 4 vezes, totalizando 200 mL de água. Depois de lavadas as amostras foram colocadas para secagem em estufa a 60°C até secagem completa.



Figura 10: Centrífuga utilizada nas etapas de laboratório, amostras posicionadas na centrífuga e após o processo de centrifugação (fica evidente a separação entre o líquido e a argila). Fonte: O autor (2018).

4.7- Funcionalização das argilas

A funcionalização do material foi executada utilizando as argilas ativadas pelo processo anteriormente descrito. O processo de funcionalização faz com que os íons de sódio (Na^+), presentes após a ativação, sejam substituídos pelos íons da solução de Pb^{2+} .

Nesta etapa os argilominerais foram funcionalizados com íons Pb^{2+} através do contato com uma solução de nitrato de chumbo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, de concentração 0,2 mol/L. A rotina para a funcionalização se assemelha a da etapa descrita no item 4.6. Nesta fase 75 g de cada argila ativada ficou em contato com 750 mL da solução de chumbo. As amostras ficaram 24 h na mesa agitadora e após agitadas foram centrifugadas, lavadas e secas em estufa. O sobrenadante gerado após a primeira centrifugação foi acidificado com ácido nítrico, até que a solução atingisse o $\text{pH} \leq 2$, e separado em frascos para comparação com a solução inicial (anterior ao contato com as argilas) a fim de determinar o percentual de metal adsorvido pelas argilas. As leituras para determinação da quantidade de chumbo adsorvida pelas argilas foram feitas pelo método de Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

4.8- Quantificação do Pb adsorvido pelas argilas

O Pb adsorvido foi quantificado utilizando o método de Espectrometria de Emissão Óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), o equipamento usado para essa pesquisa foi o *Thermo ICAP - 6000*, pertence ao CEA (Centro de Estudos Ambientais) da UNESP Rio Claro (**Figura 11**). O plasma utilizado nesse equipamento é o de argônio. Neste plasma, os íons de argônio e elétrons são as espécies condutoras principais, embora cátions da amostra também contribuam. Para que seja feita a leitura a amostra é inserida no ICP OES pelo nebulizador de vidro concêntrico e o argônio em alta velocidade pulveriza o líquido da amostra em gotas finas de vários tamanhos, que são então, conduzidas para dentro do plasma por meio de arraste (SKOOG, 2004).

Para que fosse possível fazer as leitura foram reservados em média 10 mL de cada sobrenadante resultante da primeira centrifugação. Esse sobrenadante foi diluído para que as leituras pudessem ser realizadas e os valores obtidos foram apresentados em ppb. Após a diluição os sobrenadantes foram transferidos para frascos de 50 mL e acidificados com ácido nítrico.



Figura 11: Equipamento Thermo ICAP – 6000, utilizada para quantificação de Pb nas amostras.
Fonte: O autor (2017).

4.9- Estudo da remoção do fosfato utilizando as argilas ativadas e funcionalizadas

Para o estudo de remoção do fosfato foram utilizadas as argilas montmorilonita e caulinita ativadas e funcionalizadas. Todas as análises descritas nesse tópico foram feitas em triplicata para assegurar a representatividade e qualidade dos valores obtidos. Foram efetuadas duas sequências de análise, a primeira para saber a eficiência do método e a segunda, para quantificar a capacidade de remoção das argilas.

4.9.1- Preparo da solução de fosfato

Em prol desta análise, preparou-se 0,5 L de uma solução de 5 mg/L de fosfato (PO_4^{3-}) a partir do reagente $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (fosfato monoamônico). A partir dessa solução foi feita uma diluição para que o total de fosfato ficasse dentro do limite de detecção do espectrofotômetro (faixa de 2,0 mg/L a 0,02 mg/L), equipamento usado para as leituras do íon fosfato. A solução diluída atingiu o valor de 1,07 mg/L de PO_4^{3-} , valor medido no espectrofotômetro antes do contato com as argilas e sempre após a leitura do branco (água deionizada). O pH da solução foi ajustado para que ficasse o mais próximo de 6, atingindo assim o valor de 6,12.

4.9.2- Análise da capacidade de remoção do fosfato por precipitação da hidroxipiromorfita

Após preparo e ajuste da solução inicial de fosfato seguiram-se os seguintes passos para a análise (também ilustrados nas **figuras 12 e 13**):

- I- Pesou-se 1 g de cada argila e estas foram transferidas para Erlenmeyer de 250 mL;
- II- Foi adicionado 10 mL da solução diluída de fosfato e colocados em mesa agitadora (145 rpm) por 24 h;
- III- Após as 24 h as amostras foram retiradas do agitador, transferidas para tubos de 50 mL e encaminhadas para a centrifuga, onde foram centrifugadas por 30 minutos à 3000 rpm;
- IV- O sobrenadante resultante da centrifugação foi filtrado em filtro 0,45 μm (acoplado a uma seringa) e transferido para frascos de 10 mL próprios para

leitura no espectrofotômetro. Para as leituras utilizou-se o método Fósforo, Reativo (Ortofosfato) tendo como reagente o PhosVer® 3 (PERMACHEM® REAGENTS) para amostras de 10 mL;

- V- Adicionou-se 1 envelope de reagente em cada frasco de 10 mL contendo o líquido sobrenadante, o frasco foi agitado veemente por 30 segundos e levemente por 2 minutos;
- VI- Após a agitação foi feita a leitura no espectrofotômetro (mg/L). O espectrofotômetro utilizado foi da marca HACH® Company, modelo DR 2800, com capacidade para efetuar leituras entre os 340 e os 900 nm. Este equipamento está localizado no laboratório LAGEA no Departamento de Planejamento Territorial e Geoprocessamento (DEPLAN), Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE), Rio Claro/ SP.
- VII- Após finalizadas as leituras no espectrofotômetro os sobrenadantes foram acidificados com ácido nítrico e refrigerados para posterior análise, no ICP OES, da presença de Pb residual no líquido.



Figura 12: Sequência de etapas para análise da remoção de fosfato, na sequência: amostras em agitação, tubos para transferência da amostra, amostras preparadas para centrifugação e amostras após etapa de centrifugação (solução e argilas já separadas). Fonte: O autor (2018).

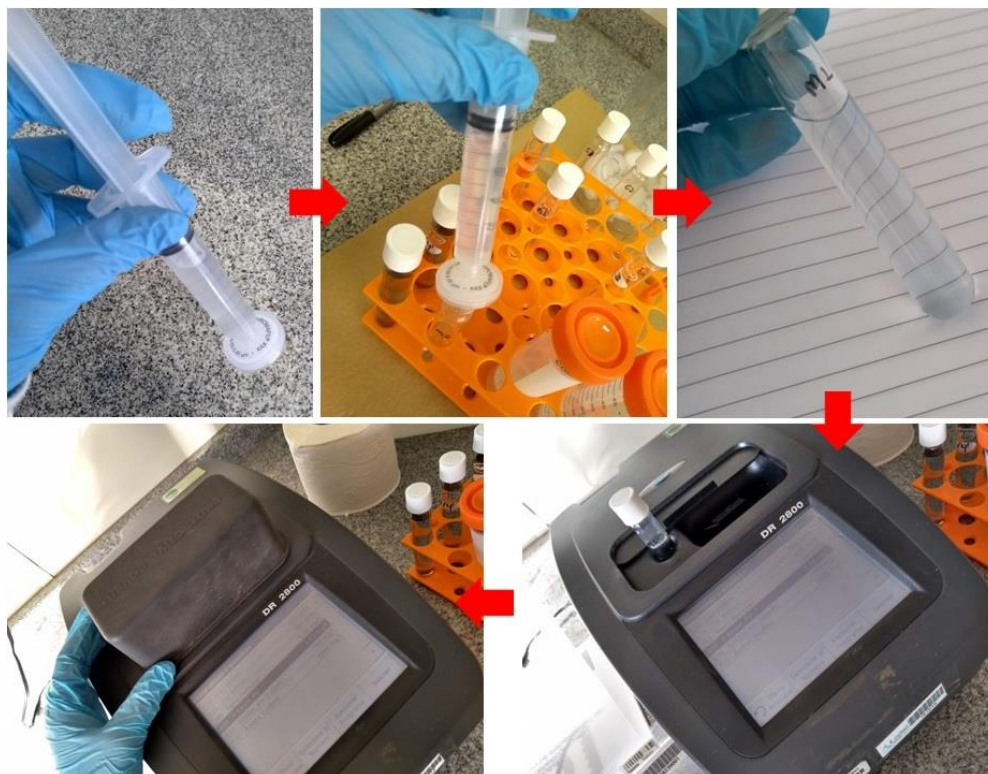


Figura 13: Continuação das etapas para análise da remoção de fosfato, na sequência: filtragem do sobrenadante, tubo contendo sobrenadante e reagente para leitura de PO_4^{3-} , amostra posicionada e prontas para leitura. Fonte: O autor (2018).

4.9.3 - Verificação da eficiência do uso da argila modificada no processo de remoção

Finalizadas as leituras, foi feita a etapa de verificação para comprovar a eficiência da ativação e funcionalização das argilas na remoção de fosfato. Para essa verificação foram desempenhados os mesmos testes descritos no tópico 4.9.2, mas dessa vez utilizando as argilas em seu estado natural, sem passar pelo processo de ativação ou funcionalização.

4.9.4- Tempo de equilíbrio

Durante a agitação no procedimento de remoção do fosfato por precipitação da hidroxipiromorfita, as amostras, contendo argila e solução de fosfato, foram retiradas em diferentes tempos, de modo que fosse possível verificar o tempo necessário para que ocorresse a máxima precipitação e por consequência a máxima retirada do fosfato presente na solução. Utilizou-se 1 g de argila para cada 10 mL de solução. As amostras foram retiradas da mesa agitadora em três tempos diferentes: 5, 60 e 120 minutos. As amostras depois de retiradas foram levadas a centrífuga a 3000 rpm

durante 20 minutos. O teste também foi realizado para o contato imediato entre argilas e solução, neste teste a amostra foi agitada manualmente por 1 minuto e o sobrenadante não foi centrifugado e sim diretamente filtrado, para que o tempo de contato fosse o menor possível. Todos os sobrenadantes foram filtrados e transferidos para tubos de 10 mL, específico para leitura no espectrofotômetro. Após a leitura, as amostras foram acidificadas com ácido nítrico e guardadas sob refrigeração a 4°C para leitura no ICP.

4.9.5- Averiguação da capacidade máxima de remoção do fosfato por precipitação da hidroxipiromorfita.

Neste subtópico o método que será descrito foi aplicado utilizando somente a argila caulinita funcionalizada.

Neste momento foram preparadas soluções com diferentes concentrações de fosfato, as concentrações utilizadas foram: 1,16 mg/L, 2,0 mg/L, 3,5 mg/L, 4,0 mg/L, 5,5 mg/L, 7 mg/L e 8,6 mg/L. Desempenharam-se ensaios de contato entre 1 g de caulinita com as soluções nas diversas concentrações. Os ensaios seguiram o mesmo procedimento descrito no tópico 4.9.2, só que neste momento adotando um tempo padrão de 5 minutos de agitação em mesa agitadora, por amostra (em substituição às 24 horas da etapa II).

A caulinita residual, após as etapas de tratamento com diferentes concentrações de fosfato, foi colocada em estufa à 60°C por 24 horas até secagem completa, armazenada em frascos novos e posteriormente realizou-se uma nova análise no MEV pelo método de energia dispersiva (EDS). Essa análise teve como objetivo verificar a composição química dos grãos e assim localizar possíveis cristais de hidroxipiromorfita precipitados. As argilas resultantes escolhidas para essa análise foram as que ficaram em contato com a maior concentração de PO_4^{3-} (8,6 mg/L).

4.9.6- Estudo da variação do pH em diferentes concentrações de fosfato e quando ocorre o contato da solução com a caulinita modificada.

Para averiguar se a variação na concentração de PO_4^{3-} influenciaria no pH da solução executaram-se medidas no pHmetro (**figura 14**) da marca *Thermo Scientific*, modelo Orion Star A111. As leituras seguiram os seguintes passos:

- Calibrou-se o pHmetro com amostras padrão de pH 4 e pH 7;
- Após a calibração foram preparadas soluções das seguintes concentrações de PO_4^{3-} : 1,16 mg/L, 2,0 mg/L, 3,5 mg/L, 4,0 mg/L, 5,5 mg/L, 7 mg/L e 8,6 mg/L;
- Reservou-se 50 mL de cada uma delas para leitura;
- Efetuaram-se as leituras em triplicata e a média deles adotado como valor final da análise.

Um segundo momento da leitura de pH foi utilizando as concentrações já em contato com a argila para tratamento, essas leituras tiveram como propósito verificar se após contato com as argilas ativadas existia variação no pH inicial da solução. Para isso duas faixas de concentração foram escolhidas, 2,0 mg/L e 5,5 mg/L e 10 mL de cada uma delas colocados em contato com 1 g de argila. Essas leituras também foram realizadas em triplicata e a média delas adotada como resultado da análise.

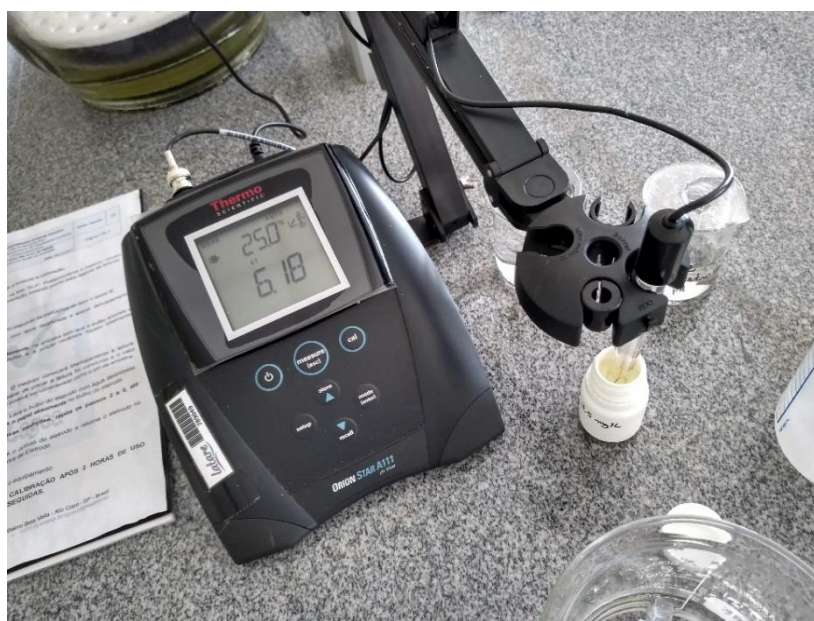


Figura 14: PHmetro da marca *Thermo Scientific*, modelo Orion Star A111 utilizado nas análises de pH efetuadas nesse trabalho. Fonte: O autor (2018).

4.10- Estudo da remoção do fosfato em condições reais, utilizando como efluente o esgoto doméstico antes e após etapas convencionais de tratamento.

Após verificar a eficiência do uso da argila na remoção de fosfato em estudos de bancada e com o objetivo de mostrar viabilidade em um cenário real executaram-se testes utilizando amostras de esgoto doméstico. Para esse estudo foram coletadas amostras provenientes de uma estação de tratamento de esgoto que atende uma

população de aproximadamente 65.000 habitantes e possui vazão de 160 L/s. As coletas foram realizadas no dia 20 de dezembro de 2018. Para a coleta foram utilizados 5 recipientes (**Figura 15**) de vidro com capacidade para armazenar 0,5 L cada. As coletas foram executadas em dois pontos distintos, sendo a primeira delas no ponto de captação do esgoto, onde foram coletadas 3 amostras (denominadas para esse trabalho como Entrada 1, 2 e 3) totalizando 1,5 L do efluente. O segundo ponto de coleta foi na saída do tratamento, após as etapas convencionais de tratamento e antes do contato com o corpo receptor (neste caso, o rio). Neste local coletaram-se duas amostras de 0,5 L, totalizando 1L, essas amostras coletadas após o tratamento foram denominadas para essa pesquisa de Saída 1 e 2.

Logo após a coleta foram feitas análises nas amostras para determinar oxigênio dissolvido (OD), temperatura (T), pH, condutividade elétrica (CE) e a quantidade de fosfato (PO_4^{3-}) presente. Após testes e medições as amostras foram armazenadas sob refrigeração à aproximadamente 6°C. Os equipamentos utilizados para obter as informações acima descritas estão ilustrados nas **figuras 16 e 17**.

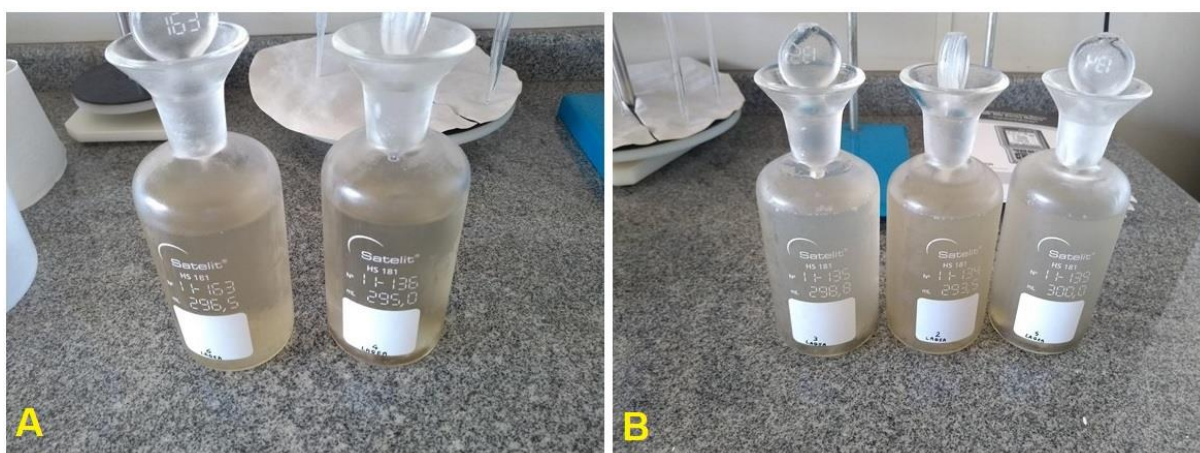


Figura 15: Recipientes de vidro utilizados para armazenar as amostras de esgoto colhidas na ETE. Em A estão ilustradas as amostras de saída e em B as de entrada. Fonte: O autor (2018).



Figura 16: A- PHmetro da marca *Thermo Scientific*, modelo Orion Star A111 utilizado nas análises de pH. B- Multiparâmetros utilizado para leitura da C.E, equipamento da marca YSI, modelo 556 MPS.
Fonte: O autor (2019).



Figura 17: A- Para leitura do O.D utilizou-se o equipamento da marca OAKTON, modelo DO 600. B- O espectrofotômetro utilizado para leitura do PO_4^{3-} foi da marca HACH Company, modelo DR 2800
Fonte: O autor (2019).

5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1- Frações granulométricas

5.1.1- Caulinita

O **Gráfico 1A** apresenta a distribuição granulométrica da caulinita natural, nele sendo possível observar que a maior parte das partículas está concentrada no intervalo entre 4 e 18 μm , o percentual das partículas nessa faixa de tamanho é de 60,27% do total. A quantidade de argila localizada nas porções inferiores a 4 μm é de 20,24% e as localizadas nas porções superiores a 18 μm correspondem a 19,48% do total. Nessas amostras analisadas as menores partículas identificadas são de tamanho 0,3 μm , e as maiores identificadas possuem 62 μm .

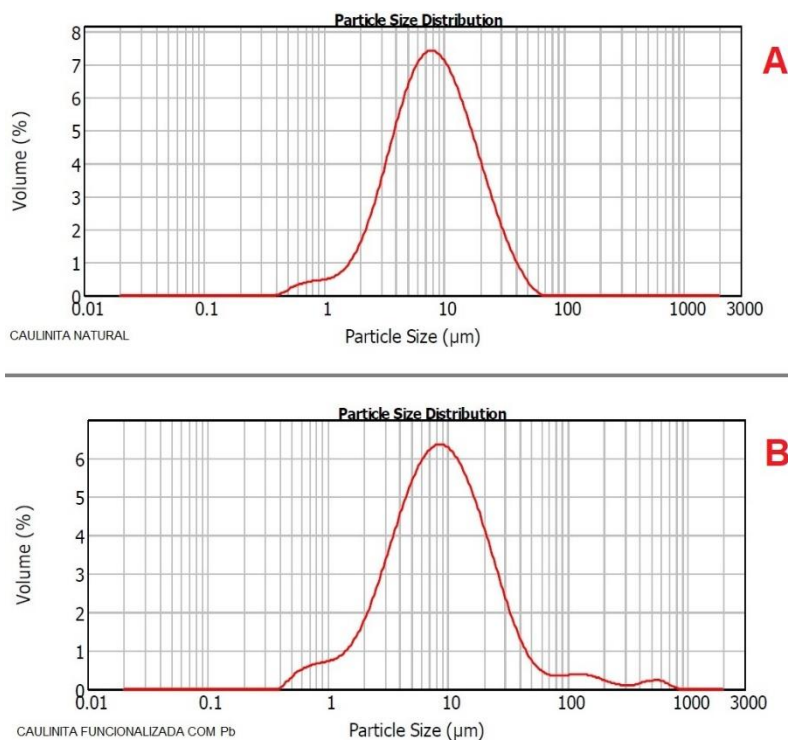


Gráfico 1: O gráfico **A** mostra a curva granulométrica da argila caulinita natural. O Gráfico **B** mostra a curva granulométrica da caulinita ativada e funcionalizada. Fonte: O autor (2018).

O **Gráfico 1B** apresenta a distribuição granulométrica da caulinita ativada e funcionalizada, e exibe praticamente as mesmas características do gráfico A, a única diferença que pode ser observada é que um pequeno percentual das partículas (aproximadamente 2%) apresenta tamanho superior a 62 μm , que foi o máximo valor identificado na argila natural. Essa característica pode estar relacionada a

aglomeração de partículas devido ao processo de ativação e funcionalização, gerando assim falsas partículas maiores.

5.1.2- Montmorilonita

O **Gráfico 2A** retrata a distribuição granulométrica da montmorilonita natural, nele observa-se uma grande variedade granulométrica onde 86,21% de suas partículas estão quase que igualmente distribuídas na faixa entre 4 e 125 μm . As partículas menores que 4 μm (entre 0,3 e 4 μm) correspondem a 12,6% do volume total enquanto as maiores que 125 μm correspondem a apenas 1,18%.

O **Gráfico 2B** mostra um cenário muito diferente do 2A, nele é possível observar uma diminuição considerável nas partículas menores e destaca-se o aparecimento, em grande volume, de partículas maiores que 1000 μm para a distribuição granulométrica da montmorilonita ativada e funcionalizada. Como não há presença de partículas maiores que 250 μm no material natural é improvável que essas partículas grandes tenham sido formadas, sendo a hipótese mais provável que sejam resultado do processo de ativação e funcionalização, onde houve aglomeração dos grãos, formando partículas grandes (característica também observada na caulinita ativada e funcionalizada).

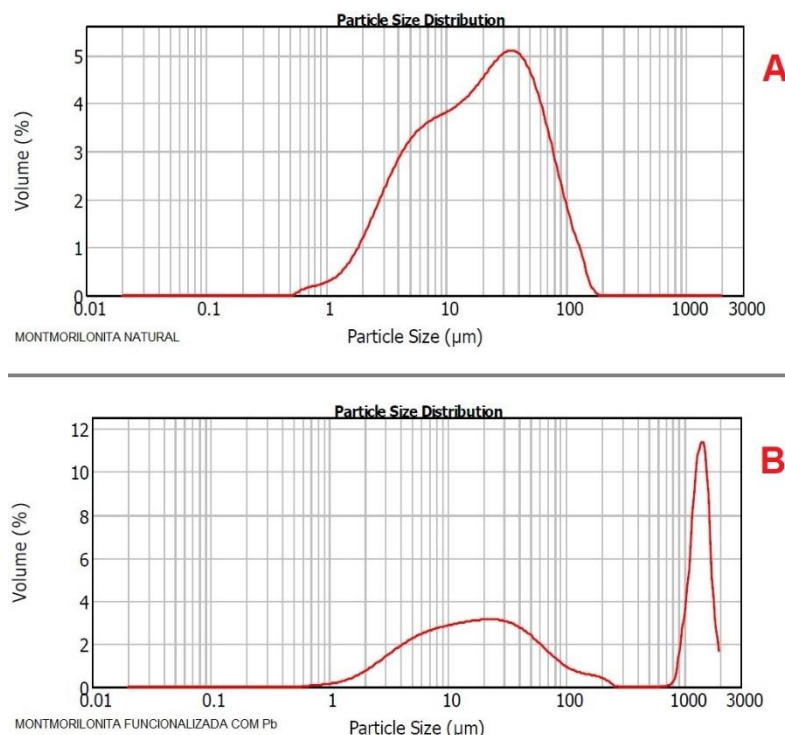


Gráfico 2: O gráfico A mostra a curva granulométrica da argila montmorilonita natural. O Gráfico B mostra a curva granulométrica da montmorilonita ativada e funcionalizada. Fonte: O autor (2018).

Para a argila caulinita, nos resultados de ambos os gráficos, pode-se dizer que o processo de ativação e funcionalização não gerou mudança significativa no material. A curva de distribuição granulométrica da argila ativada e funcionalizada se assemelha em quase todos os pontos quando comparada a curva da argila natural. Outra observação que pode ser feita é que o tamanho das partículas está dentro do esperado e é muito similar com a de trabalhos como os de Wang e Alvarado (2011), Kłosek-Wawrzyn e Małolepszy (2013) e Alberti *et al.*, (2017).

Ambos os gráficos da montmorilonita apresentam características fora do esperado. No gráfico da montmorilonita natural existe grande variedade granulométrica e quase totalidade das partículas apresentam tamanho maior que 2 μm, o que destoa com trabalhos anteriores como os de Hall *et al.*, (1983) e Mamane e Linden (2006), onde o tamanho das partículas da montmorilonita não passam de 2 μm. O gráfico com a montmorilonita ativada e funcionalizada mostra que o material passou por uma mudança durante o processo, onde houve aglomeração das partículas menores.

5.2 - Caracterização das argilas

A análise difratométrica mostrou que a maior parte dos picos que se sobressaem são característicos da caulinita (**Figura 18**). Esses dados corroboram para a classificação dada a essa argila até o presente momento no trabalho. Além da caulinita, outros picos revelaram também a presença da microclina, quartzo e muscovita.

O difratograma ilustrado na **Figura 19** foi gerado a partir das amostras de montmorilonita, e apesar de apresentar alguns picos de intensidade característicos de algumas fases da montmorilonita, não é possível identificar o pico mais característico dessa argila, que, como demonstrado em diversos trabalhos, fica comumente próximo a $2\theta = 7,0$ (MIGNONI *et al.*, 2007; TONNESEN *et al.*, 2010; ZATTA *et al.*, 2011). Isso ocorre não somente com a argila ativada e funcionalizada como também com a amostra natural, o que coloca em dúvida a classificação dada pelo fabricante. Outras duas fases foram identificadas em diversos picos nessas amostras, sendo elas a muscovita e o quartzo.

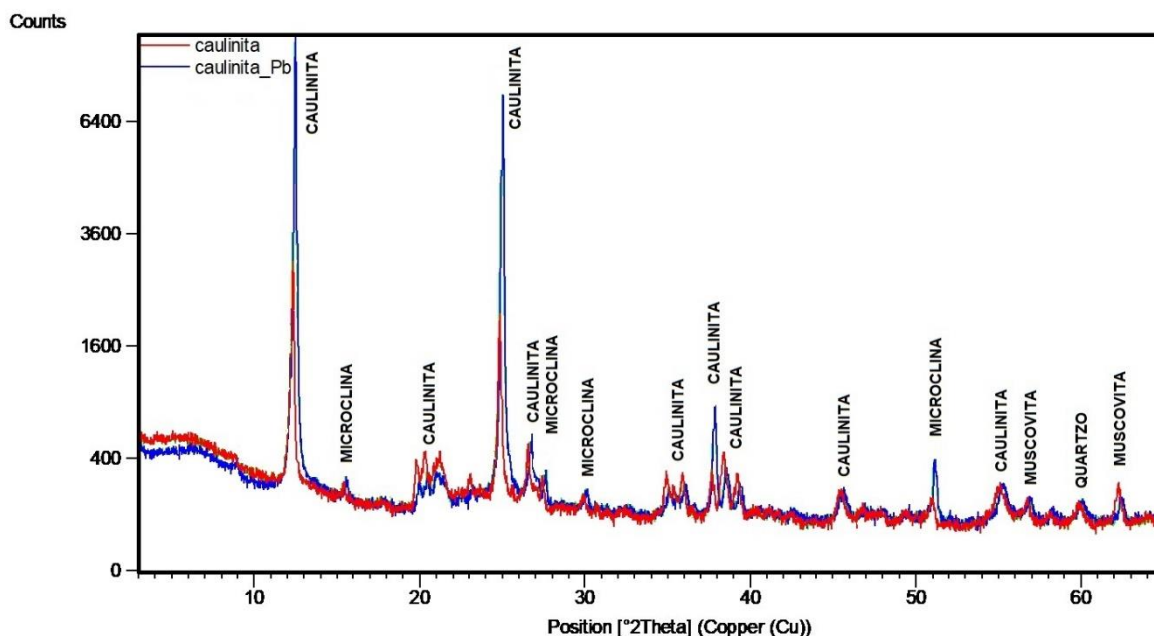


Figura 18: Difratogramas de raios- X para a caulinita natural e modificada (ativada e funcionalizada).
Fonte: O autor (2018).

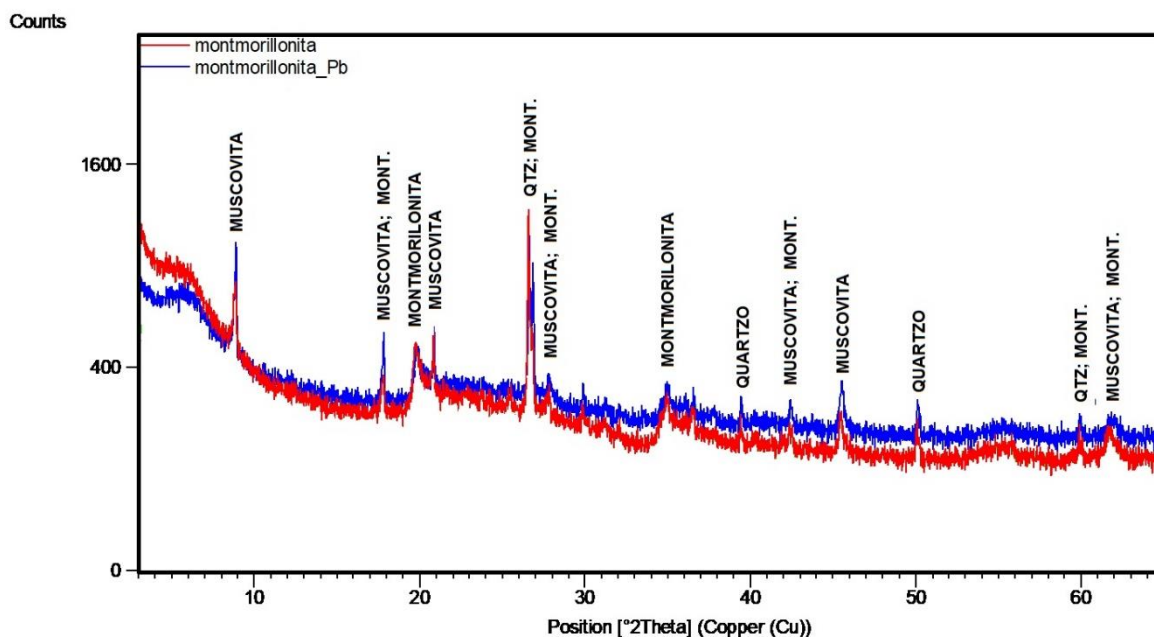


Figura 19: Difratoigramas de raios- X para a montmorillonita natural e modificada (ativada e funcionalizada com Pb). Fonte: O autor (2018)

Nas **figuras 20A, 21A, 22 e 23** é possível observar imagens de MEV da argila caulinita. A **Figura 20A** exibe um aspecto homogêneo onde a maior parte das partículas possuem tamanhos próximos. Nas **figuras 20A, 21A, 22 e 23** as imagens geradas evidenciam diversas estruturas em forma de pequenas folhas empilhadas (formando pequenas pilastras), placas distribuídas aleatoriamente e partículas em formato hexagonal (algumas com bordas irregulares). Imagens cilíndricas, com vacância gerada pela porosidade, são vistas nas **figuras 21A e 22**. Em praticamente todas as imagens da caulinita (exceção da Fig. 20 A) nota-se a presença de partículas aglomeradas nanodimensionais.

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, as amostras de montmorillonita (**Figuras 20B, 21B, 24 e 25**) mostram grãos de aspecto heterogêneo e distribuição irregular, com partículas de tamanhos variados, alguns expondo faces características da natureza lamelar conhecida desses materiais. Assim como na caulinita, na montmorillonita estão presentes partículas aglomeradas, algumas de hábito maciço e coeso, também são vistas placas distribuídas aleatoriamente, de forma não organizada e com bordas nem sempre regulares.

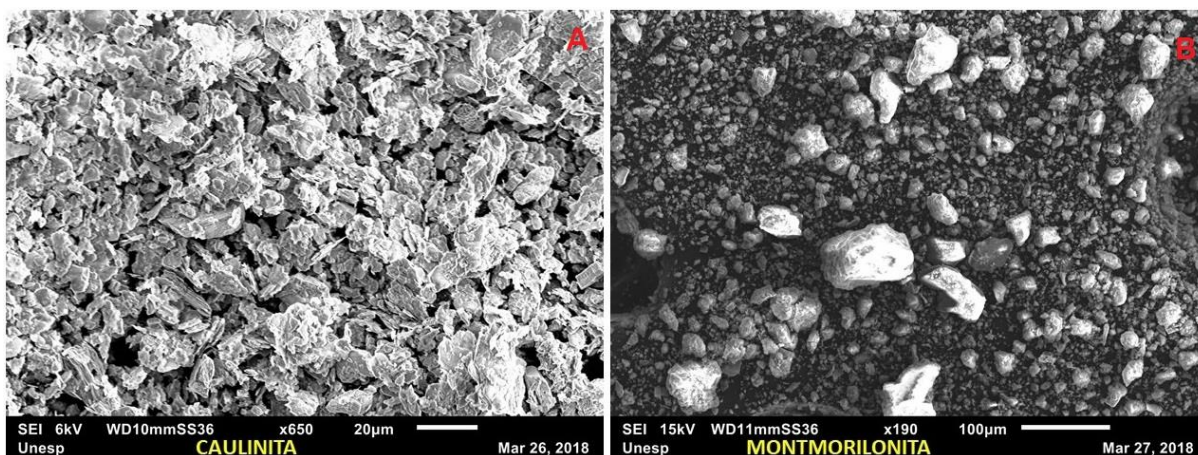


Figura 20: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das argilas caulinita (A) e montmorilonita (B). Fonte: O autor (2018).

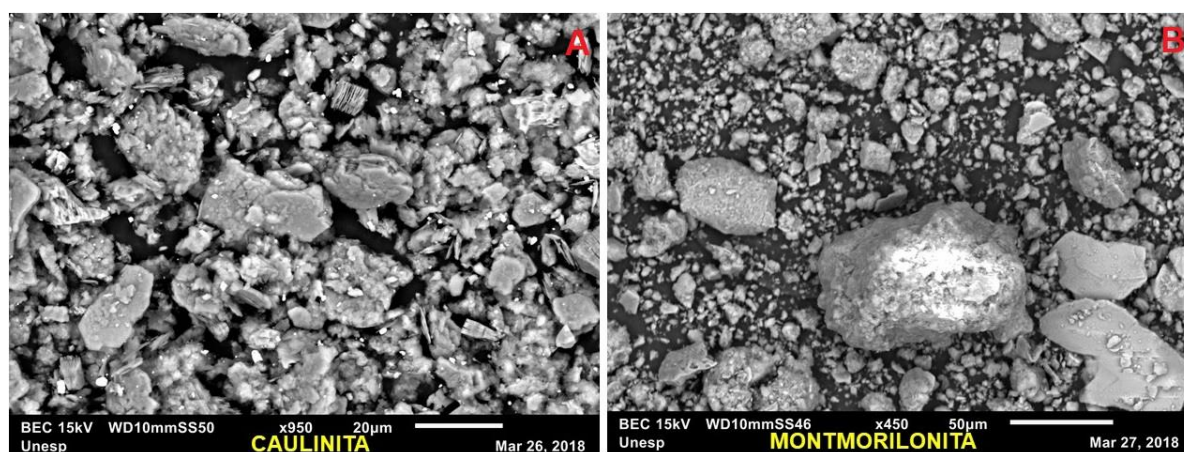


Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das argilas caulinita (A) e montmorilonita (B). Fonte: O autor (2018).

A **Figura 22** foi gerada a partir da amostra de caulinita natural e a imagem e os gráficos adquiridos pelo método de energia dispersiva (EDS) no MEV. O **gráfico A** corresponde aos pontos 2, 3, 4 e 5 da imagem. Neste gráfico a composição indicada pelo EDS é bem característica da caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$), nele podemos ver picos de oxigênio, alumínio e sílica, indicando que a maior parte dos pontos analisados correspondem a partículas de caulinita. O **gráfico B** mostra, além dos picos anteriormente citados, um pico de potássio, o que confirma a presença da microclina (previamente indicada no DRX).

Na **Figura 23**, gerada a partir da amostra de caulinita funcionalizada, o **gráfico A** mostra, além dos picos característicos da caulinita, também um pico de chumbo (Pb). A presença do Pb só foi observada na argila funcionalizada, este pico é um indicador de que há Pb adsorvido na caulinita e reforça os resultados de adsorção observados na análise do ICP. No **gráfico B** a composição indica que se trata de uma microclina e no **C** partícula de caulinita pura. Não foram observados picos de Pb

associados a microclina, o que demonstra que o Pb só está adsorvido aos grãos da caulinita.

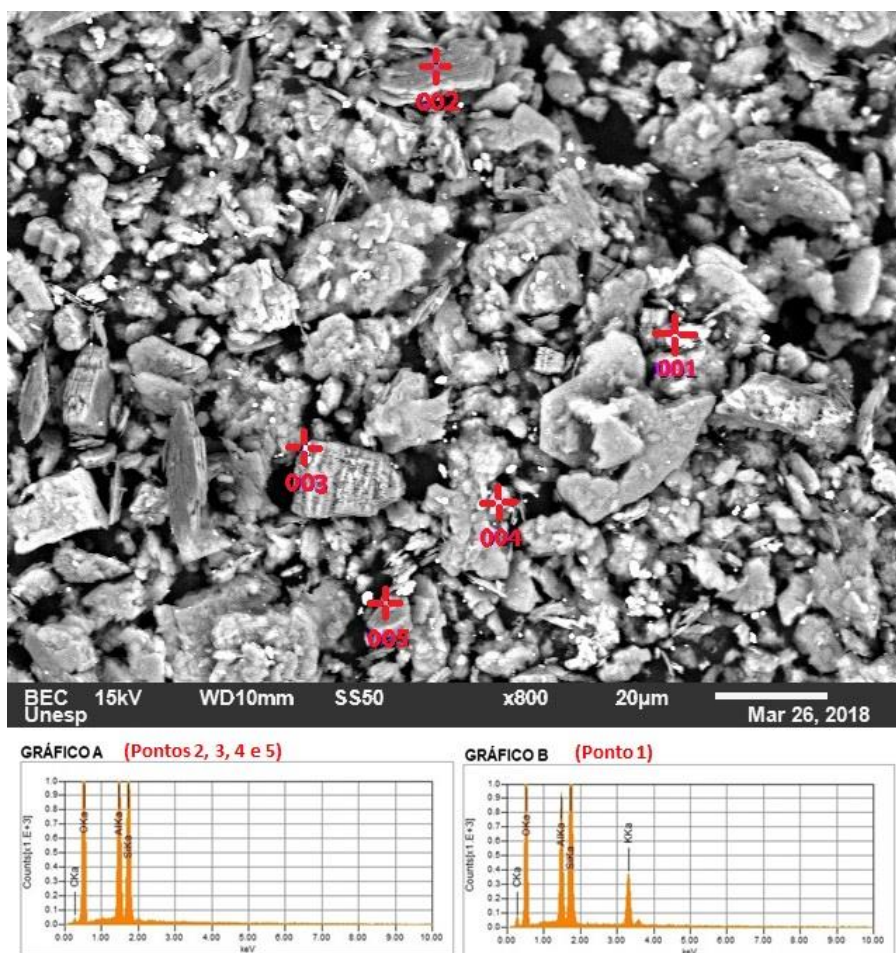


Figura 22: Imagem e gráficos adquiridos pelo método de energia dispersiva (EDS) no MEV. A amostra é da argila caulinita natural. Fonte: O autor (2018)

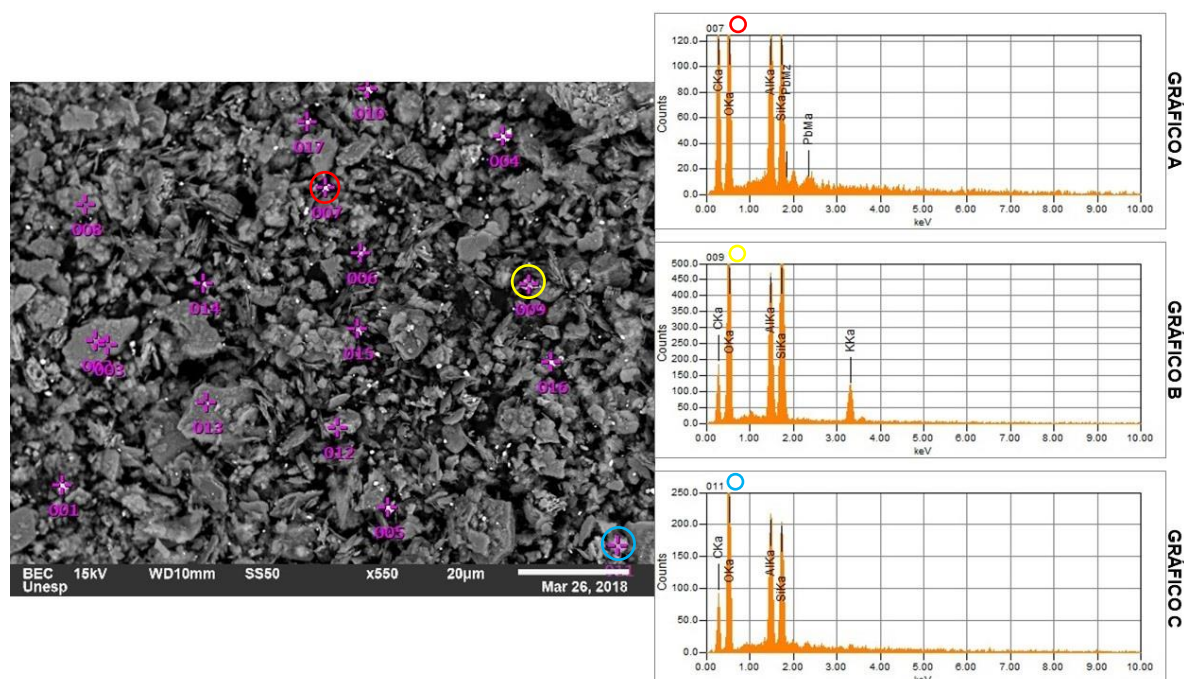


Figura 23: Imagem e gráficos adquiridos pelo método de energia dispersiva (EDS) no MEV. A amostra é da argila caulinita funcionalizada. Fonte: O autor (2018)

O **gráfico A** da **Figura 24** (montmorilonita natural) representa a composição dos pontos 1, 2, 3 e 5 da imagem. Os picos que se sobressaem apontam a presença de elementos químicos comumente presentes na montmorilonita (Si, Mg, Al e O), já o **gráfico B**, ponto 4 na figura, mostra uma composição mais característica da muscovita, fato também observado na difração de raio-x.

Na argila montmorilonita ativada e funcionalizada (**Figura 25**) foi observado que os picos de Mg ficaram sistematicamente mais raros ou mais sutis, como ilustrado nos **gráficos A e C**. Picos de Pb estão presentes nos **gráficos A e C**, mostrando que houve adsorção desse metal pelas partículas de argila. O **gráfico B** exibe composição característica do quartzo, ocorrência também confirmada pela DRX.

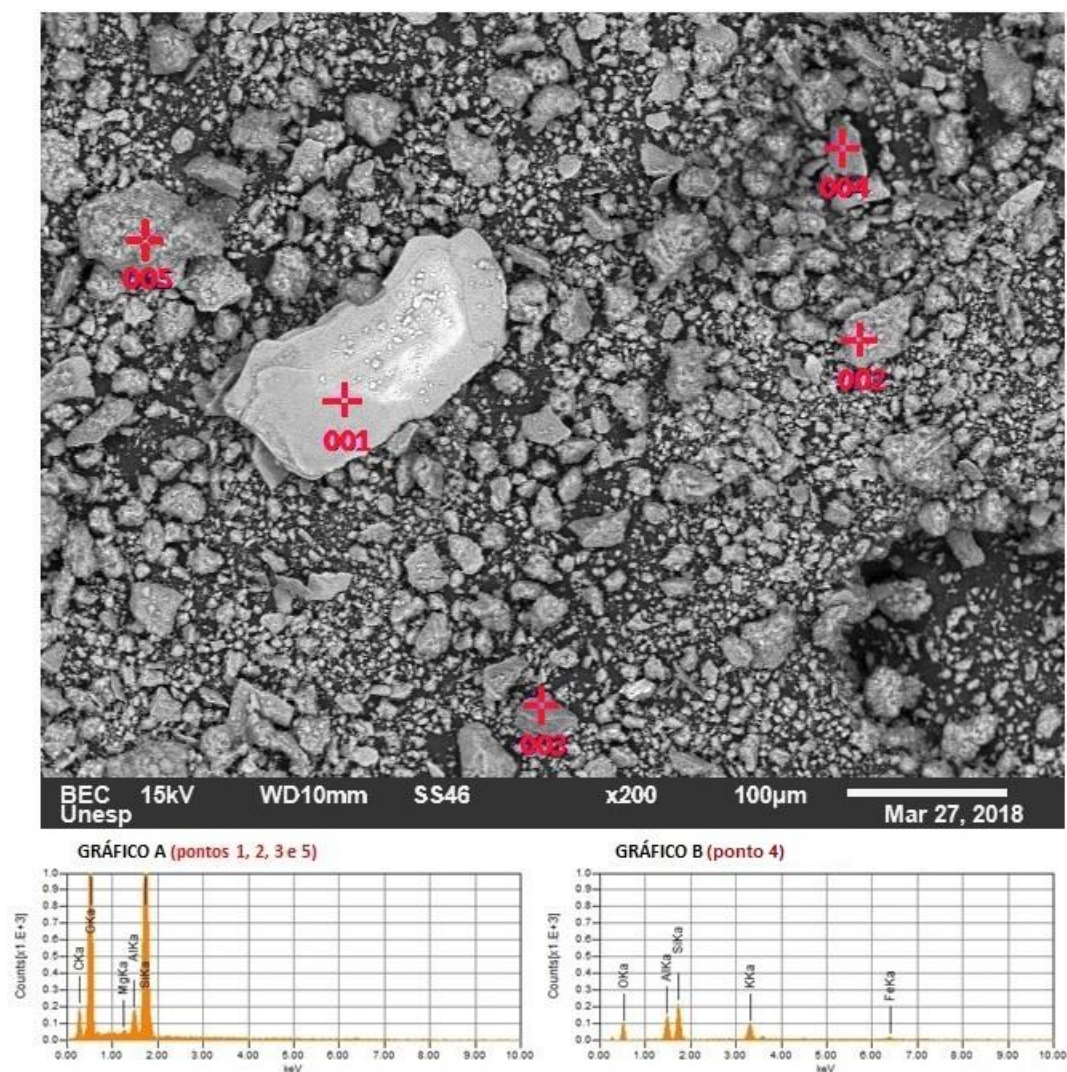


Figura 24: Imagem e gráficos adquiridos pelo método de energia dispersiva (EDS) no MEV. A amostra é da argila montmorilonita natural. Fonte: O autor (2018)

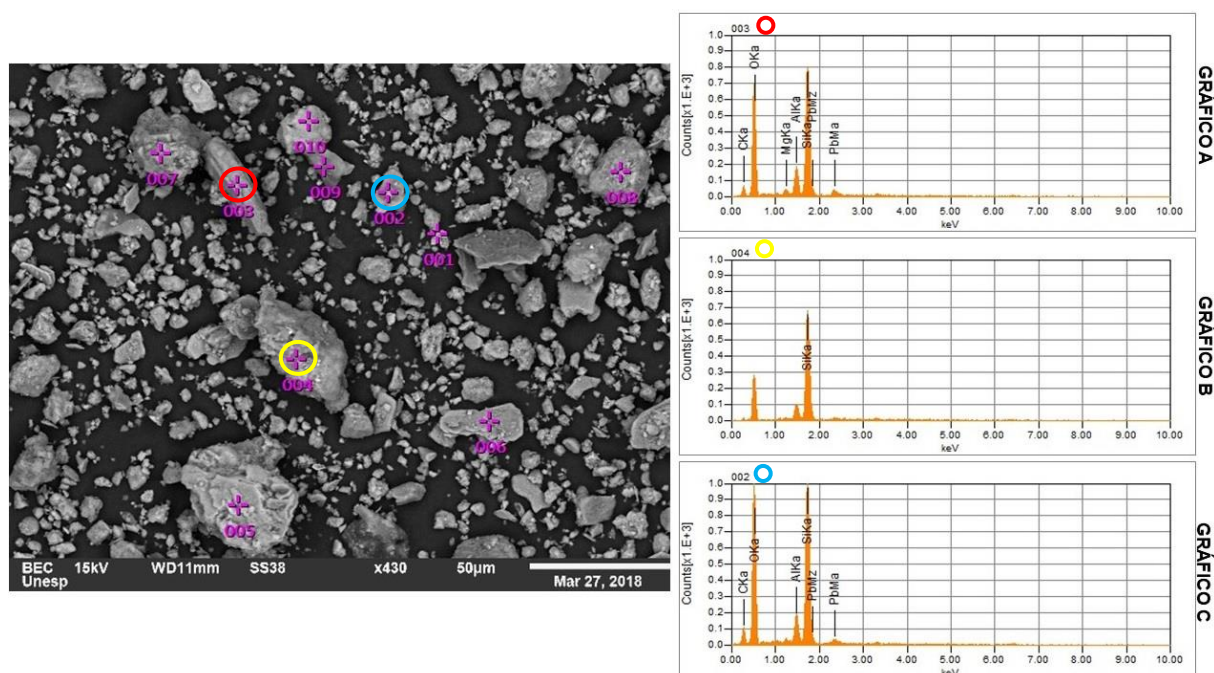


Figura 25: Imagem e gráficos adquiridos pelo método de energia dispersiva (EDS) no MEV. A amostra é da argila montmorilonita funcionalizada. Fonte: O autor (2018)

Os resultados para capacidade de troca catiônica (CTC) e área superficial específica (ASE) das argilas em condições naturais, obtidos pelo método de adsorção do azul de metileno, estão apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3: CTC e ASE da caulinita e da montmorilonita.

Argila	CTC (meq/ 100g)	CTC (cmol _c /Kg)	ASE m ² /g
Caulinita	4,9	4,9	38,2
Montmorilonita	37,6	37,6	293,1

Fonte: O autor (2018).

5.3- Quantidade de Pb²⁺ adsorvido pelas argilas

Os valores de adsorção do Pb obtidos após leitura no ICP estão apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4: Valores de Pb em mg/g adsorvido pelas argilas.

Argila	Valor de Pb adsorvido em mg/g
Caulinita	28,00
Montmorilonita	8,00

Fonte: O autor (2018)

Mesmo com valores maiores de CTC e ASE, a montmorilonita mostrou uma capacidade muito menor de adsorção do Pb, contrariando o que era esperado e

confirmando a dúvida sobre a pureza e a denominação de montmorilonita dada pelo fabricante.

5.4 - Resultados dos testes de remoção do fosfato utilizando as argilas funcionalizadas.

5.4.1- Eficiência das argilas modificadas na remoção do PO_4^{3-}

A primeira sequência de análises foi executada utilizando uma concentração de 1,07 mg/L de PO_4^{3-} em contato com 1g de cada argila. Essa sequência foi realizada visando verificar a eficácia do método proposto neste trabalho.

Caulinita

A **Tabela 5** mostra os valores de remoção do fosfato adquiridos no teste de 24 horas de contato. Os testes de remoção do fosfato utilizando a caulinita ativada e funcionalizada mostraram que a argila, depois de modificada, foi capaz de remover 100% do fosfato da solução, pois todos os resultados obtidos ficaram abaixo do limite inferior de detecção do espectrofotômetro (faixa de 2,0 mg/L a 0,2 mg/L).

Em contrapartida aos resultados utilizando a caulinita modificada, quando utilizada a caulinita natural (**Tabela 6**) não houve remoção alguma do fosfato. Os valores chegaram a ficar maiores do que o da solução inicial (possivelmente devido impurezas contidas na argila). Esses resultados mostram a importância do processo de ativação (com NaCl) e funcionalização (com Pb) na caulinita, pois quando utilizada em seu estado natural ela não é capaz de agir como agente removedor de fosfato das águas.

Tabela 5: Valores de PO_4^{3-} após o teste de remoção por precipitação, utilizando a caulinita ativada e funcionalizada.

Caulinita ativada e funcionalizada + solução de $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	Valores em mg/L de PO_4^{3-}
Amostra 1	< L.D
Amostra 2	< L.D
Amostra 3	< L.D

Fonte: O autor (2018)

Tabela 6: Valores de PO_4^{3-} após o teste de remoção por precipitação, utilizando a caulinita natural.

Caulinita natural + solução de $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	Valores em mg/L de PO_4^{3-}
Amostra 1	1,28
Amostra 2	1,34
Amostra 3	1,33

Fonte: O autor (2018)

Montmorilonita

Os valores apresentados nas **tabelas 7 e 8** mostram que a montmorilonita utilizada nessa pesquisa não apresentou os resultados esperados. A montmorilonita natural (**Tabela 8**) foi capaz de remover a mesma quantidade ou até mais fosfato (até 86% dos 1,07 mg/L) da solução utilizada do que a argila modificada. Na **tabela 7**, onde foi utilizada a argila ativada e funcionalizada, em contato por 24 horas com a solução de fosfato, houve remoção de 73% dos 1,07 mg/L iniciais. Após essas análises pudemos concluir que a montmorilonita, utilizada nessa pesquisa, tem a capacidade máxima de remover 0,87 mg/L de PO_4^{3-} e que essa remoção independe do processo de ativação e funcionalização.

Tabela 7: Valores de PO_4^{3-} após o teste de remoção por precipitação, utilizando a montmorilonita ativada e funcionalizada.

Montmorilonita ativada e funcionalizada + solução de $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	Valores em mg/L de PO_4^{3-}
Amostra 1	0,28
Amostra 2	0,45
Amostra 3	0,42

Fonte: O autor (2018)

Tabela 8: Valores de PO_4^{3-} após o teste de remoção por precipitação, utilizando a montmorilonita natural.

Montmorilonita natural + solução de $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	Valores em mg/L de PO_4^{3-}
Amostra 1	0,20
Amostra 2	0,23
Amostra 3	0,15

Fonte: O autor (2018)

5.4.2- Relação entre o tempo de contato da reação e a remoção de fosfato

Os testes de tempo (**Tabela 9**) também revelaram que a reação de precipitação entre a caulinita funcionalizada e a solução de fosfato acontece quase que instantaneamente. Após apenas homogeneização e agitação mecânica por 1 minuto a remoção do PO_4^{3-} foi de 100%, visto que todos os valores obtidos ficaram abaixo do limite de detecção.

Tabela 9: Valores de PO_4^{3-} de acordo com o tempo de reação entre a caulinita e a solução de fosfato.

Tempo de contato em minutos	Valores em mg/L de PO_4^{3-}
01	< L.D
05	< L.D
60	< L.D
120	< L.D

Fonte: O autor (2018)

Os resultados por tempo (**Tabela 10**) mostram que a montmorilonita segue o mesmo padrão da caulinita quanto a tempo de reação. Quando a mesma entra contato com a solução de fosfato a reação também ocorre quase que instantaneamente, no menor tempo de contato a remoção chega a ser até um pouco maior do que quando maior tempo de contato. O que difere a montmorilonita da caulinita é que essa rápida remoção não ocorre somente nas argilas modificadas, ocorre também na argila natural, mostrando assim que a remoção independe do processo de ativação e funcionalização.

Tabela 10: Valores de PO_4^{3-} de acordo com o tempo de reação entre a montmorilonita e a solução de fosfato.

Tempo de contato em minutos	Valores em mg/L de PO_4^{3-}
01	0,16
05	0,20
60	0,22

Fonte: O autor (2018)

Os resultados para os dois tipos de argilas demonstraram que não é necessário um período prolongado de contato entre as argilas e a solução de fosfato para que a reação de precipitação ocorra. Observando os resultados fica claro que a reação ocorre quase que instantaneamente em ambos os casos e que um contato muito longo pode até ser desfavorável ao objetivo proposto.

5.4.3- Potencial máximo da caulinita funcionalizada na remoção do fosfato

Para apurar qual seria a capacidade máxima de remoção utilizou-se somente a argila caulinita, essa escolha foi devido ao fato de a caulinita ter sido capaz de remover todo o fosfato presente na solução, ficando assim impossível quantificar o valor máximo de sua capacidade nesse momento. Outro motivo foi o de já ter sido possível quantificar a capacidade máxima de remoção da montmorilonita nos testes efetuados com a concentração de 1,07 mg/L, onde ela foi capaz de remover 0,87 mg/L de PO_4^{3-} . Essa escolha também se justifica por haver disparidades entre o que se é esperado da argila montmorilonita e o que foi encontrado até então nas análises do material.

O potencial máximo da caulinita foi encontrado utilizando diferentes concentrações de PO_4^{3-} , demonstradas na **tabela 11**. Ao decorrer dos testes a caulinita revelou uma alta capacidade de remoção e, como exibidos na tabela, os resultados mostraram que cada grama da argila modificada foi capaz de remover até 8,4 mg/L de PO_4^{3-} em solução.

Tabela 11: Remoção do PO_4^{3-} em diferentes concentrações utilizando 1g de caulinita funcionalizada com Pb.

Valores PO_4^{3-} em mg/L das soluções	Valores finais de PO_4^{3-} em mg/L após contato com 1g de caulinita funcionalizada
1,16	< L.D
2,0	< L.D
3,5	< L.D
4,0	< L.D
5,5	< L.D
7,0	< L.D
8,6	0,2

Fonte: O autor (2019)

5.4.4- Influência da concentração de PO_4^{3-} e da caulinita modificada no pH da solução.

O **gráfico 3** apresenta os valores de pH conforme há variação nas concentrações de fosfato. Fica claro ao observá-lo que as mudanças são muito pequenas, variando sempre dentro da faixa de 5,7 a 6,1. A **tabela 12** mostra o pH após a etapa de tratamento, quando a solução entra em contato com a caulinita funcionalizada, nesta tabela é possível constatar que não há mudança significativa do pH e que o contato com a argila não gera um padrão de alteração.

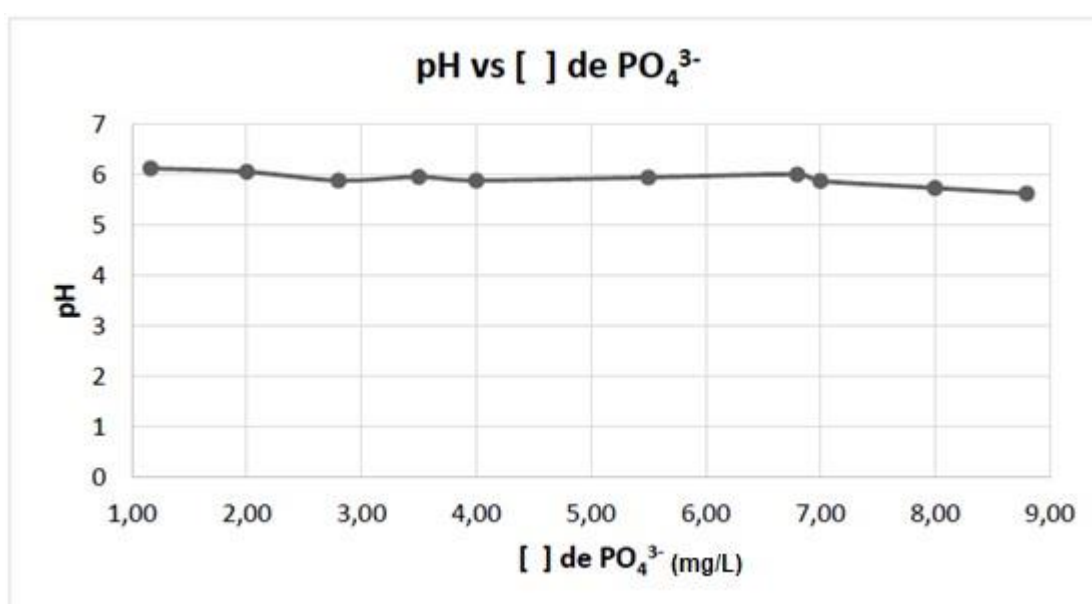


Gráfico 3: Gráfico da variação do pH vs a concentração de PO_4^{3-} . Fonte: O autor (2019)

Tabela 12: Valores de pH nas concentrações 2,0 e 5,5 mg/L antes e após o contato com a caulinita funcionalizada com Pb.

[] de PO_4^{3-} em mg/L	pH antes do contato com a argila	pH após o contato com a argila
2,0	6,0	5,7
5,5	5,95	6,0

Fonte: O autor (2019)

Partindo desses resultados (**Tabela 12**) podemos concluir que durante o processo de remoção do fosfato não houveram grandes variações de pH, mesmo quando utilizadas diferentes concentrações.

5.5.5- Resultados do MEV, método de energia dispersiva (EDS), nas argilas residuais após as etapas de remoção do fosfato.

Análises composicionais pelo método EDS foram efetuadas nos pontos indicados em vermelho na **figura 26**. Os resultados dos picos composicionais de cada ponto estão apresentados nos **gráficos A, B e C** da figura. Nos gráficos, além dos picos característicos da caulinita podemos também encontrar picos bem evidentes do elemento fósforo (em amarelo no gráfico) e do chumbo (em azul). Esses elementos encontrados em um mesmo local são um grande indicativo de que o ponto analisado corresponde ao mineral hidroxipiromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) precipitado. Na imagem podemos identificar que a hidroxipiromorfita aparece com coloração mais clara, de forma disseminada e sem seguir um padrão morfológico específico. Os picos correspondentes a caulinita podem ser devido interferência dos grãos no entorno e embaixo do mineral precipitado. Esses resultados, adquiridos através do método EDS, contribuem para a conclusão de que a remoção do fosfato é realmente em consequência da precipitação da hidroxipiromorfita

As análises de MEV também foram realizadas para a montmorilonita após etapa de tratamento, mas devido sua baixa capacidade de remoção do fosfato não foi possível encontrar pelo método EDS os minerais de hidroxipiromorfita precipitados.

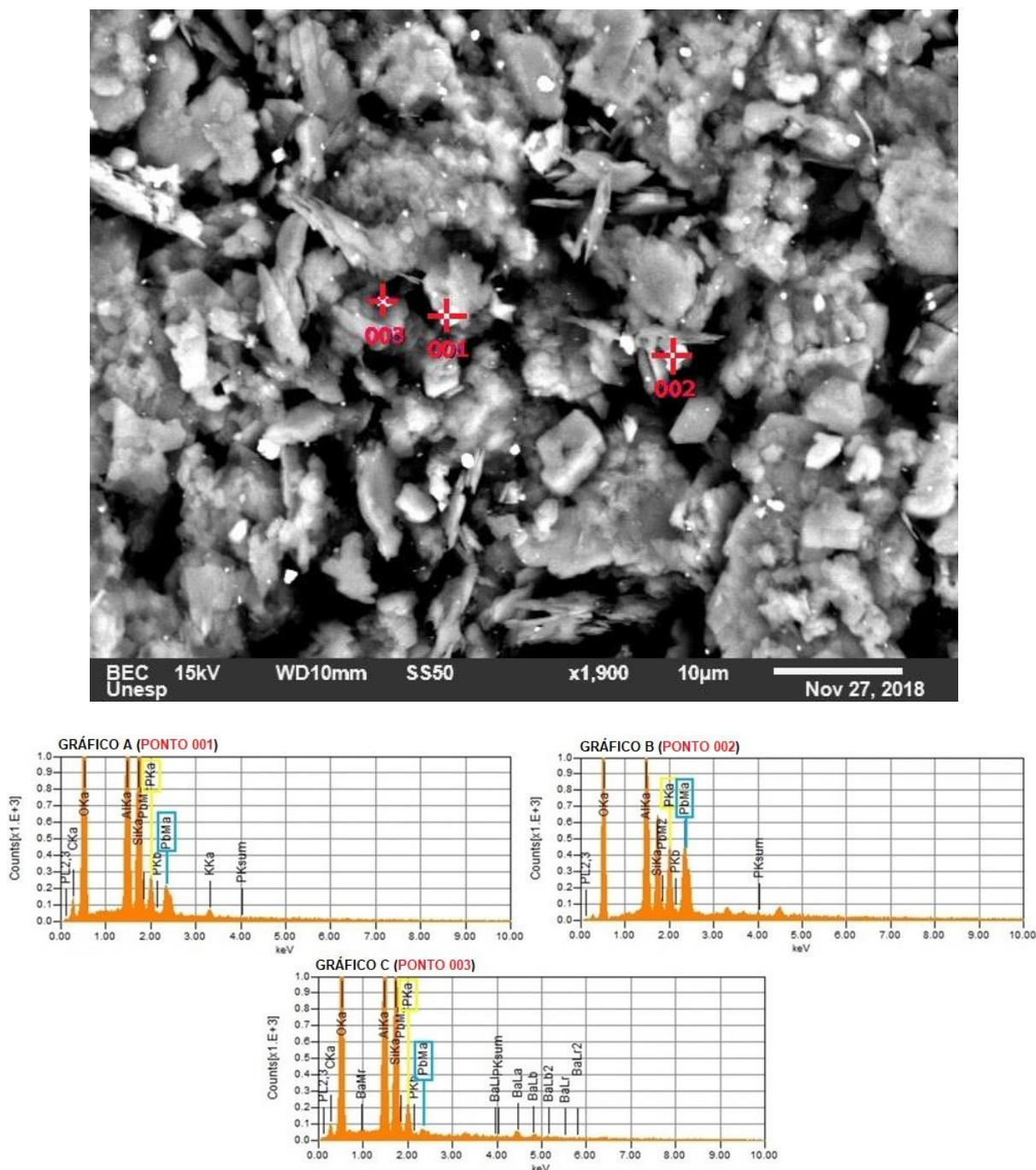


Figura 26: Imagem e gráficos adquiridos pelo método de energia dispersiva (EDS) no MEV. A amostra é da argila caulinita residual após as etapas de remoção do fosfato por precipitação da hidroxipiromorfita. Os gráficos apresentam os picos composicionais de cada ponto. Fonte: O autor (2018).

5.5 - Análise da presença de Pb residual nas águas após concluídas as etapas de tratamento com a argilas funcionalizadas

Ensaios utilizando a técnica do ICP-OES revelaram que após a etapa de tratamento utilizando argila funcionalizada com Pb para remover fosfato das soluções, o líquido já tratado, que representaria os efluentes tratados em condições reais,

apresentou Pb remanescente em algumas análises. Observando o **gráfico 4** (que apresenta os valores de Pb vs concentração de PO_4^{3-} , utilizando a caulinita funcionalizada no tratamento) é notório que quando coloca-se a argila em contato com soluções de fosfato inferiores a 4 mg/L, acaba ocorrendo a presença de Pb remanescente no líquido tratado. O valor de chumbo aumenta conforme a concentração de fosfato diminui, mostrando assim que durante o processo de tratamento se uma alta quantidade de Pb adsorvido não for utilizado na precipitação do mineral de hidroxipiromorfita ele pode voltar para as águas. No entanto para grandes concentrações de fosfato, como no caso de esgoto doméstico, o método proposto é muito eficiente e não gera Pb residual.

Na análise de presença de Pb, após etapas de tratamento, utilizando a montmorilonita verificou-se um alto valor de Pb remanescente no sobrenadante. Quando comparada essa informação com os resultados encontrados na caulinita é fácil visualizar que esse Pb remanescente é devido à baixa capacidade da montmorilonita de remover PO_4^{3-} pela precipitação do mineral de hidroxipiromorfita. Esses resultados inviabilizam o uso da montmorilonita funcionalizada no tratamento da remoção de fosfato em qualquer tipo de efluente.

Para que não houvesse dúvida da origem do Pb residual no líquido resultante do tratamento, a água milli-Q utilizada para o preparo das soluções e o ácido nítrico utilizado na acidificação das amostras também foram testados para presença de Pb. O resultado para ambos foi de ausência de Pb, excluindo assim a possibilidade de a origem do Pb ser externa ao processo de remoção.

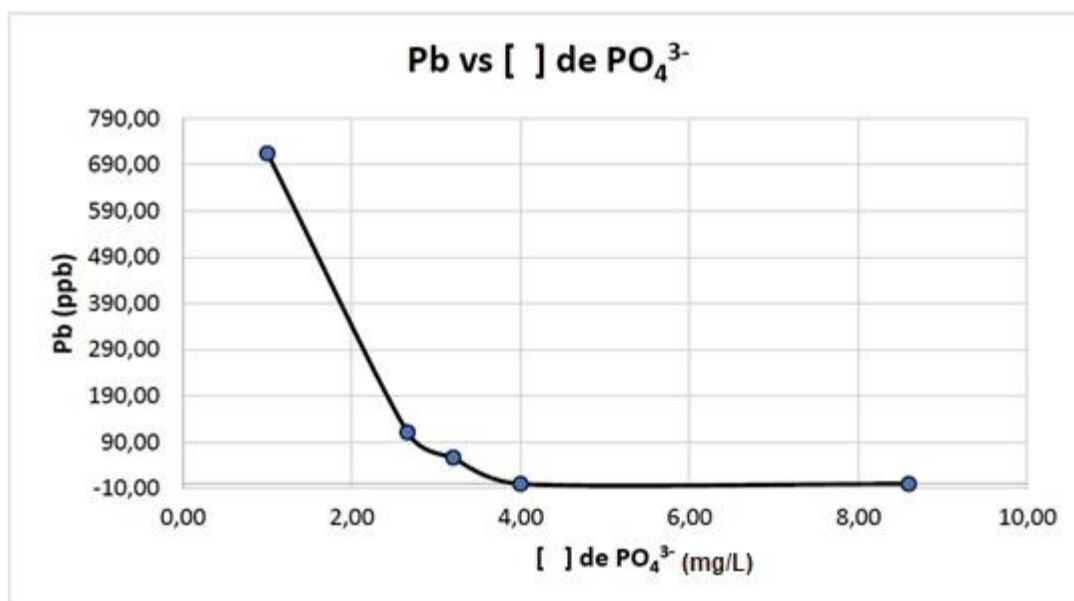


Gráfico 4: Valores de Pb em ppb vs concentração de PO₄³⁻, utilizando a caulinita funcionalizada no tratamento. Fonte: O autor (2019)

5.6- Resultados dos testes de remoção de fosfato em condições naturais utilizando esgoto doméstico antes e após as etapas convencionais de tratamento

5.6.1- Caracterização das amostras de esgoto doméstico antes e após etapas convencionais de tratamento

A **tabela 13** apresenta os valores obtidos de oxigênio dissolvido, temperatura, pH e condutividade elétrica (C.E) de cada amostra colhida em campo.

Os valores de oxigênio dissolvido nas amostras de entrada (ponto de captação do esgoto) é, como esperado, um valor baixo, indicando alta quantidade de matéria orgânica e, por consequência, atividade microbiana devido ao processo de decomposição da matéria. Quanto maior a quantidade de matéria orgânica, maior a atividade microbiana e maior é o consumo de OD. As amostras de saída já apresentaram um valor mais elevado, chegando próximo ao valor da classe 3 nos padrões de qualidade da água descritos na resolução CONAMA 357/2005 (onde o valor mínimo permitido de OD é de 4 mg/L).

A temperatura não teve grande variação entre as amostras, se mantendo sempre na média dos 31°C. Essa temperatura é provavelmente devida as condições climáticas no dia da coleta (dia quente de verão). Os valores de pH também não apresentaram grande variação, se mantendo sempre próximo ao pH neutro.

Embora não exista um padrão ideal de condutividade elétrica na legislação devido sua dependência de outros fatores para indicativo de poluição, Von Sperling (2007) descreve as águas naturais com teores de condutividade na faixa de 10 a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, e descreve também que em ambientes poluídos por esgotos domésticos os valores ficam bem mais altos, chegando até 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Os valores medidos nas amostras de entrada são característicos de esgoto doméstico, onde há grande quantidade de íons provenientes de substâncias polares, comumente sais inorgânicos, dissolvidos na água, como cloretos, sulfetos, carbonatos, fosfatos. Mesmo após as etapas convencionais de tratamento, praticadas pela E.T.E responsável pelas amostras em estudo, os valores de CE continuaram altos, indicando que o processo pode ser pouco eficiente na remoção de substâncias como o fosfato.

Além do cheiro característico de esgoto, em uma análise visual dos recipientes contendo os efluentes foi possível ver que as amostras de entrada eram bastante turvas e com muitos sólidos em suspensão (**Figura 27**). Essas são características esperadas quando analisamos o esgoto doméstico antes do tratamento. O que ocorre é que nas amostras de saída embora elas já não estivessem tão turvas ainda assim possuíam sólidos em suspensão (**Figura 27**) e mau odor, corroborando com a ideia que os valores de CE que indicavam que talvez as etapas convencionais de tratamento não estivessem sendo eficientes.

As leituras do Pb foram para garantir que não tivesse ocorrido a entrada de Pb fora do processo, os resultados indicaram que não havia presença de Pb em nenhuma das amostras coletadas.

Tabela 13: Valores obtidos de oxigênio dissolvido, temperatura, pH e condutividade elétrica (C.E) de cada amostra coletada em campo.

Amostra	OD (mg/L)	T °C	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Pb (ppb)
Entrada 01	1,60	31,3	7,3	587	< L.D
Entrada 02	1,57	31,0	7,3	580	< L.D
Entrada 03	1,58	31,4	7,3	590	< L.D
Saída 01	3,65	31,4	7,2	424	< L.D
Saída 02	4,28	31,4	7,2	429	< L.D

Fonte: O autor (2018)

5.6.2- Tratamento do esgoto doméstico utilizando caulinita funcionalizada com Pb.

Na **tabela 14** estão dispostos os valores de PO_4^{3-} presentes nas amostras de esgoto doméstico antes (quando feita a coleta) e após o tratamento com caulinita funcionalizada com Pb. Os valores obtidos indicam amostras com uma alta concentração de fosfato. Mesmo após as etapas de tratamento convencionais os valores ainda continuam muito acima do desejado (aproximadamente 3,85 mg/L de PO_4^{3-}), já que de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005 o maior nível de concentração de fósforo total para que a água, mediante tratamentos, possa ser utilizada para consumo humano é de 0,15 mg/L para ambiente lótico (como é o caso do corpo receptor desses efluentes após tratamento).

Altos índices de nutrientes, como o fosfato, quando despejados nos corpos d'água acabam colaborando com a eutrofização das águas. Isso acontece porque o excesso de nutrientes induz a multiplicação de microrganismos, por exemplo as algas, que vão acabar formando uma camada densa na superfície impedindo assim a penetração da luz solar. A redução da taxa fotossintética ocasiona déficit de oxigênio para atender a demanda dos organismos aeróbios (peixes, mamíferos aquáticos e etc.), que acabam morrendo e aumentando ainda mais o teor de matéria orgânica no meio.

Tabela 14: valores de PO_4^{3-} presentes nas amostras reais de esgoto antes (quando feita a coleta) e após o tratamento com caulinita funcionalizada com Pb.

Amostra	PO_4^{3-} presente na amostra (mg/L)	PO_4^{3-} após tratamento com caulinita funcionalizada (mg/L)
Entrada 01	6,1 mg/L	< L.D
Entrada 02	6,2 mg/L	< L.D
Entrada 03	6,1 mg/L	< L.D
Saída 01	3,8 mg/L	< L.D
Saída 02	3,9 mg/L	< L.D

Fonte: O autor (2018)

Após tratamento com caulinita funcionalizada os valores de PO_4^{3-} nas amostras ficaram abaixo do limite de detecção, mostrando assim a eficiência do método quando

este é empregado também em condições reais, onde há necessidade da remoção do fosfato para preservação da qualidade das águas.

Embora o método utilizando a argila funcionalizada tenha se mostrado eficiente para todos os valores de fosfato encontrados nas amostras de esgoto (entradas e saídas) é indicado que o tratamento seja empregado nos primeiros estágios do processo, onde os valores de PO_4^{3-} são superiores a 4 mg/L. Essa recomendação é para garantir que ao utilizar a argila funcionalizada não exista a chance de que ocorra Pb residual nas águas já tratadas, já que testes feitos em diferentes concentrações indicaram que baixas concentrações de fosfato propiciam esse cenário.



Figura 27: Amostras de esgoto coletadas no ponto de captação do esgoto, amostras de entrada, e após etapas convencionais de tratamento da E.T.E, amostras de saída. Fonte: O autor (2018)

6- CONCLUSÕES

O método de remoção do fosfato pelo processo físico-químico de precipitação da hidroxipiromorfita, utilizando argilas ativadas com o NaCl e funcionalizadas com o Pb, obteve diferentes resultados quando utilizada a caulinita e quando utilizada a montmorilonita.

A argila caulinita após passar por processo de ativação e funcionalização se mostrou muito eficiente na remoção do fosfato, chegando a ser capaz de remover até 8,4 mg/L de PO_4^{3-} por grama de argila. Testes de remoção utilizando a argila natural mostraram que sem passar pelo processo de modificação a caulinita não é capaz de remover nenhuma quantidade de fosfato, mostrando assim a importância da ativação e funcionalização dessa argila para o método em estudo. Testes de tempo do contato entre a caulinita e a solução de fosfato mostraram que o tempo necessário para a reação de precipitação ocorrer é de no máximo 1 minuto, podendo dizer que a reação ocorre instantaneamente. Quando analisado o sobrenadante após as etapas de tratamento foi identificada a presença de Pb remanescente no líquido quando a caulinita funcionalizada reage com concentrações de PO_4^{3-} inferiores a 4 mg/L, por isso o tratamento utilizando essa argila somente é indicado para concentrações mais elevadas de fosfato como é o caso do esgoto doméstico. Estudos com amostras reais de esgoto doméstico revelaram que utilizar a caulinita funcionalizada para o tratamento desse tipo de efluente é muito eficiente, comprova-se isso com o resultado da remoção total dos 6,1 mg/L de PO_4^{3-} encontrados no ponto de captação do esgoto. Mesmo o método sendo comprovadamente eficiente recomenda-se utilizar a argila nas etapas iniciais de tratamento, onde o valor de fosfato presente é comumente superior a 4 mg/L (para maior segurança recomenda-se quantificar esse valor antes de executar o tratamento), descartando assim qualquer chance de que fique resíduo de Pb no efluente tratado.

Os resultados obtidos com a montmorilonita funcionalizada na remoção de PO_4^{3-} não foram tão favoráveis ao seu uso como o da caulinita. A montmorilonita modificada foi capaz de remover apenas 0,87 mg/L de fosfato das soluções e a mesma remoção foi obtida quando utilizada a argila em seu estado natural (sem ativar e funcionalizar), sendo assim o processo de ativação e funcionalização comprovadamente ineficiente para essa argila. Embora os resultados de remoção tenham sido muito baixos o tempo necessário para reação ocorrer foi o mesmo que para a caulinita, de no máximo 1

minuto de contato entre a argila e a solução de fosfato. Outro fator que inviabiliza o uso da montmorilonita modificada em condições reais é que após a etapa de tratamento houve grande quantidade de Pb remanescente no líquido tratado, o que acaba oferecendo risco de contaminação por Pb das águas dos corpos que receptorão os efluentes tratados. Essa ineficiência no uso da montmorilonita pode ter ocorrido devido a possibilidade de a argila não ser realmente montmorilonita, como foi denominada pelo fabricante. O que sugere isso são os diversos testes aplicados nesse trabalho que mostraram divergência entre as características encontradas na literatura e os resultados encontrados.

Recomenda-se que sejam feitos, posteriormente, teste em maiores escalas, a fim de verificar a exequibilidade do método aplicado nesse trabalho em uma escala real de tratamento de esgoto doméstico. Propõe-se ainda que sejam feitos testes futuros utilizando a montmorilonita natural na remoção de baixas concentrações de fosfato, já que durante esse trabalho ela demonstrou possuir esse potencial. Recomenda-se que sejam utilizadas fontes variadas de montmorilonita para que os resultados sejam representativos das condições reais.

7- REFERÊNCIAS

- ALBERS, A. P. F et. al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica** **48**, v. 305, p. 34-37. 2002.
- ALBERTI, Heber Luiz Caponi et al. **Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas impactadas pela drenagem ácida da mina de urânio-Osamu Utsumi, planalto de Poços de Caldas (MG)**. 2017.
- ASTM. **Standard test method for methylene blue index of clay (C 837-99)**. Annual Book of ASTM Standards, v. 15, 1984.
- BARRETO, E. C. J. **Caracterização física, química, mineralógica e micromorfológica do solo mole do Porto de Santana**. Dissertação (mestrado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2015.
- BATTISTONI, P. et al. Auto-nucleation and crystal growth of struvite in a demonstrative fluidized bed reactor (FBR). **Environmental technology**, v. 26, n. 9, p. 975-982, 2005.
- BERGAYA, Faïza; LAGALY, Gerhard. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. **Developments in clay science**, v. 1, p. 1-18, 2006.
- BERNARDES, Eduardo Silveira. **Diagênese da Formação Corumbataí na Mina Partezani**. Tese (Doutorado), IGCE, Unesp, Rio Claro-SP. 2005.
- BETTIOL, Wagner e CAMARGO, Otávio A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA, p. 63-178, 2000.
- BHATTACHARYYA, Krishna Gopal; GUPTA, Susmita Sen. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 140, n. 2, p. 114-131, 2008.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA no 357/05**, de 17 de Março de 2005- In: Resoluções, 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> Acesso em: 08 Maio 2018.
- BRIGATTI, M. F., Galan, E., Theng, B. K. G. **Structures and Mineralogy of Clay Minerals**. In: Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (eds). Handbook of Clay Science. Elsevier, Amsterdam. Developments in Clay Science, v. 1, 16-84. 2006.
- CHEN, T. J. et al. Determinação da capacidade de troca de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas. **Cerâmica**, v. 20, n. 79, p. 305-327, 1974.

CHIAPPONE, Antonella *et al.* Clay mineral characterization through the methylene blue test: comparison with other experimental techniques and applications of the method. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 41, n. 6, p. 1168-1178, 2004.

CHITRAKAR, Ramesh *et al.* Adsorption of phosphate from seawater on calcined MgMn-layered double hydroxides. **Journal of colloid and interface science**, v. 290, n. 1, p. 45-51, 2005.

COSTA, Maria Teresa Menezes *et al.* Chemical and physicochemical changes with successive applications of raw domestic sewage as a final disposal alternative of forage cultivation. **Periodico tche quimica**, v. 15, n. 29, p. 148-155, 2018.

COELHO, Antonio Carlos Vieira; DE SANTOS, P.; DE SANTOS, H. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas-uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282, 2007.

DEDAVID, B. A. *et al.* **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** EdiPUCRS, 2007.

DR/2800 ESPECTROFOTOMETER. **Procedures Manual.**Hach Company. 4^a ed. Germany. 2014.

DUARTE-NETO, J. F. *et al.* Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 51-59, 2014.

GINÉ-ROSIAS, Maria Fernanda Georgina. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente:(ICP-AES).** CENA/USP, 1998.

GOMES, C. F. **Argilas, o que são e para que servem**, Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1988.

GUALBERTO, Fernanda Ferrari. **Otimização de processos de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitários mediante a utilização de sais de ferro como coagulante.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2009.

GUERRA, Rubens Antônio *et al.* **Estudo da interação de porfirinas com nanopartículas magnéticas biocompatíveis.** Dissertação (mestrado) Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. 2015.

HALL, P. L. *et al.* Particle orientation distributions and stacking arrangements in size-fractionated montmorillonite measured by neutron and X-ray diffraction. **Journal of the Chemical Society**, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, v. 79, n. 8, p. 1687-1700, 1983.

HARVELL, Drew *et al.* The rising tide of ocean diseases: unsolved problems and research priorities. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 2, n. 7, p. 375-382, 2004.

HOFMANN, Nancy; BEAULIEU, Martin S. **A geographical profile of manure production in Canada, 2001**. Statistics Canada, Agriculture Division, 2006.

IAWQ. **Activated sludge model**. International Association on Water Quality. [s.l]: IAWQ Scientific and Technical Reports, [s.v], n.2, 1995.

INSTITUTO INTERNACIONAL DE ECOLOGIA (IIE). **Lagos e Reservatórios. Qualidade da Água: O Impacto da Eutrofização**. RiMa, São Paulo, Brasil, 2000. v.3. p. 28.

JAFFER, Y. *et al.* Potential phosphorus recovery by struvite formation. **Water Research**, v. 36, n. 7, p. 1834-1842, 2002.

KLEIN, Claudia; AGNE, Sandra Aparecida Antonini. Fósforo: de nutriente à poluente!. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, n. 8, p. 1713-1721, 2013.

KŁOSEK-WAWRZYN, Ewelina; MAŁOLEPSZY, Jan; MURZYN, Paweł. Sintering behavior of kaolin with calcite. **Procedia Engineering**, v. 57, p. 572-582, 2013.

KOMADEL, P., 2003. Chemically modified smectites. **Clay Minerals** 38, 127–138.

KURZBAUM, Eyal; SHALOM, Oded Bar. The potential of phosphate removal from dairy wastewater and municipal wastewater effluents using a lanthanum-modified bentonite. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 182-186, 2016.

LOPES, Toni Jefferson. **Desenvolvimento de estratégias para aperfeiçoar a utilização de argilas adsorventes em processos industriais**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina.

LUCHESI, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E., **Fundamentos da Química do Solo**, ed. Freitas Bastos, 2002.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. UFSC, Santa Catarina, 2004.

MAMANE, Hadas; LINDEN, Karl G. Impact of particle aggregated microbes on UV disinfection. I: evaluation of spore–clay aggregates and suspended spores. **Journal of Environmental Engineering**, v. 132, n. 6, p. 596-606, 2006.

MARGUTI, André Luiz *et al.* Otimização de processos físico-químicos na remoção de fósforo de esgotos sanitários por processos de precipitação química com cloreto férrico. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 13, n. 4, p. 395-404, 2008.

MARONEZE, Mariana M. *et al.* A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 9, n. 3, 2014.

MARQUES, Karina Estevez; BERTOLINO, Luiz Carlos. **Avaliação química e mineralógica das argilas bentoníticas de cubati (PB)**. Período PIBIC/CETEM: julho de 2010

MELO, WJ de; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. **Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente**, v. 312, 2000.

MIGNONI, M. L. *et al.* Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 45, 2007.

MORSE, G. K. *et al.* Phosphorus removal and recovery technologies. **Science of the total environment**, v. 212, n. 1, p. 69-81, 1998.

MOTA, FSB; VON SPERLING, M. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção**. Volume 2, PROSAB. Rio de Janeiro, RJ. 2009.

MOTTA, J. F. M. *et al.* As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins. **Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 2, p. 33-46, 2004.

NASCIMENTO, Paulo Batista do. **Cianobactérias como indicadoras de poluição nos mananciais abastecedores do Sistema Cantareira**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, MM de. **Obtenção de isotermas de troca iônica de Cu 2+, Co 2+, Pb 2+, Ni 2+, Cr 3+, Cd 2+ e Zn 2+ em vermiculita e suas caracterizações..** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2008.

PARSONS, Simon A.; SMITH, Jennifer A. Phosphorus removal and recovery from municipal wastewaters. **Elements**, v. 4, n. 2, p. 109-112, 2008.

PEREIRA, FKP *et al.* Construção de curva de calibração por padrão externo para determinação de teor de cobre em água potável da cidade Brejo do Cruz–Paraíba por Espectrofotometria de Absorção Molecular. In: **5º Congresso Norte-Nordeste de Química. Natal–RN–UFRN**. 2013.

PICCOLI, Rosaura *et al.* **Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS, 17º. 2006. p. 289-300.

RITTMANN, Bruce E. *et al.* Capturing the lost phosphorus. **Chemosphere**, v. 84, n. 6, p. 846-853, 2011.

RODRIGUES, Liana Alvares; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Quim. Nova**, v. 32, n. 5, p. 1206-1211, 2009.

RODRIGUES, Liana Alvares *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydrous zirconium oxide. **Environmental technology**, v. 33, n. 12, p. 1345-1351, 2012.

ROGOVSKI, R. F. **Construção de um Espectrofotômetro como Metodologia Didática.** 2014. Disponível em: [http://sinop.unemat.br/site/download/tcc/tccs do curso de matematica/rodrigo ferr eira rogovski construcao de um espectrofotometro como metodologia didatica.pdf](http://sinop.unemat.br/site/download/tcc/tccs%20do%20curso%20de%20matematica/rodrigo%20ferr%20eira%20rogovski%20construcao%20de%20um%20espectrofotometro%20como%20metodologia%20didatica.pdf) > Acesso em: 04 Jun. 2018

SANTOS, DE SOUSA Persio. **Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras.** Edgard Blucher, 1975.

SANTOS, P. de S. **Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras.** Edgard Blücher, 1975.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas.** 2ª ed. São Paulo: Edgar Blücher, vol.1, 1989.

SKOOG, D. A. **Fundamentals of Analytical Chemistry.** 8ed. Canadá. Editora Thomsom, 2004.

SMITH, Val H. Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 10, n. 2, p. 126-139, 2003.

SOUZA, D.A. **Bacia do Ribeirão e Represa do Lobo: Bases Ecológicas para o Planejamento Regional, Manejo e Conservação.** São Carlos. 1993. 158 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

SPINELLI, Viviane A. *et al.* Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, 2005.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

TONNESEN, Diego A. *et al.* Caracterização e Beneficiamento das Bentonitas dos novos depósitos de Cubati-PB. **Anais do II simpósio de minerais industriais do nordeste**, p. 31, 2010.

TUNDISI, J.G. 2003 **A crise da água: eutrofização e suas consequências**. In. TUNDISI, J.G. Água no século XXI: enfrentando a escassez. Rima, IIE, São Carlos. 247p.

TUNDISI, J.G. Ambiente, Represas e Barragens. **Revista Ciência Hoje**. v.5, n.27, p. 48-54, 1986a.

UENO, Y.; FUJII, M. Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant. **Environmental Technology**, v. 22, n. 11, p. 1373-1381, 2001.

VELDE, Bruce *et al.* **Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance**. Chapman and Hall Ltd, 1992.

VAN HAANDEL, Adrianus Cornelius; MARAIS, Gerrit. **O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicações para projetos e operação**. In: O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicações para projetos e operação. 1999.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. In: **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto**. 3a ed. Minas Gerais: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, v.1, 452 p, 2005.

VON SPERLING, Marcos. **Estudos e modelagem da qualidade da água de rios**. DESA/UFMG, 2007.

VON SPERLING, Eduardo; DA SILVA FERREIRA, Andrea Cristina; GOMES, Lenora Nunes Ludolf. Comparative eutrophication development in two Brazilian water supply reservoirs with respect to nutrient concentrations and bacteria growth. **Desalination**, v. 226, n. 1-3, p. 169-174, 2008.

WAGNER, Débora T. **Método para análise de tamanho de partícula por espalhamento de luz para Bentonita Chocolate**. In XV Jornada de Iniciação Científica. Cetem. Julho 2007.

WANG, Xiuyu; ALVARADO, Vladimir. Kaolinite and silica dispersions in low-salinity environments: Impact on a water-in-crude oil emulsion stability. **Energies**, v. 4, n. 10, p. 1763-1778, 2011.

WILSON, William H *et al.* THE EFFECT OF PHOSPHATE STATUS ON THE KINETICS OF CYANOPHAGE INFECTION IN THE OCEANIC CYANOBACTERIUM SYNECHOCOCCUS SP. WH7803 1. **Journal of Phycology**, v. 32, n. 4, p. 506-516, 1996.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Diet, nutrition, and the prevention of chronic diseases: report of a joint WHO/FAO expert consultation**. World Health Organization, 2003.

ZATTA, Leandro *et al.* Montmorilonita modificada como catalisador heterogêneo em reações de esterificação (m) etílica de ácido láurico. **Quim. Nova**, v. 35, n. 9, p. 1711-1718, 2012.