



ADSORÇÃO DE ÍONS FOSFATO NOS CORPOS D'ÁGUA POR MEIO DO USO DE ARGILA BENTONÍTICA MODIFICADA COM NEODÍMIO

Albert Sabin Pereira Santana
Diego dos Santos Gonsalves de Brito
Janaina Amancio Silva
Keyla Oliveira Pereira
Orientador: Prof. Dr. Klauss Engelmann

RESUMO

O processo de eutrofização é um dos principais problemas relacionados com a qualidade da água, que proporciona diversos efeitos nocivos como a morte de plantas e animais aumentando a taxa de decomposição de matéria orgânica, além de provocar a depleção de oxigênio dissolvido que contribuem com a mortalidade de comunidades aeróbicas. Ocasionalmente principalmente pelo excesso de nutrientes oriundos de ações antropológicas, como por exemplo, o descarte inadequado de dejetos de esgotos, resíduos industriais e agrotóxicos de atividades pecuárias, prejudicando o tratamento de efluentes e a evolução da fauna e flora. O presente trabalho tem como objetivo apresentar um estudo sobre a aplicação da modificação de argila bentonítica com neodímio e sua eficácia na adsorção de íons fosfato de corpos d'água, visando a diminuição dos efeitos nocivos ocasionados pela eutrofização. A metodologia adotada baseia-se em pesquisas bibliográficas anteriormente elaboradas por outros autores sobre a modificação de argilominerais por lantanídeos que obtiveram resultados significativos. Além de tudo, por meio da metodologia implementada foi possível obter bons resultados ao utilizar as partículas de argila dopadas com a terra rara na adsorção de íons fosfato.

Palavras chaves: Eutrofização. Água. Bentonítica. Fosfato. Neodímio.

ABSTRACT

The eutrophication process is one of the main problems related to water quality, which causes several harmful effects such as the death of plants and animals, increasing the rate of decomposition of organic matter, in addition to causing the depletion of dissolved oxygen that contribute to mortality of aerobic communities. Mainly caused by excess nutrients from anthropological actions, such as the improper disposal of sewage, industrial waste and pesticides from livestock activities, impairing the treatment of effluents and the evolution of fauna and flora. This work aims to present a study on the application of the modification of bentonite clay with neodymium and its effectiveness in the adsorption of phosphate ions from water bodies, aiming at reducing the harmful effects caused by eutrophication. The adopted methodology is based on bibliographic researches previously elaborated by other authors on the modification of clay minerals by lanthanides that obtained significant results. In addition, through the implemented methodology, it was possible to obtain good results when using clay particles doped with rare earth in the adsorption of phosphate ions.

Keywords: Eutrophication. Water. Bentonitic. Phosphate. Neodymium

Curso Técnico em Química – ETEC Irmã Agostina.

Av. Feliciano Correa s/n – Jardim Satélite - CEP 04815-240 - São Paulo- Brasil

Email: digermany.santos@gmail.com

Recebido em: 18/06/2023.

Apresentado à banca em: 26/06/2023

1 INTRODUÇÃO

A água é o berço da vida, pois sustenta a biodiversidade, a produção de alimentos, suporta todos os ciclos naturais do planeta e é responsável pelo desenvolvimento econômico (agricultura, pecuária, indústria, produção de energia elétrica, etc.), além de ser essencial para a sobrevivência da espécie humana (TUNDISI, 2020).

Contudo, o crescimento populacional e as atividades antrópicas são responsáveis pela poluição do meio aquático. Os corpos d'água se transformaram ao longo dos anos em depósitos de contaminantes industriais (NETO & FERREIRA, 2007), essas ações contribuem com o aumento excessivo de nutrientes nos corpos d'água como o nitrogênio e o fosfato.

Apesar de sua importância para o ciclo da vida, o nitrogênio e o fosfato quando descarregados em grandes quantidades nos corpos hídricos, associados a luminosidade, provocam o enriquecimento de biomassa orgânica do meio, causando um fenômeno conhecido como eutrofização. A eutrofização produz mudanças na qualidade da água como: aumento do custo de tratamento para consumo humano, a redução de oxigênio dissolvido, morte da fauna e flora aquática. (SMITH & SCHINDLER, 2009).

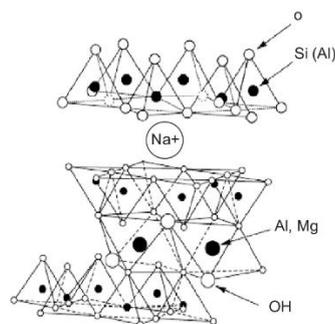
Os grandes causadores desse fenômeno são denominados como cianobactérias, que são bactérias fotossintetizantes, ou seja, que possuem capacidade de converter energia solar em matéria orgânica. Além disso, grande quantidade de cianobactérias provocam a formação de uma camada verde na superfície da água, dificultando o acesso da luz ao ambiente aquático ao mesmo tempo que produzem toxinas e provocam a redução de oxigênio dissolvido dos corpos hídricos, fazendo se tornarem inviáveis para a vida (WHITTON & POTTS, 2000).

Desse modo, é necessário implementar estratégias eficazes e acessíveis para diminuição da eutrofização, a um desses processos que vem ganhando destaque é o uso das argilas como adsorventes, devido suas características e seu baixo custo de utilização.

Segundo Santos (1992), a argila é um material natural terroso, de granulação fina e seus principais constituintes são

argilominerais, ou seja, silicatos hidratados com estrutura em camadas, conforme observado na Figura 1. Elas são muito empregadas por possuírem propriedades adequadas, pela abundância e por serem de fácil manuseio.

Figura 1: Estrutura química da argila bentonítica



(FONTE: Adaptado de A.P. Costa Filho et al, 2005)

As argilas, de acordo com os estudos de Bhattacharyya e Gupta (2008), têm como principal vantagem ser um material natural de custo relativamente baixo em comparação com outros adsorventes alternativos. Os estudos de Chen et al. (2008) mostram outras vantagens, como a elevada área de superfície específica, excelente estabilidade física e química.

Seu uso tem despertado interesse para a utilização no campo das ciências ambientais e de materiais, (SILVA et al., 2020), em especial a utilização da argila bentonítica, devido propriedades específicas de sua natureza, como por exemplo sua capacidade de expandir várias vezes o seu volume quando em contato com a água.

A argila bentonítica sódica apresenta uma maior eficiência de absorção em comparação com outros argilominerais, além disso, com o propósito de promover uma melhor eficiência, estudos propõem a modificação da argila bentonítica com íons TR (terras raras), como é o caso de Buzetky, 2017, que em seu estudo demonstrou a eficiência de espécies lantanídicas na modificação dos argilominerais. O autor apresenta resultados que comprovam a viabilidade da modificação da argila bentonítica com íons grandes, como o Nd^{3+} . O neodímio (Nd) é um elemento químico de número atômico 60, considerado um metal de transição interna da família dos lantanídeos, ou seja, componente das TR.

Com cerca de 41,5 partes por milhão (ppm) o neodímio é o segundo elemento TR mais abundante no planeta, atrás apenas do Cério, ou seja, (um elemento de mais fácil acesso, entretanto suas formas purificadas são de difícil acesso,) devido à dificuldade de reparação e purificação desses elementos (MUNCHEN, 2016).

Sua principal aplicação no mercado é a constituição do ímã permanente de neodímio-ferro-boro, responsável por 88% de sua utilização, e os demais 12% em catalisadores da indústria petroquímica, aditivos, ligas metálicas, entre outras. Ele é utilizado em sua forma de óxido de neodímio, devido as suas características, além de ser usado para algumas outras funcionalidades mais específicas. Como, por exemplo, em monitores de tubos de raios de catódicos, na fabricação de vidros de coloração roxa, em lasers de Ítrio-alumínio-garnet (Nd:YAG), aplicados em processos médicos, de perfuração, soldagem e no processamento de materiais (MUNCHEN, 2016).

Portanto, este trabalho tem por objetivo averiguar a eficiência da adsorção de íons de fosfato por meio do uso de argila bentonítica modificada com Neodímio (Nd).

2 METODOLOGIA

O presente trabalho se baseia na metodologia apresentada por SILVA *et al.* 2020.

2.1. Preparação dos materiais

Todas as vidrarias, porcelanas e plásticos foram lavados com solução de ácido clorídrico (HCl) a 10%, por duas vezes num intervalo de 1 h. Este procedimento é necessário para evitar a contaminação por PO_4^{3-} presente nos detergentes. É necessária atenção nesta etapa devido a ação do reagente combinado Molibdato de sódio (MoO_4), que é reativo com fosfato mesmo em concentrações de traço.

2.2. Equipamentos

Nos procedimentos realizados, foram utilizados equipamentos de diversos fornecedores e funcionalidades, que estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Equipamentos utilizados no trabalho

Equipamentos	Fabricante
Agitador magnético	Hytrel, HTR 8068
Balança analítica	Gehaka, AG 200
Capela de exaustão	Biocentrix
Centrifuga	Daiki 80-2B Laborchemiker LcK-9250
Dessecador	
Espectrofotômetro de absorção molecular	Nova, NI 1600
Estufa de secagem	Vatecnica NT 513-I
pHmetro	Gehaka
Pipeta automática P200 e P1000 fixa	Gilson e Brand
Voutex- agitador Vortex	2800rpm Kasvi

2.3. Reagentes

Durante a realização do trabalho foram utilizados os reagentes apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Reagentes utilizados no trabalho

Reagentes	Fórmula Química	Fornecedor
Ácido Acetato Glacial	CH_3COOH	Synth
Ácido Ascórbico	$C_6H_8O_6$	Neon
Ácido Clorídrico	HCl	Synth
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	Synth
Alaranjado de Xilenol	$C_{31}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$	Synth
Brometo de Potássio	KBr	Ecibra
Carbonato de Cálcio	$CaCO_3$	J.t baker
Cloreto de Sódio	NaCl	Synth
EDTA	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	Synth
Fosfato de Potássio Monobásico	KH_2PO_4	Neon
Hidróxido de Amônio P/A (28%)	NH_4OH	Synth
Hidróxido de Sódio	NaOH	Greentec
Molibdato de Amônio Tetra Hidratado	$(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O$	Merck
Oxido de Neodímio Preto de Ericromo T	Nd_2O_3	IPEN-USP
Tartarato de Antimônio e Potássio	$C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$	Vetec
	$K_2(C_4H_2O_6Sb)_3H_2O$	Synth

2.4. Síntese do cloreto de neodímio

O processo de dissolução do óxido de TR é similar ao usado por Sousa e Giese (2018). Uma massa de $5 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ de Neodímio foi pesada em balança analítica e adicionada a béqueres contendo 50 mL de HCl 10%, em sistema sob agitação.

A solução permaneceu sob agitação constante e temperatura ambiente, até que todo óxido de Neodímio fosse dissolvido, o processo foi executado sob um sistema de exaustão.

Em um sistema sob agitação e aquecimento, o ajuste do pH da solução de cloreto de neodímio, foi realizado através da adição de ciclos de água destilada e evaporação para remover o excesso de ácido por arraste de vapor (SANCHEZ, 2020).

2.5. Determinação da concentração do cloreto de neodímio

A concentração da solução de cloreto de neodímio foi determinada a partir de uma volumetria de complexação, realizada em triplicada com uma solução previamente padronizada de EDTA.

2.5.1 Preparação da solução tampão Ácido Acetato/Acético com pH 6

Em um balão volumétrico de 250 mL, foram adicionados 100 mL de água destilada, logo depois foram adicionados 1,43 mL de ácido acetato glacial (99,9%) e 22,95 mL de solução de 1 mol. L^{-1} de hidróxido de sódio. O volume do balão volumétrico foi completado até o menisco com água destilada e o pH da solução foi aferido com um pHmetro e ajustado para 6 com a adição de alíquotas de hidróxido de amônio $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$.

Em um erlenmeyer foram adicionados 200 μL de cloreto de neodímio, 10 mL de tampão de Ácido acetato/acético com pH 6.01 e 5 mg de indicador sólido de alaranjado de xilenol 3%. O indicador sólido foi preparado por meio da pesagem de uma massa de 0,97 g de brometo de potássio e

0,03 g de alaranjado de xilenol. Os sólidos misturados foram triturados utilizando almofariz e pistilo. O ponto de viragem dessa volumetria se deu quando a coloração passou de rosa para amarelo alaranjado.

2.6. Tratamento da argila bentonítica

A lavagem foi realizada com o propósito de promover a eficiência de trocas iônicas trivalentes e bivalentes presentes originalmente na matriz da argila bentonítica por íons monovalentes de sódio. O método utilizado de Bergaya e Lagaly (2013), foi aprimorado a fim de promover a substituição de cátions trocáveis por Na^+ , além permitir a purificação do argilomineral.

Pesou-se aproximadamente 20 g de argila bentonítica sódica bruta e acondicionado em sistema de agitação, a temperatura ambiente, contendo 500 mL de solução saturada de NaCl, por 24 horas.

Após a agitação, a suspensão de argila foi filtrada em sistema a vácuo, lavada com porções de água destilada e encaminhada à um novo sistema de agitação contendo 500 mL de água destilada, por 2 h. Finalizada a agitação da argila em água destilada, a solução foi encaminhada para a centrifugação para separação do sobrenadante e argila. Logo após foi realizada uma nova centrifugação do precipitado, porém dessa vez com água destilada afim de lavar a argila. Este procedimento foi repetido mais uma vez para a remoção de impurezas.

Ao finalizar a última filtração e lavagem, a massa de argila bentonítica foi encaminhada à estufa por 24 h a 60°C , para a remoção do excesso de umidade, e posterior armazenagem em dessecador. Segundo Bergaya e Lagaly (2013), após o processo de lavagem da argila bruta a massa inicial é reduzida a cerca de 1/3.

Após a secagem, a massa de argila foi peneirada, garantindo desta maneira a mínima uniformidade entre as partículas. Como no trabalho de Souza *et al.* (2019), foi utilizada uma peneira de 60 mesh.

2.7. Dopagem da argila com íons Nd^{3+}

Foi utilizado o método proposto por Sousa e Giese *et al.* (2011) para

modificação da argila bentonítica sódica pelo sal de TR. Foi pesada uma amostra de 5 g de argila bentonítica, previamente tratada que foi condicionada a um sistema de agitação, contendo 100 mL de solução de cloreto de neodímio 0,2 mol. L⁻¹, feita 24 horas, antes em condições ambientes.

Após a suspensão à argila foi submetida à filtração a vácuo. A argila foi lavada com porções de água destilada e encaminhada à estufa por 24 h a 60°C. O sobrenadante da filtração foi reservado para posterior análise com intuito de verificação da taxa de adsorção de Nd³⁺ na argila, utilizando mesma metodologia do item 2.5, entretanto usando uma quantidade de 500 µL da amostra resultante do sobrenadante.

Com a argila seca, a mesma agora modificada, foi submetida à trituração, com auxílio de almofariz e pistilo de porcelana e peneirada.

2.7.1 Utilização do método de sorção do fosfato

Para remoção dos íons de fosfato nesta técnica foram aplicadas os mesmos procedimentos para a argila bentonítica bruta e a argila bentonítica dopada com o Neodímio. Primeiramente em béqueres de 600 mL, foram adicionados 250 mL de solução de fosfato com concentração de 40 mg. L⁻¹ e aproximadamente 1 g de argila. Após, os sistemas foram mantidos sob agitação magnética e com pipetas Pasteur foram retiradas amostras de 10 mL nos seguintes intervalos de tempo: 3 - 15 - 30 min. Todas as amostras foram centrifugadas por 3 min., em seguida os sobrenadantes foram separados.

2.8 Método de análise quantitativa do fosfato

Para determinação do fosfato, foram utilizadas técnicas estabelecidas por procedimento operacional de controle de qualidade do produto água e esgoto, SABESP (2019) e metodologias do Standard Methods for examination of water and Wastewater-23 Ed. Método 4500-PI- da APHA (2012).

2.8.1 Preparo do reagente combinado

Para que fosse possível a continuação do processo, primeira foi realizada a preparação do reagente combinado. Foram utilizados 50 mL de ácido sulfúrico 20%, foram pesados solubilizados 0,01 g de tartarato de antimônio e potássio, 0,60 g de molibdato de amônio, e 0,5 g de ácido ascórbico. Cada massa foi pesada e solubilizada em béqueres diferentes. A seguir todas as soluções foram misturadas em um béquer de 100 mL, transferidas para um balão volumétrico de 100 mL e completado com água destilada.

Para calibração do método analítico, foi elaborada uma curva analítica com 6 níveis de concentrações na faixa de 1,0 a 40,0. mg. L⁻¹, partindo de uma solução estoque de 1000 mg. L⁻¹ de fosfato.

Foram adicionados 4 mL de reagente combinado em todos os balões, que foram deixados de repouso por 10 minutos. Após esse tempo, os padrões apresentaram a formação do complexo azul de molibdênio, que é proporcional a quantidade de fósforo presente no sistema.

Amostras e soluções padrão foram analisadas por meio de espectrofotometria de absorção molecular no UV-VIS, em comprimento de onda de 855 nm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões foram apresentados em cinco partes fundamentais da metodologia, sendo elas a síntese do cloreto de neodímio, determinação da concentração de NdCl₃, tratamento da argila, dopagem da argila e método de análise quantitativa do fosfato.

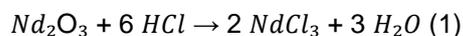
3.1 Síntese do cloreto de neodímio

Pesou-se 5,069 g de óxido de neodímio, posteriormente dissolvido em 50 mL de HCl 10% em sistema sob agitação, onde a solução adquiriu um aspecto rosa como apresentado na Figura 2.

Figura 2: Solução de Cloreto de Neodímio



Equação da formação do cloreto de neodímio obtido por meio de ataque ácido demonstrado na Reação 1.



Com a solução feita, iniciou-se a etapa de ajuste de pH, onde a solução ficou em sistema sob agitação e aquecimento para que a retirada do excesso do ácido fosse feita por evaporação. Era esperado alcançar o pH entre 5,5 e 6, ideal para o posterior processo de volumetria, porém o processo se demonstrou demorado. Portanto o pH utilizado para as demais etapas foi de 4,95.

3.2 Determinação da concentração do cloreto de neodímio

Seguindo à próxima etapa, a solução que sofreu o ajuste de pH através da adição de porções de água destilada a partir da evaporação da metade da solução presente. Para as demais etapas, necessitava da determinação de sua concentração para realizar a dopagem com a argila, portanto realizou-se uma volumetria de complexação para determinar sua concentração.

Utilizou-se de EDTA 0,05 mol. L⁻¹ como titulante, previamente padronizado com CaCO₃, em meio tamponado pH 10 e o uso de negro de eriocromo T como indicador, a padronização foi feita em triplicada. A concentração foi determinada a partir da Equação 1.

$$M_{EDTA} = \frac{m_{CaCO_3}}{MM_{CaCO_3} \times V_{EDTA}} \quad (1)$$

Portanto, os resultados da padronização foram retratados na tabela 3.

Tabela 3: Padronização do EDTA 0,05 mol.L⁻¹

Massa de CaCO ₃ (g)	Volume de EDTA 0,05 mol.L ⁻¹ (L)	Concentração EDTA (mol.L ⁻¹)
0,0272	0,00490	0,0554
0,0261	0,00516	0,0516
0,0266	0,00513	0,0518
	Média	0,0529
	DP	0,00176

Desse modo foi encontrado uma média e desvio padrão de respectivamente 0,0529 ± 0,00176, portanto, um baixo DP.

Após a padronização da solução de EDTA, foi feita diluição da solução EDTA 0,05 mol. L⁻¹ para uma solução de EDTA a 0,025 mol. L⁻¹ para realização da análise do Nd³⁺, pois a diluição facilitaria na volumetria devido a pequena quantidade de amostra, desta forma exigindo uma quantia maior de volume na volumetria.

Logo, foi possível realizar a volumetria para a quantificação e conseqüentemente, determinar a concentração dele presente na solução, resultados estes obtidos através da Equação 2, enquanto os resultados foram retratados na Tabela 4.

$$M_{EDTA} \times V_{EDTA} = M_{Nd} \times V_{Nd} \quad (2)$$

Cálculo este que é possível devido a proporção ser de 1:1.

Tabela 4: Volumetria para determinação da concentração do cloreto de neodímio

Volumetria	Volume de EDTA 0,05 mol.L ⁻¹ (L)	Concentração NdCl ₃ (mol.L ⁻¹)
1	0,00362	0,4525
2	0,00370	0,4625
3	0,00350	0,4375
	Média	0,451
	DP	±0,013

A partir dos dados referentes da tabela 4, foi realizado o cálculo de desvio padrão amostral. Sendo assim encontrado um valor de média e desvio padrão de respectivamente $0451 \pm 0,013$, portanto um desvio padrão satisfatório.

3.3 Tratamento da argila

Inicialmente pesou-se 20,6515 g de argila sem tratamento para o processo, ao decorrer dele foi notada uma grande perda de massa, perca esta que foi refletida no rendimento. Para calcular o rendimento percentual da argila tratada foi utilizada a Equação 3.

$$\%_{\text{Rendimento}} = \frac{\text{Massa real}}{\text{Massa pesada}} \times 100 \quad (3)$$

Obteve-se um rendimento percentual de 61,84% da massa de argila bentonítica pesada inicialmente, ou seja, boa parte da massa foi perdida durante o procedimento. A massa perdida pode ser justificada, pois as finas partículas da argila passavam pelo processo de filtração, resultando na turvação do sobrenadante, indicando perca de massa. Desta maneira, optou-se pela substituição do método pela centrifugação, que exigiu um total de 238 centrifugações.

Nas Figuras 3 e 4, pode-se notar as dificuldades do processo de filtração.

Figura 3: Filtração a vácuo



Figura 4: Argila após 48 horas na estufa grudada no papel de filtro



Com a troca de técnica feita, podemos observar na Figura 5 a diferença

pelo método de centrifugação, que possibilitou a perda de menos massa.

Figura 5: Separação da argila por meio de centrifugação



3.4 Modificação da argila bentonítica com cloreto de neodímio

Com a concentração do cloreto de neodímio descoberta na solução estoque, destacada na Tabela 4, foi realizada uma diluição da solução para obtermos uma solução de concentração de $0,2 \text{ mol. L}^{-1}$.

Com a solução feita, realizou-se a modificação com a argila tratada. Foram pesados 5,0124 g de argila, e foi submetida a agitação junto da solução de cloreto de neodímio por 4 horas e posteriormente mantida em condição ambiente por 136 horas. Ao fim do período de 136 horas a argila estava em estado de suspensão junto da solução, portanto foi realizada centrifugações no intuito de separar a argila seca do sobrenadante. Posteriormente a argila foi encaminhada para a estufa para sua secagem após as lavagens, enquanto o sobrenadante guardado, para realização da determinação de concentração de Nd^{3+} não adsorvido a fim de estabelecer a taxa de adsorção.

3.5 Determinação da taxa de adsorção de Nd^{3+} na argila

Nesta etapa repetimos a volumetria de complexação feita no item 3.3, entretanto, utilizando por essa vez o sobrenadante para determinarmos quantitativamente o valor da dopagem da argila, e utilizando 500 μL de sobrenadante. Obtiveram-se resultados da concentração através da Fórmula 3, e demonstrados na Tabela 6.

Tabela 5: Quantificação da concentração do cloreto de neodímio

Volumetria	Volume de EDTA 0,05 mol.L ⁻¹ (L)	Concentração NdCl ₃ (mol.L ⁻¹)
1	0,00352	0,1760
2	0,00351	0,1755
3	0,00355	0,1775
	Média	0,176
	DP	±0,001

Foi calculado uma média e desvio padrão de $0,176 \pm 0,001$, resultado este satisfatório.

Estes valores foram comparados com a concentração anterior de $0,2 \text{ mol. L}^{-1}$, logo é perceptível a mudança da concentração em relação a volumetria antes da dopagem, apresentando uma redução. A quantidade absorvida foi calculada através da Equação 4.

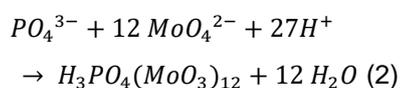
$$\%_{\text{Absorção}} = 100 - \frac{\text{Conc. final}_{Nd^{+3}}}{\text{Conc. inicial}_{Nd^{+3}}} \times 100 \quad (4)$$

Sendo assim, parte da solução foi adsorvida pela argila, representando de forma percentual, cerca de 11,85% da concentração inicial foi absorvida pela argila durante o processo.

3.6 Determinação da concentração de fosfato

Iniciou-se a determinação do fosfato, fazendo o reagente combinado, conforme a metodologia do trabalho (análise da viabilidade técnica de modificação de argila bentonítica com sal de Neodímio para adsorção de íons fosfato).

Primeiramente foram preparados 100 mL de reagente combinado para realizar a preparação dos padrões. A seguir é possível averiguar a Reação 2, demonstrando a reação ocorrida entre o reagente combinado e o PO_4^{3-} .



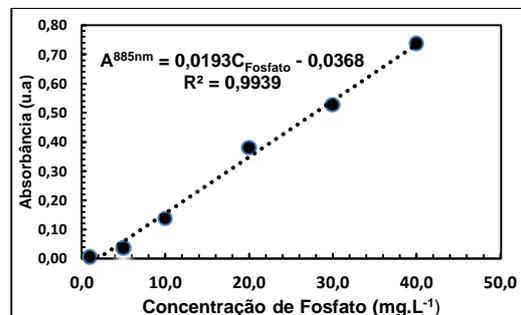
Realizaram-se os padrões, e foi observada a coloração azul, característico do complexo formado entre o fosfato e o molibdato de amônio demonstrado na Figura 6.

Figura 6: Padrões de fosfato preparados na faixa de concentração de 1 a 40 mg.L^{-1}



Ao analisarmos os seis padrões, cujo as concentrações eram de 1; 5; 10; 20; 30 e 40 mg.L^{-1} no espectrofotômetro, obteve-se os valores de absorvância, desta foi possível estabelecer a curva analítica da metodologia representada na Figura 7.

Figura 7: Curva analítica da solução de Fosfato



Ao analisarmos o gráfico, podemos ver que o coeficiente de determinação (R^2) da curva de calibração do fosfato, obteve-se o valor 0,9939. O R^2 varia entre 0 e 1, por vezes sendo expresso em termo de porcentagem, então tivemos 99,39% de linearidade nos padrões analisados no espectrofotômetro.

3.6.1 Ensaio de sorção do fosfato

A partir da equação da reta da curva de calibração do fosfato e usando a fórmula

da lei de Lambert-Beer, indicada pela Equação 5.

$$\text{Abs}^{885\text{nm}} = 0,0193C_{\text{PO}_4^{3-}} - 0,0368 \quad (5)$$

Entretanto, as amostras foram diluídas no reagente combinado, por esse motivo foi utilizada a Equação 6, para determinar a real concentração de fosfato em mg.L^{-1} nas amostras, estas que foram diluídas em 4 mL de reagente combinado no balão volumétrico de 10 mL. Os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 8 e 9 para a argila pura e modificada respectivamente.

$$M_{i\text{PO}_4^{3-}} \times V_i = M_{f\text{PO}_4^{3-}} \times V_f \quad (6)$$

Tabela 6: Concentração de fosfato do sobrenadante da argila pura

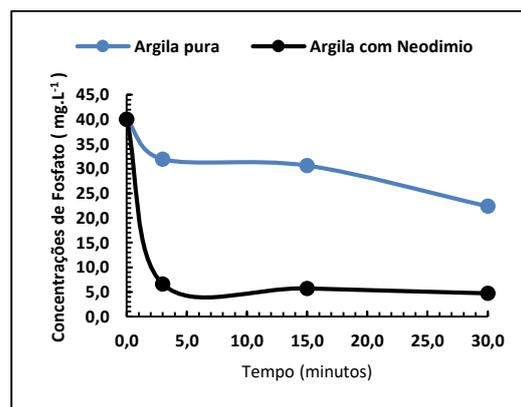
Tempo (minuto)	Concentração de fosfato (mg.L^{-1})
3	31,93
15	30,63
30	22,38

Tabela 7: Concentração de fosfato do sobrenadante da argila modificada

Tempo (minuto)	Concentração de fosfato (mg.L^{-1})
3	6,58
15	5,70
30	4,70

Resultados decorrentes destas informações foram expressas na Figura 8, com a comparação da concentração presente nas amostras das duas argilas em relação ao tempo da retirada das amostras.

Figura 8: Concentração de fosfato da argila pura e da argila modificada em relação ao tempo

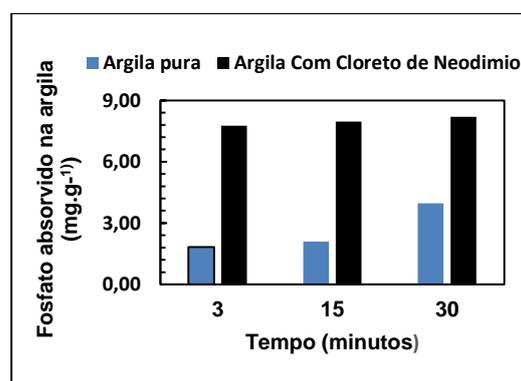


Esses dados nos trazem que a argila modificada com cloreto de Neodímio levou pouco tempo para adsorver uma grande quantidade de fosfato, enquanto a argila pura absorveu uma quantidade pequena. Usando a Equação 7 foi calculado a quantidade de miligramas de fosfato absorvida por cada grama de argila.

$$mg_{\text{fosfato}}/g_{\text{Argila}} = \frac{m(\text{fosfato absorvida em mg})}{m(\text{argila em g})} \quad (7)$$

Onde para argila pura a massa é igual a 0,2243 g e para a massa da argila modificada é igual a 0,2153 g. Portanto os dados foram expostos na Figura 9, demonstrando a quantidade de adsorvida em relação ao tempo.

Figura 9: Quantidade de fosfato absorvido em mg.g^{-1} em relação ao tempo de cada amostra



Estes dados nos demonstram, que a argila modificada com o cloreto de neodímio foi mais eficaz no processo de adsorção em comparação a argila pura. Utilizou-se a Equação 8 para determinar em porcentagem a eficácia de cada argila na

adsorção do fosfato em relação ao tempo máximo do ensaio.

$$P\% = \frac{m(\text{adsorvida de fosfato em mg})}{m(\text{inicial do fosfato})} \times 100 \quad (8)$$

A argila modificada com a TR adsorveu 88,25%, enquanto a argila pura nesse mesmo tempo, adsorveu 44,5%, em uma solução de 40 mg.L⁻¹ de fosfato.

Tais resultados podem ser explicados pelas falas de Bhattacharyya e Gupta (2008), pois eles citam a capacidade da argila em prender cátions e ânions, por troca iônica, adsorção ou ambos. Portanto, em nossa aplicação ocorreu por meio desses fatores. A mudança da argila bentonítica sólida pelo Neodímio, fez com que ocorresse uma troca iônica, consequentemente os cátions de Na⁺ contidos na estrutura da bentonítica são trocados com os cátions do Nd³⁺, desta forma potencializando a capacidade de sorção do fosfato, pois os íons de Neodímio contidos na estrutura da argila se ligam aos íons de fosfato (PO₄³⁻).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação de lantanídeos tem se mostrado muito vantajosa em diversos segmentos, como na indústria, infraestrutura, química e dentre outros. Uma de suas aplicações que pode ser destacada atualmente é no âmbito da sustentabilidade do meio ambiente, como na utilização de terras raras para potencializar as propriedades adsorptivas de argilominerais na remoção de íons fosfato.

Pensando nisso, foi proposta metodologia com intuito de averiguar a eficiência da modificação de TR com a argila bentonítica, por meio da utilização da TR neodímio.

O processo de síntese do cloreto de neodímio se demonstrou eficaz, entretanto algumas metodologias acarretaram empecilhos durante o desenvolvimento do trabalho, como a redução de pH. Uma forma de resolver esta problemática, pode ser feita ao levar a solução a quase secura, assim facilitando o ajuste do pH.

Ademais, ao decorrer do processo os resultados demonstraram que a metodologia é eficaz, pois apresentou um valor máximo de 88,25% de remoção de

fosfato da amostra testada em 30 minutos, resultado este satisfatório. Entretanto, é evidente que o processo pode ser otimizado, seja por meio de técnicas mais eficientes de centrifugação e de ajuste de pH. Além disso, a realização de mais testes na fase final a fim de resultados com maior precisão e exatidão, visto que, com tais metodologias aprimoradas seria possível a criação de um protótipo de um sistema de filtragem utilizando a argila modificada como agente de remoção de fosfato em águas com estado de eutrofização.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Deus e aos nossos familiares. E agradecemos a todos os funcionários da Escola Técnica Estadual (ETEC) Irmã Agostina e a própria instituição por fornecer toda a infraestrutura, também agradecemos a Profa. Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto do IPEN-USP, por fornecer o óxido de neodímio para realização do trabalho.

Expressamos um especial agradecimento ao professor de DTCC Prof. Dr. Fábio Rizzo Aguiar. Que nos orientou na conclusão deste trabalho, com muita paciência e dedicação. Procurando entender as dúvidas e sempre nos elucidando e nos colocando no caminho certo durante todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. Alexandre de Jesus Barros, que também nos auxiliou em diversos momentos, além de aliviar nossos estresses com conversas simples, e principalmente esclarecendo dúvidas e doando um pouco do seu tempo para explicações.

Também viemos agradecer ao nosso orientador, o Prof. Dr. Klauss Engelmann, que dedicou seu tempo, principalmente as tardes de segunda feira, além de nos fornecer seu conhecimento e experiência para nos mantermos firmes durante todo trabalho.

Agradecemos também aos colegas e amigos que apoiaram as pesquisas e motivaram cada parte dessa longa jornada.

E por último e nem por isso menos importante, agradecemos por cada integrante deste grupo, que fizeram o possível para que este trabalho fosse realizado da melhor forma possível, apesar das dificuldades e obstáculos encontrados ao longo dos dias.

REFERÊNCIAS

ALPHA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.** American Public Health Association. American Water Works Association – Method 4500, 23 ed. 2012. Washington.

A.P. Costa Filho, A.S. Gomes, E. F. Lucas, **Polímeros Ciência e Tecnologia** 15,3 (2005) 212-217.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Purification of natural clays.** In: *Developments in Clay Science.* Elsevier, 2013. p. 213-221.

BHATTACHARYYA, K|G. GUPTA, S|S., **“Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review.”** *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 140, pp. 114 – 131. 2008.

BUZETZKY, D.; NAGY, N. M.; KÓNYA, J. **Use of La-, Ce-, Y-, Fe- bentonites for Removing Phosphate Ions from Aqueous Media.** *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, p. 27-32, 2017. DOI 10.3311/PPch.9871.

DEVLIN, J|P.; EDWARDS, O|E.; GORHAM, P|R., HUNTER, N|R.; MÜNCHEN, D. **Recuperação de neodímio a partir de ímãs de neodímio-ferro-boro por meio de processos mecânicos e hidrometalúrgicos.**—Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia: 2016.

FERREIRA, C. A. et.al. **Avaliação da capacidade de troca iônica da MMT-Na+ com sais de terras raras para aplicação em nanocompósitos poliméricos.** 11º Congresso Brasileiro de Polímeros. Campos do Jordão/SP. 2011.

MORENO, Natalia Sanchez. **Síntese de nanopartículas de magnetita dopadas com íons terras raras e avaliação das propriedades magneto-ópticas.** 2020. 91 p. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2020.

NETO, M. L. F.; FERREIRA, A. P. - **Perspectivas da Sustentabilidade Ambiental Diante da Contaminação Química da Água: Desafios Normativos** - Revista de Gestão Integrada em Saúde do

Trabalho e Meio Ambiente - v.2, n.4, Seção 1, agosto 2007.

QUIRINO, W. G. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos (Beta)-dicetonatos de terras raras.** 2007. Dissertação de Mestrado. PUC-RIO

Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2021 “O VALOR DA ÁGUA”Elaborado pelo WWAP | Engin Koncagül, Michael Tran e Richard Connor-UNESCO 2021.

SABESP. Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. **Determinação de fósforo total e fosfato total pelo método colorimétrico com ácido ascórbico.** 1. ed. São Paulo: [s. n.], 2019

SÁNCHEZ, A., et al. **Intercalation of Europium (III) species into bentonite.** *Materials Research Bulletin.* v 41, p. 1185-1191, 2006.

SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de argilas,** v.2, Edgard Blucher Ltda. 1992.

SOUSA, A. C. S. P.; GIESE, E. C. **Ensaio preliminares de solubilização de terras raras a partir de argila de adsorção iônica.** Universidade Unigranrio. 2018. XXVI Jornada de Iniciação Científica e II Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação.

SOUZA FILHO, P. C; GALAÇO, A. R. B.S.; SERRA, O. A. **Terras Raras: Tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações.** 2020. *Química Nova.* vol. 42 n. 10.

SOUZA, I. S.; NUNES, L. S.; NEVES, M. S. F.; ENGELMANN, K.; DE AGUIAR, F. R. **Síntese de micropartículas do composto argila hematita- magnetita para remoção de íons fosfato de efluentes.** 2019. ETEC Irmã Agostina. Centro de Educação Tecnológica – CPS.

SILVA, D.A. et al., **Análise de viabilidade técnica de modificação de argila bentonítica com sal de európio para adsorção de íons de fosfato.** 2020.

SMITH, V. H. & SCHINDLER, D. W.
**Eutrophication science: where do we go
fromhere?** Trends in Ecology and Evolution
24: 201-207. 2009.

TUNDIZI; TUNDISI. **Apresentação. In: A
ÁGUA.** [S. l.]: Scienza, 2020. cap.
Apresentação, p.15

WHITTON, B.A.; POTTS, M. (2000). **The
Ecology Cyanobacteria: Their Diversity
in Time and Space.** Kluwer Academic
Publishers (ed)