

II-483 - USO DO CORAL SOL NA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL: REMOÇÃO DE SULFATOS DE EFLUENTES LÍQUIDOS

Marco Tadeu Gomes Vianna ⁽¹⁾

Químico pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Mestre em Engenharia Ambiental pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Doutorando em Engenharia Ambiental FEN/DEAMB/UERJ.

Marcia Marques Gomes ⁽¹⁾

Professora Titular, Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente (DESMA) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

Endereço⁽¹⁾: Rua São Francisco Xavier, 524, Sala 5024F, Maracanã - Rio de Janeiro/RJ – CEP: 20.550-900 - Brasil - Tel: (21) 2334-0959 - e-mail: marco.vianna@uerj.br; marciam@uerj.br

RESUMO

Na década de 90, duas espécies invasoras conhecidas como Coral Sol (*Tubastraea tagusensis* e *Tubastraea coccínea*) foram introduzidas no Brasil e já se espalharam ao longo de 2000 Km da costa brasileira. Tais espécies apresentam reprodução rápida e produzem substâncias capazes de causar a morte de espécies nativas, constituindo em uma séria ameaça para a biodiversidade marinha brasileira, podendo inclusive afetar economicamente as regiões invadidas, com a redução de estoques de espécies economicamente importantes. Uma vez que os corais tem esqueleto rico em carbonato de cálcio, este pode ser beneficiado e utilizado para a remoção de contaminantes, tais como o sulfato, por processos de precipitação/adsorção. A contaminação por sulfato ocorre sobretudo através das descargas de esgotos domésticos e efluentes industriais. Em condições de anaerobiose, as bactérias redutoras de sulfato transformam-no em sulfeto, ocorrendo a liberação de gás sulfídrico (H_2S), ocasionando problemas como corrosão e odor nas redes coletoras de esgotos, além de exercer efeito tóxico, interferindo no tratamento de efluentes por via microbiológica. Para estudar a eficiência de remoção de sulfato por pó de exoesqueleto de coral sol, um delineamento central composto rotacional (DCCR) foi aplicado nas condições de pH de 5,3 a 8,7, Temperatura de 23,6 a 40,6 °C e concentração de sulfato de 232 a 568 mgL^{-1} . O material foi caracterizado por difração de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), além disso um estudo cinético foi conduzido. A remoção média de sulfato, nas condições experimentais, foi acima de 96%, no tempo de reação de 30 min, através do processo de precipitação confirmado por análise de DRX, com troca da fase cristalina portlandita $[Ca(OH)_2]$ para gipsita $[(Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O)]$. Dessa forma, o material a base de coral sol mostrou-se promissor para uso em processos de tratamento e remoção de Sulfato de efluentes contaminados. Tal alternativa de tratamento mostrou ser uma opção sustentável, sobretudo quando associada a uma possível remoção dessa espécie invasora de áreas costeiras.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento, Efluentes, Remoção, Sulfato, Coral Sol, Sustentável.

1. INTRODUÇÃO

O lançamento de cargas orgânicas e nutrientes de forma contínua, seja por meio dos efluentes industriais ou domésticos, está diretamente associado aos processos de eutrofização de rios e lagos (corpos lóticos e lênticos) (ALTUNDOGAN; TUMEN, 2002). A eutrofização pode ser definida como um processo acelerado de crescimento, principalmente de algas e macrófitas. A grande quantidade de algas e o excesso de plantas rapidamente alteram a qualidade da água, seja através da degradação da biomassa ou através de produtos que causam sabor, odor, toxicidade e turbidez elevados (UGILT, 2011). Tal fenômeno está diretamente relacionado ao lançamento de nutrientes, tais como: Carbono, Fósforo, Nitrogênio e Enxofre nestes corpos d'água, que quando em excesso e nas condições ambientais (luz solar e temperatura) adequadas, promovem o crescimento de macro e microrganismos aquáticos que se transformam na principal causa da eutrofização dos corpos de água receptores (FULAZZAKY *et al.*, 2014). Sendo assim, a remoção desses nutrientes dos efluentes, tanto industriais quanto domésticos, é essencial para a preservação de ecossistemas aquáticos (KARAGEORGIU; PASCHALIS; ANASTASSAKIS, 2007).

O enxofre é um elemento químico abundante, estável e versátil quimicamente (apresenta diversos estados de oxidação) nas condições ambientais. É um elemento essencial à vida na Terra, sendo alguns de seus compostos de grande importância biológica: em metabólitos celulares; estruturando tecidos animais e vegetais; é nutriente chave para a integridade estrutural de proteínas e no estado oxidado (Sulfato SO_4^{2-}) é o segundo ânion mais abundante nos rios e oceanos (VESILIND; MORGAN; HEINE, 2010).

Nas águas superficiais, ocorre através das descargas de esgotos domésticos (ex: através da degradação de proteínas) e efluentes industriais (ex: efluentes de indústrias de celulose e papel, química, farmacêutica, etc.). Em condição de anaerobiose, as bactérias redutoras de sulfato o transformam em sulfeto, ocorrendo a liberação de gás sulfídrico (H_2S) no efluente, ocasionando problemas como a corrosão e odor nas redes coletoras de esgotos, além de exercer efeito tóxico. Por este motivo, legislações ambientais existentes pelo país costumam impor como limites máximos para as descargas de esgotos na rede pública em 1000 mg L^{-1} e 250 mg L^{-1} de sulfato para lançamento nos corpos hídricos (CONAMA, 2005).

Outro prejuízo referente a presença de sulfato em excesso é a dificuldade que se pode trazer para o tratamento anaeróbio de efluentes industriais que os contêm. A maior preocupação está exatamente na presença de sulfato que, reduzido a sulfeto, inibe o desenvolvimento dos microrganismos metanogênicos, além das sulfo-bactérias competirem com elas pelo uso do substrato que é constituído de ácidos voláteis, prejudicando assim o tratamento de efluentes sob a via microbiológica (BARBOSA SEGUNDO *et al.*, 2019; VESILIND; MORGAN; HEINE, 2010).

1.1 O Coral Sol

O nome Coral Sol refere-se a duas espécies de corais: *Tubastraea tagusensis*, originária das ilhas Galápagos; e *Tubastraea coccinea*, oriunda do Indo-Pacífico, que são muito abundantes em águas do oceano Índico e do Pacífico. O primeiro registro da espécie na costa brasileira ocorreu na década de 1980, em plataformas de petróleo e gás na Bacia de Campos, norte do estado do Rio de Janeiro (CASTRO; PIRES, 2001). Na década de 90, a espécie foi reportada nos costões rochosos da Baía da Ilha Grande (DE PAULA; CREED, 2004). Hoje, os registros se estendem aos Estados de São Paulo, Espírito Santo, Santa Catarina, Bahia, Sergipe e Ceará, ao longo de 2000 km de costa, bem como, pelo menos, 20 plataformas de petróleo e navios (CREED *et al.*, 2016).

Essas espécies, criam, modificam e mantêm habitats (LAGES *et al.*, 2010). Estudos recentes demonstraram que o coral sol tem capacidade de produzir substâncias com propriedades anti-incrustantes e anti-predatórias, além de liberar substâncias alelopáticas capazes de provocar a necrose dos tecidos de corais nativos, típicos da costa brasileira (LAGES *et al.*, 2010). Dessa forma, a espécie constitui uma ameaça, pois promove danos à biodiversidade marinha brasileira, inclusive podendo afetar economicamente as regiões invadidas, com a redução de algumas espécies economicamente importantes.

O Ministério Público moveu ações civis em diferentes Estados brasileiros, com pedido de liminar para controlar a expansão do coral sol. Atualmente, ações como retirada manual, inoculação de bactérias e vírus específicos estão sendo utilizadas como uma forma de tentar controlar a infestação, no entanto as medidas ainda são vistas como paliativas e com resultados pouco expressivos. Além disso, uma estratégia interessante seria a utilização do material extraído, de forma a agregar valor ao material fazendo com que a extração seja economicamente atraente.

Vohla *et al.* (2011) relata uma série de materiais naturais que podem ser utilizados como insumo para a remoção de contaminantes em processos de precipitação e adsorção, tais como sólidos suspensos, nitratos, nitritos, fosfatos, sulfatos, cloretos e fluoretos. Em comum, esses materiais possuem altas concentrações de Cálcio, Alumínio e Ferro em suas estruturas. Dessa forma, o Coral Sol poderia ser utilizado como insumo na remoção de sulfatos. Tais espécies possuem exoesqueletos com elevadas concentrações de carbonato de cálcio, que podem ser potencialmente úteis no tratamento de água e efluentes, de forma a agregar valor a este resíduo através de processos de precipitação/adsorção (VOHLA *et al.*, 2011).

O presente trabalho visa avaliar a interação entre o Sulfato e o Coral-Sol, em ensaios de bancada, com efluente sintético, utilizando técnicas de otimização de processos, de modo a otimizar as condições de remoção do respectivo ânion. Além disso, também visa estabelecer parâmetros cinéticos e relevantes para otimização dos ensaios em bancada e para a elaboração de filtros e reatores em experimentos futuros. Desta forma, conferindo a essa espécie invasora uma utilidade, nos casos em que a remoção da mesma se faça necessária.



Figura 1. À esquerda: foto tirada pelo Prof. Joel Creed projeto coral-sol / BrBio /; À direita: invasão do Coral Sol na costa brasileira - mapa modificado a partir do Google Earth.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparo do exoesqueleto de Coral Sol

Os corais coletados foram lavados para retirada de excesso de material orgânico e submetidos à desidratação em estufas de secagem a 60°C, durante o período de 72 h. Posteriormente, o exoesqueleto de coral sol foi submerso em recipientes contendo hipoclorito de sódio 20% (NaClO 20% m/v) por 48h, de forma que o material seja esterilizado e que o material orgânico ainda aderido seja oxidado, nessa etapa o exoesqueleto se encontra em tonalidade branca. Após o exoesqueleto de coral sol ser lavado, o mesmo era pulverizado. O pó obtido foi então submetido a separação granulométrica em uma peneira de 200 mesh (75 µm de abertura). Por fim, o pó de coral foi submetido a ação de calor, através de forno mufla à 900°C por 2 horas.

2.2 Caracterização do Material

Para avaliação da composição química e da estrutura cristalina do material, antes e após o processo de remoção de sulfato, foi realizada a caracterização das amostras através da interpretação dos espectros de difração de raio-X, utilizando um difratômetro de raio-X Bruker D4 Endeavor. Os espectros foram obtidos através de uma faixa 2θ que variou de 4° a 80°. Os espectros obtidos foram comparados aos espectros existentes no banco de dados do equipamento, de modo a caracterizar a composição, estrutura cristalina e fase predominante do material. Para avaliação dos aspectos morfológicos e estruturais do material, uma micrografia foi retirada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI Quanta 400 FEG.

2.3 Remoção de Sulfato

Para estudar a eficiência de remoção de sulfato, um delineamento central composto rotacional (DCCR) foi aplicado (18 ensaios). Com vistas à otimização dessa remoção, foi investigada a influência das variáveis independentes: pH (x1), Razão Sulfato/Coral (x2) e temperatura (x3). As condições experimentais estão previstas nas tabelas 1, 2 e 3). Nessa etapa do estudo foram analisados os efeitos principais, variáveis e suas interações significantes, análise de variância, construção de modelos de regressão e, se conveniente, consequente elaboração da superfície de resposta. Os dados foram analisados no software *Protimiza Experimental Design*.

Tabela 1. Valores codificados e reais para as variáveis do planejamento experimental.

| | Nível | | | | |
|--------------------------|-------|-------|-----|-------|-------|
| | -1,68 | -1 | 0 | 1 | 1,68 |
| pH (x1) | 5,3 | 6 | 7 | 8 | 8,7 |
| Razão Sulfato/Coral (x2) | 0,058 | 0,075 | 0,1 | 0,125 | 0,142 |
| Temperatura (°C) (x3) | 23,6 | 27 | 32 | 37 | 40,4 |

Tabela 2. Relação entre razão sulfato/coral e concentração de sulfato em solução, nos experimentos.

| | Nível | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|-----|-------|-------|
| | -1,68 | -1 | 0 | 1 | 1,68 |
| Razão Sulfato/Coral | 0,058 | 0,075 | 0,1 | 0,125 | 0,142 |
| Concentração de Sulfato (ppm) | 232 | 300 | 400 | 500 | 568 |

A análise dos ânions seguiu o método SM 4500-SO₄²⁻ F. Cada ensaio foi conduzido em banho orbital durante 96h em Frascos Erlenmeyer de 250 mL, utilizando 100 mL de solução e 400 mg de coral preparado (CSQ). A concentração de sulfato removida foi determinada pela diferença entre concentração inicial e concentração final da solução após o processo de batelada:

$$[SO_4^{2-} \text{ removida}] = [SO_4^{2-} \text{ inicial}] - [SO_4^{2-} \text{ final}] \quad \text{Equação 1}$$

A quantidade de sulfato removida com relação à massa de adsorvente foi determinada de acordo com Eq. 2:

$$\frac{SO_4^{2-} \text{ removida(mg)}}{Ads_{mass(Kg)}} = \frac{[SO_4^{2-} \text{ removida}] \cdot V_{solução}}{ads_{massa}} \quad \text{Equação 2}$$

2.4. Cinética de Remoção

Após obtenção do modelo otimizado para a remoção do Sulfatos, foram realizados ensaios para avaliação Cinética de remoção de sulfato na condição experimental de melhor resultado do modelo predito pelo DCCR. Tais ensaios foram conduzidos em 8 Erlenmeyers de 250 mL em paralelo, contendo 100 mL de solução de sulfato. Cada Erlenmeyer, numerado de 1 a 8 corresponde a um incremento temporal de 1 hora. A cada hora um Erlenmeyer foi retirado da batelada para análise. Tal amostra foi filtrada para remoção do pó de coral e posteriormente analisada. O procedimento é repetido 2 vezes, juntamente com ensaios: em Branco, Controle positivo e negativo. A curva de remoção de adsorvato ao longo do tempo foi obtida. Caso haja necessidade o experimento será repetido utilizando um incremento de tempo menor (e.g. 15 minutos).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização do material antes da remoção

Ao passar por aquecimento, o esqueleto de coral sol passa de Carbonato de Cálcio fase cristalina Aragonita (cristal ortorrômbico) para calcita (cristal romboédrico). No entanto ao expor o material à temperatura de 900°C, observa-se uma mudança química quase completa. O material ainda contém Carbonato de Cálcio na fase calcita, no entanto, o material resultante é predominantemente composto por Óxido de Cálcio (CaO) (Figura 2). Com relação a pó obtido, constatou-se através da microscopia eletrônica de varredura (Figura 3) a baixa granulometria do material (< 50 nm), o que confere ao mesmo uma grande área superficial para a ocorrência da reação de remoção via precipitação ou adsorção.

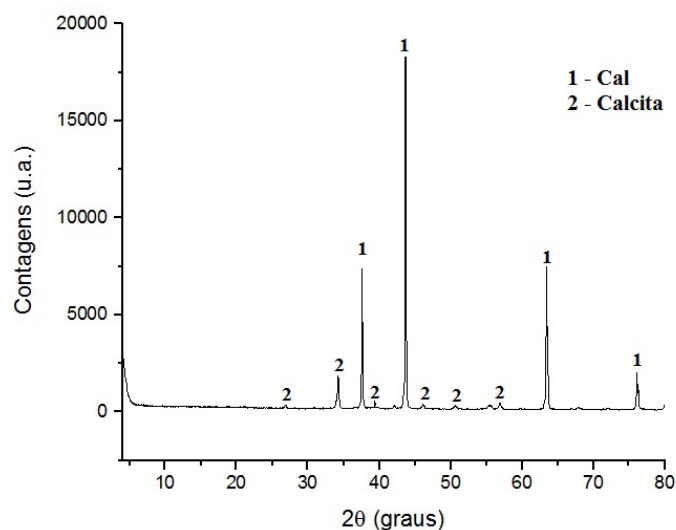


Figura 2. Espectro de Raios-X do Exoesqueleto de Coral Sol, após tratamento a 900 °C.

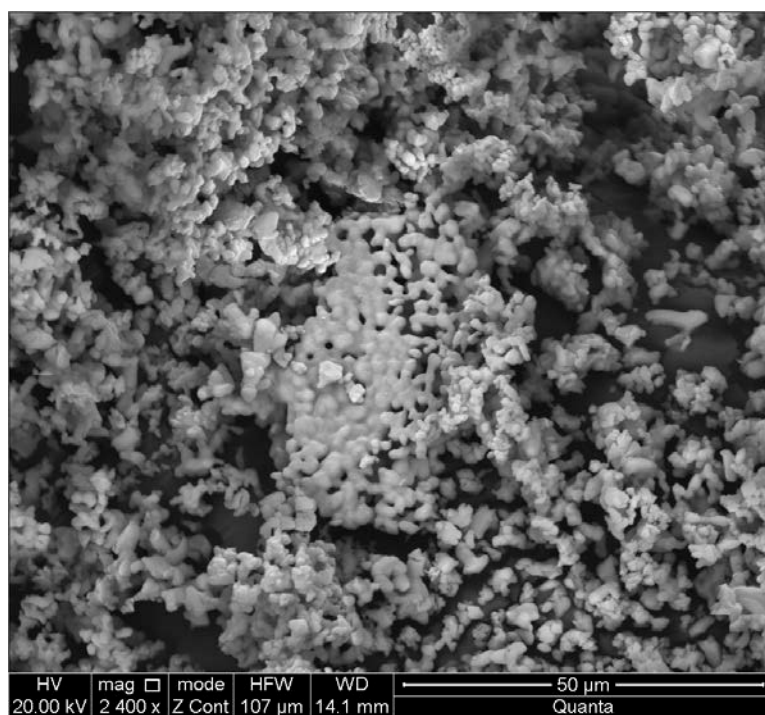


Figura 3. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.

3.2 Resultados de Remoção de Sulfato

Tabela 3. Remoção de Sulfato para cada ensaio experimental predito pelo DCCR.

| Ensaio | Variáveis | | | Sulfato Inicial | | | Sulfato Final | | Sulfato removido | | |
|--------|-----------|---------------|-------|--|--|--------|---|--------|------------------|-------|--|
| | pH | Razão Adb/ads | Temp | [SO ₄ ²⁻] teórico | [SO ₄ ²⁻] real (mgL ⁻¹) | q (mg) | [SO ₄ ²⁻] final real | q (mg) | q (mg) | (%) | CSQ mgSO ₄ Kg ⁻¹ |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 300,00 | 298,00 | 29,800 | 2,65 | 0,265 | 29,53 | 99,11 | 73836,5 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | 300,00 | 299,50 | 29,950 | 2,34 | 0,234 | 29,72 | 99,22 | 74290,0 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 500,00 | 495,60 | 49,560 | 3,45 | 0,345 | 49,22 | 99,30 | 123037,5 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | 500,00 | 497,00 | 49,700 | 2,95 | 0,295 | 49,41 | 99,41 | 123512,5 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | 300,00 | 296,50 | 29,650 | 2,17 | 0,217 | 29,43 | 99,27 | 73582,5 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 300,00 | 299,38 | 29,938 | 2,05 | 0,205 | 29,73 | 99,32 | 74332,5 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 500,00 | 501,20 | 50,120 | 3,18 | 0,318 | 49,80 | 99,37 | 124505,0 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 500,00 | 503,10 | 50,310 | 3,04 | 0,304 | 50,01 | 99,40 | 125015,0 |
| 9 | -1,68 | 0 | 0 | 400,00 | 399,98 | 39,998 | 2,63 | 0,263 | 39,74 | 99,34 | 99337,5 |
| 10 | 1,68 | 0 | 0 | 400,00 | 398,75 | 39,875 | 2,22 | 0,222 | 39,65 | 99,44 | 99132,5 |
| 11 | 0 | -1,68 | 0 | 232,00 | 232,00 | 23,200 | 1,45 | 0,145 | 23,06 | 99,38 | 57637,5 |
| 12 | 0 | 1,68 | 0 | 568,00 | 567,23 | 56,723 | 22,56 | 2,256 | 54,47 | 96,02 | 136167,5 |
| 13 | 0 | 0 | -1,68 | 400,00 | 401,12 | 40,112 | 2,45 | 0,245 | 39,87 | 99,39 | 99667,5 |
| 14 | 0 | 0 | 1,68 | 400,00 | 399,17 | 39,917 | 2,17 | 0,217 | 39,70 | 99,46 | 99250,0 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 400,00 | 400,50 | 40,050 | 2,98 | 0,298 | 39,75 | 99,26 | 99380,0 |
| 16 | 0 | 0 | 0 | 400,00 | 400,98 | 40,098 | 3,15 | 0,315 | 39,78 | 99,21 | 99457,5 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 400,00 | 399,95 | 39,995 | 3,04 | 0,304 | 39,69 | 99,24 | 99227,5 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 400,00 | 401,98 | 40,198 | 3,22 | 0,322 | 39,88 | 99,20 | 99690,0 |

Conforme os valores apresentados na Tabela 3, nas condições escolhidas para aplicação no planejamento experimental, a faixa de remoção Sulfato variou: de 57637,5 a 125015,0 mgSO₄²⁻ Kg⁻¹ de material Coral Sol. O melhor resultado de remoção de Sulfato foi obtido no ensaio 12 (Tabela 3) com pH inicial igual de 7,0; razão sulfato/coral de 0,142 (568 ppm de SO₄²⁻ em solução) a 32°C de temperatura. Do ponto de vista percentual a remoção variou de 96,0% a 99,5%.

Para a resposta considerada, em um nível de significância de 95%, os únicos termos significativos estatisticamente são os termos linear e quadráticos da Razão Adsorvato/Adsorvente. Tais fatos podem ser comprovados pelo Diagramas de Pareto, que apresentam os efeitos na forma padronizada, sendo que a linha vertical nessa figura representa o valor *t* crítico para o nível de 95% de significância. Com base nos resultados experimentais, um modelo que explica o processo de remoção de Sulfato em função das variáveis escolhidas, pode ser construído.

$$\text{Remoção de SO}_4^{2-} = 99561,88 + 24317,44 \text{ razão sulfato/coral} - 809,47 (\text{razão sulfato/coral})^2 \quad R^2 = 99,84\%$$

Como as demais variáveis são irrelevantes para o processo, sugere-se que o processo de adsorção não ocorra, nas condições de ensaio, preferencialmente, para o referido material, sendo predominante o processo de remoção de Sulfato via precipitação. No entanto, tal fato deverá ser confirmado com nova análise de Espectro de Raios-X e MEV.

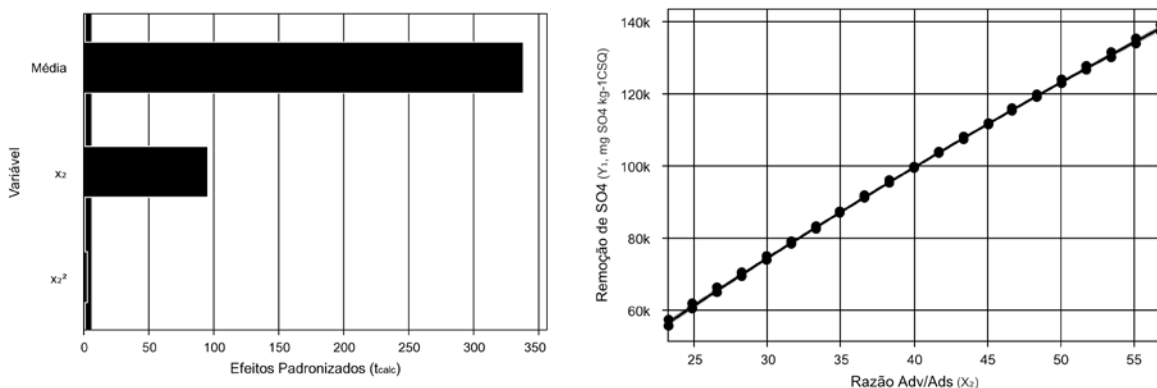


Figura 3. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados e Modelo gráfico de remoção obtido.

3.3 Caracterização do material após a remoção

Em contato com o meio aquoso, o óxido de cálcio (CaO) na fase Cal, se transforma no mineral Portlandita [Ca(OH)₂], conforme Equação 3 e Figura 4. Após contato com a solução contendo sulfato observa-se uma modificação cristalográfica da portlandita. Parte do material se passa se apresentar sob a forma de gipsita e parte sob continua sob a forma de portlandita. Tal fato revela que ocorre uma reação de precipitação, onde o Hidróxido de Cálcio reage com o sulfato em solução e precipita sob a forma de CaSO₄·2H₂O, conforme equação 4. A presença de portlandita ao final revela que o material está em excesso, ou seja, não é totalmente consumido, conforme apresentado na Figura 5.

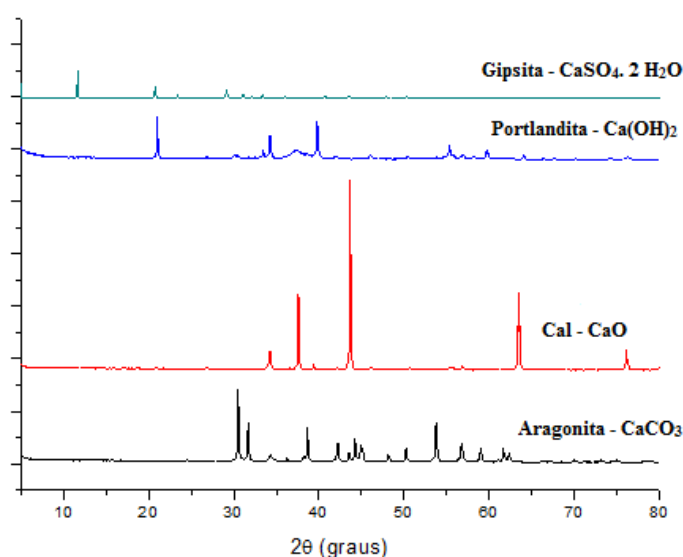
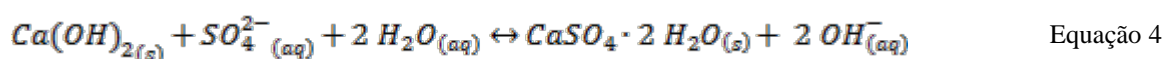


Figura 4. Transformações Químicas do Coral Sol antes e após tratamento.

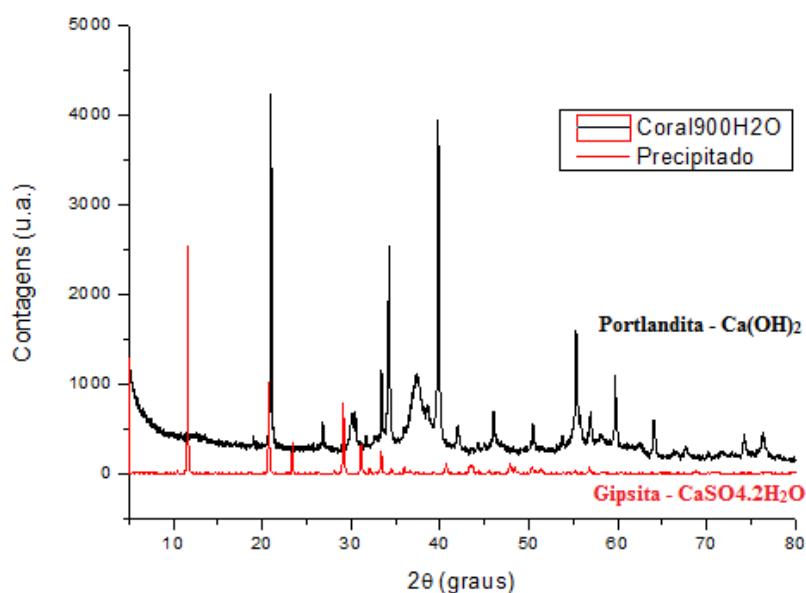


Figura 5. Cristalografia do precipitado final

3.4 Aspectos cinéticos

O estudo cinético foi realizado nas mesmas condições em que foi encontrado o melhor valor absoluto de remoção de sulfato, predito pelo delineamento experimental. Dessa forma o estudo cinético foi realizado sob as seguintes condições: pH inicial igual a 7,0; razão sulfato/coral em 0,142 (568 ppm de SO_4^{2-} em solução); e 32°C de temperatura.

As figuras 6 apresenta os resultados para o teste cinético inicial, que visa analisar a influência do tempo de contato para a remoção de sulfato.

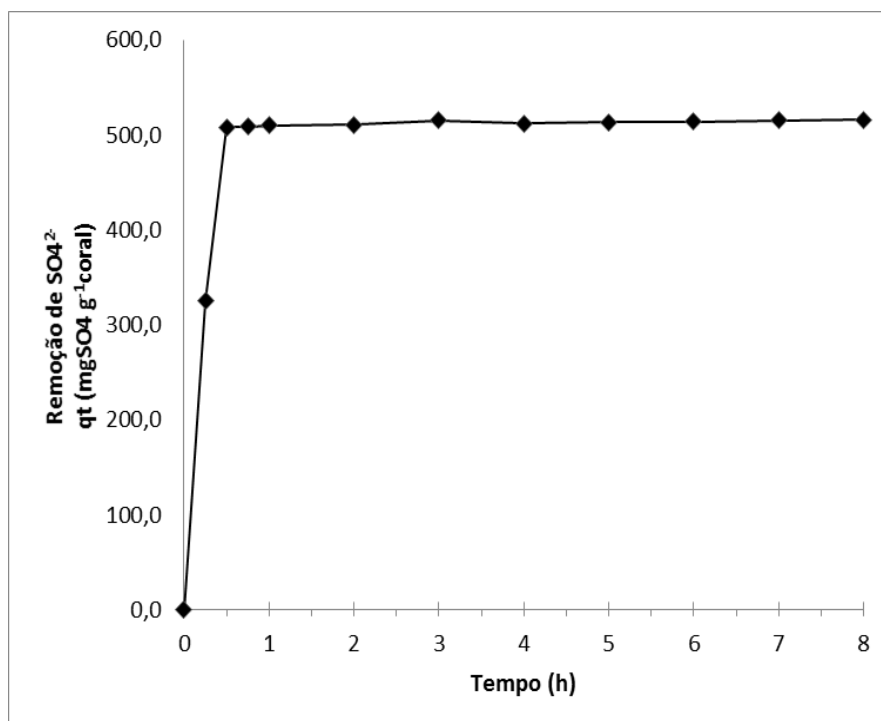


Figura 6. Curva cinética de remoção de Sulfato.

Conforme apresentado na figura 6, a reação de precipitação, nas condições de ensaio, se completa em 30 min. Esse valor será tomado como referência em ensaios futuros utilizando efluente real e para o cálculo de reatores de polimento.

CONCLUSÕES

Os resultados preliminares demonstram a alta eficiência de remoção de Sulfato por parte do material à base de Coral Sol empregado. Nas condições de estudo, utilizaram-se valores de relevância ambiental e em todos os casos testados a remoção superou os 96% podendo ser removidos até 125015,0 mgSO_4^{2-} por Kg de material coral sol, nas condições de ensaio. Além disso, o tempo de reação de precipitação encontrado foi de 30 min. Dessa forma, testes com efluente real devem ser considerados. O material a base de coral sol mostrou-se promissor para uso em processos de tratamento e remoção de Sulfato de efluentes contaminados. O material resultante, Gipsita, se adequadamente tratado pode ter uso como insumo na construção civil. Essa alternativa se mostra boa opção sustentável, sobretudo quando associada a uma possível remoção obrigatória dessa espécie invasora em áreas costeiras.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPERJ (Proc. E-26/201.298/2016) e do CNPq (Proc. 308335/2017-1) para a última autora; e Bolsa de doutoramento CAPES (Processo 1533770) para o primeiro autor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALTUNDOGAN, H Soner; TUMEN, Fikret. Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite. I: Effect of pH on the adsorption of various phosphates. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 77, n. 1, p. 77–85, jan. 2002.
2. BARBOSA SEGUNDO, Inalmar D. *et al.* Sulphur compounds removal from an industrial landfill leachate by catalytic oxidation and chemical precipitation: From a hazardous effluent to a value-added product. *Science of The Total Environment*, v. 655, p. 1249–1260, 10 mar. 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896971834631X>>. Acesso em: 15 abr. 2019.
3. CASTRO, Clovis B; PIRES, Débora O. Brazilian coral reefs: what we already know and what is still missing. *Bulletin of Marine Science*, v. 69, n. 2, p. 357–371, 2001.
4. CONAMA. Resolução n 357, 18 de março de 2005. *Diário Oficial*, n. 053, p. 58–63, 2005.
5. CREED, Joel C. *et al.* The invasion of the azooxanthellate coral *Tubastraea* (Scleractinia: Dendrophylliidae) throughout the world: history, pathways and vectors. *Biological Invasions*, p. 1–23, 2016.
6. DE PAULA, Alline Figueira; CREED, Joel Christopher. Two species of the coral *Tubastraea* (Cnidaria, Scleractinia) in Brazil: a case of accidental introduction. *Bulletin of Marine Science*, v. 74, n. 1, p. 175–183, 2004.
7. FULAZZAKY, Mohamad Ali *et al.* Adsorption of phosphate from domestic wastewater treatment plant effluent onto the laterites in a hydrodynamic column. *Chemical Engineering Journal*, v. 258, p. 10–17, dez. 2014.
8. KARAGEORGIOU, Kostantinos; PASCHALIS, Maximos; ANASTASSAKIS, Georgios N. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent. *Journal of hazardous materials*, v. 139, n. 3, p. 447–52, jan. 2007.
9. LAGES, Bruno G. *et al.* Chemical defenses against generalist fish predators and fouling organisms in two invasive ahermatypic corals in the genus *Tubastraea*. *Marine Ecology*, v. 31, n. 3, p. 473–482, 2010.
10. UGILT, Helle. *Adsorption of arsenic and phosphate onto the surface of calcite as revealed by batch experiments and surface complexation modelling*. 2011. 2011.
11. VESILIND, P Aarne; MORGAN, Susan M; HEINE, Lauren G. *Introduction to Environmental Engineering*. [S.l.]: Cengage Learning, 2010.
12. VOHLA, Christina *et al.* Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecological Engineering*, v. 37, n. 1, p. 70–89, jan. 2011.