

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

**ADSORÇÃO DE FÓSFORO POR ÓXIDO-HIDRÓXIDO DE FERRO PRODUZIDO
A PARTIR DE LIXIVIADO DA PIRITA DA MINERAÇÃO DE CARVÃO**

JOANA POSTAL PASQUALINI

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Porto Alegre, 2020

JOANA POSTAL PASQUALINI

**ADSORÇÃO DE FÓSFORO POR ÓXIDO-HIDRÓXIDO DE FERRO PRODUZIDO
A PARTIR DE LIXIVIADO DA PIRITA DA MINERAÇÃO DE CARVÃO**

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Orientador: Ivo André Homrich Schneider

Porto Alegre

2020

Esse trabalho foi julgado adequado como dissertação de mestrado em Engenharia, área de concentração de Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

BANCA EXAMINADORA

Professora Doutora Liliana Amaral Féris

Professor Doutor Salatiel Wohlmuth, da Silva

Doutora Jéssica Weiler

Coordenador do PPGE3M: Professor Doutor Afonso Reguly

AGRADECIMENTOS

A Deus pela saúde, bênçãos em minha vida e pelas pessoas com as quais convivo, trabalho e aprendo.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao LTM pela infraestrutura.

Ao meu professor orientador Ivo André Homrich Schneider pelos ensinamentos, por me receber no mestrado acadêmico e me apoiar em seguir uma linha de trabalho importante para meu desenvolvimento profissional.

A Elis pela amizade e pela colaboração para o andamento prático do trabalho.

Aos colegas do LTM pela amizade, ajuda e compartilhamento de conhecimentos

Ao LACER pela análise de área superficial específica e análise granulométrica

Ao LAPROM e a Professora Gelsa pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e pelos ensinamentos passados

A minha mãe pelo zelo, carinho e apoio diários.

Ao meu pai por me ensinar a não desistir dos meus sonhos.

A minha irmã Clara por compartilhar comigo as incertezas da vida com empatia.

Aos meus queridos irmãos Pedro, Francisco e Gonçalo por me lembrarem que a vida pode ser levada com mais simplicidade e alegria.

Ao Ricardo pelo amor e carinho nos anos de namoro.

As amigas queridas Mel e Renata pela troca ao longo da graduação e de mestrado.

Minha Gratidão!

RESUMO

A pirita está presente nos rejeitos da mineração de carvão da região sul do Brasil. A partir da oxidação da pirita é gerada a drenagem ácida de minas, importante problemática ambiental no setor. Nesse contexto, a pirita pode ser concentrada e submetida a processos de lixiviação, proporcionando um licor rico em ferro que pode ser empregado na produção de sais e óxidos de ferro. Paralelamente, a eutrofização representa um grande problema de qualidade dos recursos hídricos, a qual é evidenciada pelo descarte de fósforo no ambiente. Na revisão do estado da arte, considerando ambas as situações, identificou-se a potencialidade de remoção de fósforo de águas residuais a partir da afinidade química de íons fosfato por óxidos de ferro. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a adsorção de fósforo com um óxido-hidróxido de ferro produzido a partir de um lixiviado gerado de um concentrado de pirita da mineração de carvão. A metodologia incluiu a caracterização do licor e a síntese de um óxido-hidróxido de ferro por precipitação, proporcionada pelo ajuste do pH para o valor de 10,5 através da adição de NaOH. O lodo foi filtrado, seco, em pó, peneirado e caracterizado de acordo com as propriedades físicas, químicas e mineralógicas. O produto obtido foi um óxido-hidróxido metálico amorfo, com tamanho médio de partícula igual a 18,3 μm , área de superfície igual a 77,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, ponto isoelétrico igual a 8,0 e cerca de 48% de teor de ferro. O material foi aplicado em experimentos laboratoriais de adsorção de fósforo, onde as principais variáveis estudadas foram o pH, o tempo de contato soluto-adsorvente, a concentração de adsorvente e a concentração inicial de fósforo. Os resultados mostraram que a adsorção não revelou diferenças nos meios neutro, ácido ou alcalino. A melhor condição estabelecida para a remoção do fósforo de uma solução sintética contendo 20 mg L^{-1} P foi a dosagem de adsorvente de 5 g L^{-1} e o tempo de agitação de 120 minutos, quando foi alcançado o equilíbrio soluto-adsorvente, e remoção de fósforo de 94,7%. O processo seguiu o modelo de adsorção de Langmuir com 2,5 mg kg^{-1} com capacidade adsorptiva máxima. O óxido-hidróxido foi aplicado em ciclos de adsorção subsequentes, mostrando taxas de remoção acima de 90% nos 2 primeiros ciclos e 54% no 3º ciclo. O processo de adsorção foi bem-sucedido no tratamento de efluente doméstico, reduzindo a concentração inicial de fósforo de 1,26 mg L^{-1} para 0,08 mg L^{-1} , com uma eficiência de remoção igual a 92%. O principal mecanismo de adsorção foi identificado pela formação de complexos de esfera interna, por meio da troca iônica de íons fosfato por íons hidroxila. O óxido-hidróxido de ferro sintetizado mostrou-se eficaz como adsorvente de fósforo e pode ser aplicado no controle da eutrofização através do sequestro de fósforo. O estudo avança em novos produtos dentro da cadeia de produção de mineração de carvão, com benefícios em termos de sustentabilidade para o setor.

Palavras-chave: rejeito de carvão, óxido de ferro, adsorção, fósforo, eutrofização, tratamento de efluentes

ABSTRACT

Coal wastes are an important environmental problem in the sector of coal mining in southern Brazil. The pyrite associated to the rejects can be concentrated and subjected to leaching processes, providing iron-rich liquor that can be a source of iron salts and oxides. Furthermore, eutrophication represents a major water quality problem, which is mostly driven by excess phosphorus in the environment. Considering both situations, the potential for phosphorus removal from wastewater could be possible based on the chemical affinity of phosphate ions and iron oxides-hydroxides. Thus, the objective of this work was to study the phosphorus adsorption with an iron oxide-hydroxide produced from a pyrite concentrate leachate. The methodology included the liquor characterization and the synthesis of an iron oxide-hydroxide by precipitation, provided by pH adjustment to the value of 10.5 through the addition of NaOH. The sludge was filtered, dried, powdered, sieved, and characterized according to physical, chemical, and mineralogical properties. The product obtained was an amorphous metal oxide-hydroxide, with 18.3 μm as average particle size, surface area equal to 77.7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, isoelectric point equal to 8.0, and about 48% of iron content. The material was applied in laboratory phosphorus adsorption experiments where the variables studied were: pH, solute-adsorbent contact time, and adsorbent concentration. The results showed that the adsorption did not revealed differences in neutral, acid or alkaline medium. The best condition established for removing phosphorus⁻ from a synthetic solution containing 20 mg L^{-1} P, was with an adsorbent dosage of 5 g L^{-1} and a stirring time of 120 minutes, when the solute-adsorbent equilibrium was reached, and the removal of phosphorous was 94.7%. The process followed the Langmuir adsorption model with 2.5 mg kg^{-1} as maximum adsorptive capacity. The oxide-hydroxide was applied in subsequent adsorption cycles showing removal rates above 90% for the 2 first cycles, and 54% for the 3rd cycle. The adsorption process was successful for treating a domestic sewage, reducing the initial phosphorus concentration from 1.26 mg L^{-1} to 0.08 mg L^{-1} with a removal rate of 92%. The main adsorption mechanism was identified by the formation of intra sphere complexes, through ion exchange of phosphate ions for hydroxyl ions. The synthesized iron oxide-hydroxide proved to be effective as a phosphorus adsorbent and can be applied to control eutrophication through phosphorus sequestration. The study advances in new products inside the coal mining production chain with benefits in terms of sustainability for the sector.

Keywords: *coal waste, iron oxide-hydroxide, adsorption, phosphorous, eutrophication, wastewater treatment*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.1.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	EUTROFIZAÇÃO DOS CORPOS HÍDRICOS COM ENFOQUE PARA O FÓSFORO	18
3.2	QUÍMICA DO FÓSFORO	22
3.3	TRATAMENTOS DE EFLUENTES CONTENDO FÓSFORO	25
3.4	ÓXIDOS DE FERRO E SÍNTESE	31
3.5	ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM ÓXIDOS DE FERRO	36
4	METODOLOGIA	42
4.1	MATERIAIS	43
4.1.1	Amostra de lixiviado de pirita	43
4.1.2	Equipamentos	44
4.1.3	Água e Reagentes	45
4.2	MÉTODOS	46
4.2.1	Caracterização do concentrado de pirita	46
4.2.2	Síntese de óxido de ferro a partir de concentrado de pirita	47
4.2.3	Caracterização óxido-hidróxido de ferro produzido	49
4.2.3.1	Massa específica real	49
4.2.3.1.1	Massa específica aparente	49
4.2.3.2	Área Superficial Específica	50
4.2.3.3	Análise granulométrica	50
4.2.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	50
4.2.3.5	Difração de Raio X	50
4.2.3.6	Fluorescência de Raio X	50
4.2.3.7	Ponto isoelétrico	51
4.2.4	Estudos de adsorção de fósforo	52
4.2.4.1	Efeito do tempo de contato, da concentração inicial e do pH	56
4.2.4.2	Isoterma de adsorção	56
4.2.4.3	Adsorção em ciclos subsequentes	59
4.2.4.4	Estudo de Adsorção em efluente doméstico	61
4.2.5	Análise de fósforo	62
4.2.6	Determinação da eficiência de adsorção e capacidade adsortiva	62
4.2.7	Tratamento estatístico	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1	Síntese do óxido hidróxido de ferro	64
5.2	Caracterização do óxido de ferro produzido	69
5.3	Estudos de adsorção de fósforo	77
5.3.1	Efeito do pH	80
5.3.2	Efeito do tempo de adsorção	82

5.3.3. Efeito da dosagem do adsorvente.....	84
5.3.5 Efeito da concentração inicial de adsorbato.....	85
5.3.3 Isotermas de adsorção.....	87
5.3.6 Adsorção em ciclos subsequentes	89
5.3.7 Adsorção em efluente doméstico.....	91
5.4 Potencial Aplicação em Tratamento de Efluentes	92
6 CONCLUSÕES.....	94
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	96
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 – Ciclo do fósforo inserido nos usos e descartes nas atividades humanas	20
Figura 3.2 - Formas de Fósforo presentes nos efluentes domésticos	23
Figura 3.3 – Especificação de fósforo em efluentes conforme valor de pH do meio.....	23
Figura 3.4 – Formação de um complexo de esfera interna entre um grupo funcional de superfície de um óxido e um ânion fosfato	38
Figura 4.1 – Sequencia metodológica geral do estudo	42
Figura 4.2 – Planta piloto de lixiviação de pirita (a) Lixiviação aeróbica para oxidar concentrado de pirita (b) Caixa superior lacrada propiciando um ambiente redutivo	43
Figura 4.3 – Procedimentos de síntese do óxido-hidróxido de ferro a) acompanhamento do valor de pH e agitação constante b) filtração a vácuo c) secagem em estufa d) destorroagem em pilão	48
Figura 4.4 – Etapas experimentais de adsorção de fósforo no óxido-hidróxido de ferro:(a) etapa de exposição da solução sintética em triplicata em um tempo, pH, agitação e temperatura determinadas (b) etapa de filtração da solução sintética tratada (c) etapa de adição do reagente misto para análise de fósforo via colorimetria (d) ação do reagente misto e prosseguimento da leitura em espectrofotômetro	55
Figura 4.5 – Ciclo dos experimentos de adsorção de fósforo (a) Contato de 5 g L ⁻¹ de óxido-hidróxido de ferro em solução sintética de 20 mgL ⁻¹ fósforo por 120 minutos em agitação constante b) Filtração e adição de reagente misto para desenvolvimento da cor e posterior leitura de absorvância para aferir a concentração de fósforo remanescente c) Secagem do óxido-hidróxido de ferro em temperatura ambiente durante 24 horas e reinício do ciclo com esse material seco	60
Figura 4.6 – Visão lateral do reator UASB presente na estação experimento de afluentes da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.....	61
Figura 4.7 - Curva absorvância versus concentração de fósforo obtida com espectrofotômetro.	62
Figura 5.1- Imagens do processo de síntese do óxido de ferro: (a) licor da lixiviação da pirita, (b) licor clarificado, (c) óxido de ferro precipitado, (d) óxido de ferro seco e destorroado.	65
Figura 5.2 - Diagrama de Pourbaix do Ferro.....	66
Figura 5.3 - Distribuição granulométrica do óxido de ferro sintetizado a partir do licor de um concentrado de pirita.....	71
Figura 5.4 - Difratoograma de raios x do óxido-hidróxido de ferro sintetizado a partir do licor de um concentrado de pirita.	72
Figura 5.5 – Composição qualitativa via fluorescência de FRX do óxido de ferro sintetizado a partir do licor de um concentrado de pirita.	73
Figura 5.6 - Imagens obtidas por MEV do óxido de ferro produzido em aumentos (a) 5,59x (b) 6,81x (c) 7,15x e (d) 10,0x	75

Figura 5.7 - Potencial Zeta do óxido-hidróxido de ferro sintetizado a partir do licor de um concentrado de pirita.....	76
Figura 5.8 – Concentração final de fósforo após experimentos de adsorção nos pH de 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 e 9,0, com variação de tempos de 30, 60, 120 e 180 minutos. Concentração inicial de fósforo de 20 mg L ⁻¹ na solução sintética e aplicação de uma dosagem de 5 g L ⁻¹ de óxido-hidróxido de ferro.	78
Figura 5.9 – Concentração final de fósforo após experimentos de adsorção nos tempos de 30, 60, 120 e 180 minutos com variação de pH de 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 e 9,0. Concentração inicial de fósforo de 20 mg L ⁻¹ na solução sintética e aplicação de uma dosagem de 5 g L ⁻¹ de óxido-hidróxido de ferro.	78
Figura 5.10 – Eficiência de remoção de fósforo versus pHs 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 e 9,0. Concentração inicial de fósforo de 20 mg L ⁻¹ na solução sintética e aplicação de uma dosagem de 5 g L ⁻¹ de óxido-hidróxido de ferro. (eficiência calculada levando em conta a concentração final do experimento de controle).	81
Figura 5.11 – Concentrações finais médias de fósforo para experimentos realizados em função do tempo com uma dosagem de óxido-hidróxido de ferro de 5 g L ⁻¹ de óxido de ferro em tempos variáveis (a) pH constante 4,0 +/- 0;1; (b) pH 5,0 +/- 0;1; (c) pH 6,0 +/- 0;1; (d) pH 7,0 +/- 0;1; (e) pH 8,0 +/- 0;1; (e) pH 9,0 +/- 0;1.....	83
Figura 5.12- Eficiência de remoção de fósforo versus tempos de adsorção de 30, 60, 120, e 180 minutos. Concentração inicial de 20 mg L ⁻¹ de fósforo na solução sintética e uma dosagem de 5 g L ⁻¹ de óxido de ferro (eficiência calculada levando em conta a concentração final do experimento de controle).....	84
Figura 5.13 - Isoterma de adsorção de fósforo no óxido-hidróxido de ferro a 25°C. .	87
Figura 5.14. Ajuste para a isoterma do modelo proposto por Langmuir em T= 25±1 °C, pH 7,0 +/- 0,1, 120 minutos de adsorção, concentração inicial de fósforo de 20 mg L ⁻¹ e concentração de óxido-hidróxido de ferro variável de 2,0 a 10,0 g L ⁻¹	88
Figura 5.15 - Ajuste para a isoterma do modelo proposto por Freundlich em T= 25±1 °C, pH 7,0 +/- 0,1, 120 minutos de adsorção, concentração inicial de fósforo de 20 mg L ⁻¹ e concentração de óxido-hidróxido de ferro variável de 2,0 a 10,0 g L ⁻¹	88
Figura 5.16 – Resultado da análise de adsorção de fósforo em efluente doméstico realizado durante 120 minutos com 5 g L ⁻¹ de óxido-hidróxido de ferro.....	91
Figura 5.17 – (a) tratamento via lodo ativado convencional (b) adição de óxido-hidróxido de ferro sintetizado a partir do concentrado de lixiviado de pirita adicionado em um sistema típico de crescimento suspenso como um tratamento terciário e (c) integração do tratamento via adsorção através da aplicação óxido-hidróxido de ferro no tratamento secundário de lodos ativados	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Classificação de formas de fósforo presentes em efluentes domésticos	22
Tabela 3.2 - Padrões de emissão de Fósforo Total em função da vazão do corpo receptor	25
Tabela 3.3 – Concentração de Fósforo Total conforme efluentes de fontes diversas	26
Tabela 3.4 - Padrões de Fósforo Total em função da classe de águas doce e do regime do corpo hídrico.....	26
Tabela 3.5 – Tratamentos para remoção de fósforo	29
Tabela 3.6 – Óxidos e hidróxidos de ferro.....	31
Tabela 3.7 – Propriedades dos principais óxidos de ferro.....	32
Tabela 3.8 – Óxidos de ferro e mecanismos de síntese a partir da via de precipitação	33
Tabela 3.9 – Métodos de síntese de óxido de ferro a partir de DAM	35
Tabela 3.10 - Estudos sobre adsorventes contendo óxidos de ferro com aplicação para a remoção de fósforo	41
Tabela 4.1 – Equipamentos e respectivas marcas/modelos utilizados ao longo do estudo.....	44
Tabela 4.2 – Reagentes, graus de pureza, marca e respectiva finalidade empregada ao longo do estudo.....	45
Tabela 4.3 – Experimentos de adsorção com óxido-hidróxido de ferro e respectivas variáveis metodológicas	53
Tabela 5.1. Caracterização da amostra do lixiviado obtido de um concentrado de pirita e do efluente gerado após o processo de síntese do óxido-hidróxido de ferro.	67
Tabela 5.2 - Características do óxido de ferro produzido.....	69
Tabela 5.3 –Relação de áreas superficiais obtidas para diferentes referências.....	70
Tabela 5.4 - Composição elementar via EDS (%) do óxido de ferro produzido para os aumentos de 5,59; 6,81; 7,15 e 10,0 vezes.....	74
Tabela 5.5 – Médias e desvios padrões das concentrações finais de fósforo nos experimentos de adsorção com o óxido-hidróxido de ferro sintetizado nos tempos 30, 60, 120 e 180 minutos nas condições de pH de 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 e 9,0 com concentração inicial da solução sintética igual a 20 mg L ⁻¹ de P.....	77
Tabela 5.6 – Concentrações de fósforo em mg L ⁻¹ dos grupos controle para cada conjunto de experimento com variação de pH e de tempo.....	79
Tabela 5.7 – Resultado comparativo entre experimentos com 10 g L ⁻¹ e 5 g L ⁻¹ de óxido-hidróxido de ferro. Concentração de inicial de 20 mg L ⁻¹ de fósforo, tempo de adsorção de 120 minutos e pH 7 +/- 0,1.	85

Tabela 5.8 - Resultado comparativo entre experimentos com concentrações iniciais de fósforo de 20 mg L ⁻¹ e 1 mg L ⁻¹ . Experimentos conduzidos com 5 g L ⁻¹ de óxido de ferro, 120 minutos de adsorção em pH 4,0, 7,0 e 9,0 +/- 0,1.	86
Tabela 5.9 – Constantes do modelo de Langmuir e Freundlich para a adsorção de fosfatos em T= 25±1 °C, pH 7, 120 minutos, 20 mg L ⁻¹ de fósforo inicial e concentração de óxido-hidróxido de ferro variável de 2,0 a 10,0 g L ⁻¹	89
Tabela 5.10 – Resultados dos experimentos dos ciclos subsequentes de adsorção de fósforo na condição de 20 mg L ⁻¹ iniciais de fósforo em solução sintética, 5 g L ⁻¹ de óxido-hidróxido de ferro durante 120 minutos e pH 7,0 +/- 0,1.	90

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer- Emmett – Teller
Conama	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAM	Drenagem Ácida de Minas
DMAE	Departamento Municipal de Águas e Esgotos
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Energia Dispaersiva
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FRX	Fluorescência de raios X
IGEO	Instituto de Geociências
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma
LACER	Laboratório de materiais Cerâmicos
LACOR	Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais
LAPROM	Laboratório de Processamento Mineral
LTM	Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira Registrada
PIE	Ponto Isoelétrico
pH	Potencial Hidrogeniônico
SMWW	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

1 INTRODUÇÃO

A importância da preservação da qualidade dos mananciais aquáticos, além de ser sumária para a manutenção da vida, é também fundamental para a prosperidade dos processos produtivos, o que evidencia a necessidade de investimento em pesquisas e alternativas práticas que visem a percepção do problema como uma oportunidade.

Enxergar um processo produtivo além da sua linearidade pode representar um atributo extremamente oportuno quando se fala em recursos naturais como a qualidade da água e o setor de mineração de carvão. Nesse contexto, a atividade de mineração de carvão tem como um dos seus principais rejeitos a pirita (FeS_2), a qual, em contato com o oxigênio atmosférico e água, gera a drenagem ácida de minas (DAM), cujo tratamento típico é a neutralização com soluções alcalinas como cal, soda cáustica ou amônia (EVANGELOU & ZHANG, 1995, SKOUSEN et al, 2019).

No entanto, atenta-se que considerações sobre as tecnologias de tratamento da DAM não estão relacionadas com a visão de produção mais limpa sem uma compreensão dos resíduos e sua potencial empregabilidade. A gestão desses resíduos é, no entanto, desafiadora e geralmente requer um planejamento criterioso. Nesse cenário, insere-se uma interessante mudança de paradigma no processamento dos componentes da DAM. O foco não reside apenas em neutralizar o efluente, mas também no desenvolvimento de usos alternativos do resíduo como fonte de subprodutos de valor agregado. Estudos indicam a potencialidade como aplicações em materiais cerâmicos (NETO et al., 2005), coagulantes (MENEZES et al, 2010), pigmentos (SILVA, 2010; SILVA et al, 2017), partículas magnéticas (LOPES, 2017) e adsorventes (FLORES, 2012). Essa abordagem aumenta o ciclo dos minerais, tem apelo sócio-ambiental e poderia inferir em diminuição de custos.

Paralelamente, dentre os impactos negativos que mananciais hídricos estão susceptíveis, a eutrofização representa um efeito negativo aos diversos usos do ambiente aquático. Isso porque degrada esteticamente o ambiente com o desenvolver de cor e odor nas águas, apresenta severo impacto na qualidade hídrica e, em estágios avançados, impõe dificuldade nos tratamentos convencionais devido à produção de cianotoxinas nocivas à saúde humana (BARTRAM & CHORUS, 1999). Em diversos ecossistemas o fósforo é um elemento limitante para a eutrofização, o que o faz foco de estudos de tratamento a fim de contenção do seu efeito no ambiente.

Em termos de aplicação, representa um recurso finito e um nutriente essencial para a agricultura, no entanto, conforme exposto, no ambiente, pode ser visto como um contaminante que pode implicar na eutrofização das águas (CONLEY et al., 2009).

Uma estratégia para reduzir a eutrofização é o desenvolvimento e a aplicação de técnicas de sequestro de fósforo (METCALF & EDDY, 2003). Diversas técnicas foram desenvolvidas com enfoque ao tratamento de efluentes, as quais incluem: precipitação química, tratamento biológico, tratamento com membranas, eletrocoagulação e adsorção. Os tratamentos convencionais envolvem a precipitação química com adição de sais de alumínio e ferro e processos biológicos, como lodos ativados. O principal desafio da precipitação química é o consumo de reagentes químicos em excesso e o elevado volume de lodo processado; já o sistema de lodo ativado depende principalmente da ação dos microrganismos, sendo que os parâmetros físico-químicos são essenciais para garantir o bom desempenho do processo (VON SPERLING, 2017). A adsorção é uma operação simplificada e não acarreta em formação de lodo, no entanto, sua eficiência é fortemente dependente de características do adsorvente como área superficial, tamanho de partículas e distribuição granulométrica. Além disso, a natureza do poluente também pode influenciar no mecanismo adsorptivo, dando-se ênfase para variáveis de processo como o pH e o tempo de reação (FÉRIS, 2001).

A drenagem ácida de minas é uma fonte de óxidos-hidróxidos de ferro, pois contém altas concentrações desse metal (JOHNSON & HALLBERG, 2005). Óxidos/hidróxidos de ferro são bons candidatos para a remoção de fósforo via adsorção devido a sua afinidade química, elevada área superficial e disponibilidade de sítios ativos (WEI et al., 2008). Alguns estudos desenvolveram estratégias para emprego de lodos de tratamento de DAM no tratamento de fósforo. Pen et al. (2007) selecionou, dentre diversos matérias adsorventes, resíduos de mineração para tratar efluentes provenientes de atividades agropecuárias. Sibrell et al. (2009) trabalhou através da secagem e peletização do lodo da DAM com aplicação em tratamento de efluentes da agricultura.

Nos estados da região sul do Brasil, onde a mineração de carvão exerce papel fundamental na economia, a academia e a indústria vêm buscando o desenvolvimento de tecnologias que a tornem uma atividade menos agressiva ao ambiente. Assim, nesta linha de estudo, que trata sobre a remoção de fósforo de águas residuais usando

óxidos-hidróxidos de ferro provenientes da DAM, faz-se imprescindível o desenvolvimento de pesquisas que empreguem os rejeitos produzidos especificamente dessa região. Dessa forma, pode-se prover embasamento técnico e teórico e, conseqüentemente, ofertar alternativas viáveis que avancem em lacunas do conhecimento e possam aliar o desenvolvimento econômico gerado pela mineração do carvão com propostas que ampliem os impactos positivos no meio ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente estudo foi avaliar o efeito da adsorção de fósforo com um óxido-hidróxido de ferro produzido a partir de um lixiviado de pirita da mineração de carvão.

2.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos podem ser discriminados a seguir:

- Caracterização elementar do lixiviado de pirita;
- Síntese de óxido-hidróxido de ferro a partir de concentrado de lixiviado de pirita;
- Caracterização do óxido-hidróxido de ferro produzido em termos físicos, químicos e mineralógicos;
- Estudar a influência das principais variáveis de processo para adsorção de fósforo em soluções sintéticas, as quais: pH do efluente, tempo de adsorção e efeito da concentração de adsorvente;
- Avaliar a eficiência na remoção de fósforo do adsorvente produzido em ciclos subsequentes de adsorção sem lavagem;
- Avaliar a eficiência do adsorvente produzido na remoção de fósforo do efluente de uma estação de tratamento de efluente doméstico de Porto Alegre.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os principais aspectos abordados na revisão bibliográfica foram selecionados a fim de compreender o problema da eutrofização com enfoque para a ação do fósforo, entender a química do elemento e sua dinâmica no ambiente e os principais tratamentos destinados à sua remoção em efluentes. Finalmente, foram abordados conceitos referentes aos óxidos-hidróxidos de ferro e sua síntese e por fim, a teoria da adsorção de fósforo em tais compostos.

3.1 EUTROFIZAÇÃO DOS CORPOS HÍDRICOS COM ENFOQUE PARA O FÓSFORO

O aporte excessivo de nutrientes em corpos hídricos pode ocasionar o fenômeno da eutrofização do ambiente aquático (ODUM, 1989). Os principais agentes de desenvolvimento da eutrofização são os elementos fósforo e nitrogênio. Tais elementos entram no ecossistema aquático através do escoamento superficial de ambientes produtores de detritos, de produtos em decomposição e do lançamento de efluentes das mais diversas naturezas. Então, quando em concentrações elevadas, conduzem ao aumento da produção primária e à reprodução excessiva de algas (e.g., *blooms* de algas) e de macrófitas aquáticas (YANG et al., 2008)

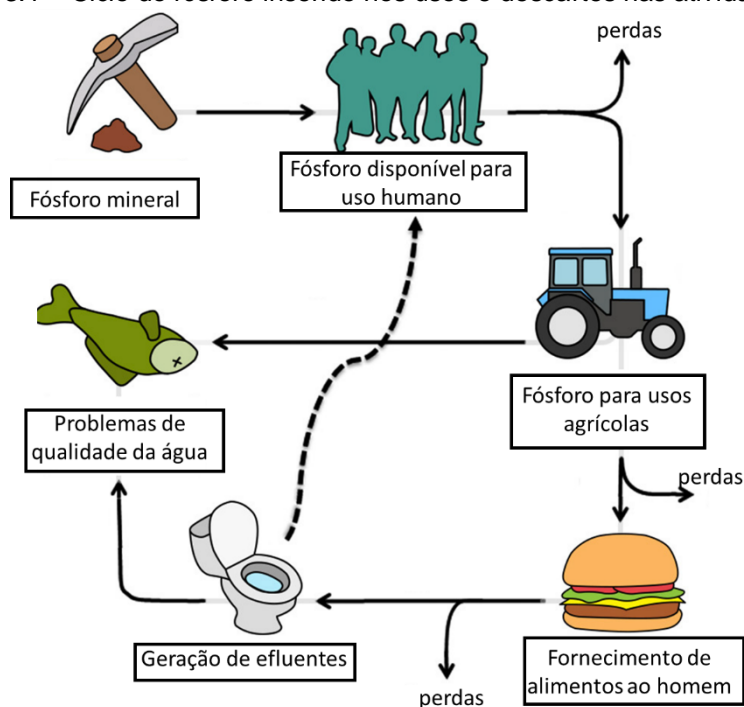
Esse processo causa um desequilíbrio ecológico do ecossistema aquático e uma progressiva degeneração da qualidade ambiental (DODDS et al., 2016; VON SPERLING, 2007). Em condições regulares, os *blooms* de algas se desenvolvem na superfície da coluna d'água, o que acarreta na interrupção da dinâmica de condução da radiação e da luz solar além de afetar a difusão de oxigênio, ambos necessários para a manutenção da vida aquática. Dessa forma, a identificação de condições de concentrações extremamente baixas de oxigênio dissolvido pode ser indicativa de ambientes aquáticos eutrofizados. A hipóxia ocorre principalmente em ambientes estratificados, situação que se observa em regimes lênticos com mais frequência.

O efeito da eutrofização para os corpos d'água geralmente está associado à diminuição da diversidade de espécies e modificação da biota, aumento da biomassa de plantas e animais, aumento da turbidez, aumento da taxa de sedimentação, diminuição da vida útil de reservatórios, e, como mencionado anteriormente, a possibilidade de desenvolvimento de ambientes anóxicos (ESTEVES, 1998).

Além de aspectos qualitativos, a deterioração da qualidade da água também pode implicar em prejuízos econômicos, em decorrência da elevação dos custos de tratamento para atingir os parâmetros de potabilidade da Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, para consumo humano (STRASKABA & TUNDISI, 2000; DODDS et al., 2016). A demanda por tratamentos mais sofisticados, como é o caso do carvão ativado, pode ser evidenciada devido às florações de cianobactérias, mais especificamente, de *Microcystis aeruginosa*, espécie que produz cianotoxinas, substâncias nocivas ao ser humano (BARTRAM & CHORUS, 1999).

O fósforo inserido no contexto antrópico (Figura 3.1) é, em grande parte, oriundo da atividade de mineração de fontes naturais. Pode ser empregado na agricultura como fertilizante, onde há contato com o ambiente, podendo atingir os recursos hídricos de maneira difusa, tendo o escoamento superficial como vetor. A população consome alimentos e o fósforo é novamente identificado nas excretas humanas, as quais podem atingir o ambiente novamente em função de tratamentos de efluentes ineficientes ou inexistentes. Dessa forma, o enriquecimento de nutrientes proveniente da geração de efluente pode interagir com muitas condições específicas do local, como a presença de outros contaminantes, por exemplo. A linha pontilhada aponta a via de recuperação de fósforo e possibilidade de fechamento do ciclo (Figura 3.1) (CHILDERS et al., 2011). No tratamento de águas residuais, por exemplo, o fósforo na forma de fosfato pode reagir com amônia e com magnésio e formar um precipitado cristalino denominado estruvita, que pode entupir estruturas de uma estação de tratamento de efluentes (ETE) (DOYLE et al., 2002). Assim, além de se tratar de um recurso natural finito, é importante pensar em estratégias de recuperação para um suprimento contínuo e sustentável desse elemento vital.

Figura 3.1 – Ciclo do fósforo inserido nos usos e descartes nas atividades humanas



Fonte: Bunce, et al. (2018)

Smith (2003) aponta como principal causa da eutrofização fatores antrópicos devido a lançamentos excessivos de fósforo e de nitrogênio em lagos, reservatórios e rios: Os efeitos potenciais da eutrofização conforme o autor, são:

- aumento da biomassa da vegetação fitoplanctônica e de macrófitas;
- aumento da biomassa de espécies consumidoras;
- mudanças para espécies de algas que produzem toxinas;
- aumento da biomassa de algas bentônicas e epífitas;
- alterações na composição de espécies da vegetação de macrófitas;
- diminuição da saúde dos recifes de corais e perda de comunidades de recifes de corais;
- maior incidência de mortes de peixes;
- reduções na diversidade de espécies;
- reduções na biomassa de peixes e moluscos;
- diminuição da transparência da água;
- problemas de sabor, odor e tratamento de água potável;
- depleção de oxigênio;
- diminuição do valor estético percebido do corpo d'água

A medida frequentemente debatida por tomadores de decisão em órgãos de saneamento é o controle das fontes de fósforo em uma bacia hidrográfica através de medidas de infraestrutura, investimento em técnicas de controle da poluição e aprimoramento e investigação de técnicas de tratamento de efluentes. Complementarmente, é interessante avaliar as condições naturais do ambiente aquático, Jeppesen et al. (2003) apontam que a concentração do ferro nos sedimentos apresenta correlação negativa com as concentrações de fósforo na água, por exemplo.

Dessa forma, em ambientes cujos sedimentos apresentam concentrações consideráveis de ferro, pode ser observado o fenômeno de coprecipitação de fósforo com hidróxido de ferro, isso é evidenciado quando o oxigênio é abundante na água. Caso o ferro seja escasso, o fósforo não tende a precipitar e ficar aderido aos sedimentos do ambiente, estando então livre na coluna d'água disponível para o consumo de organismos fitoplanctônicos e desenvolvimento da eutrofização.

Observa-se que os mecanismos de adsorção de fósforo em óxidos/hidróxidos de ferro ocorrem espontaneamente em meios naturais. Empregar conceitos inspirados na natureza em ambientes de laboratório a fim de explorar a potencialidade de um recurso considerado *a priori* um resíduo dialoga com o objeto do presente estudo, o qual investiga a avaliação do uso da adsorção em óxido-hidróxido de ferro produzido a partir de um concentrado de lixiviado pirita para remoção de fósforo como uma alternativa providencial para avanços na contenção dos impactos negativos associados aos corpos hídricos urbanos como a eutrofização.

3.2 QUÍMICA DO FÓSFORO

Em ecossistemas aquáticos de águas doces são encontradas as formas de fósforo particulado, fósforo orgânico e a fração inorgânica dissolvida. A forma utilizada pelos organismos fitoplanctônicos é a inorgânica dissolvida – solúvel, na forma de ortofosfato (ESTEVES, 1998), a qual se encontra imediatamente disponível para os produtores primários. Os ortofosfatos podem estar presentes na água nas seguintes formas: PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 , as quais são dependentes do pH do meio. No caso de esgotos domésticos típicos a forma predominante é o HPO_4^{2-} . O fósforo particulado, que inclui o PO_4 adsorvido às partículas de solo e presente na matéria orgânica, representa uma fonte de longo prazo no ambiente por não ser facilmente dissolvido (GARBRUCHT & SHARPLEY, 1992).

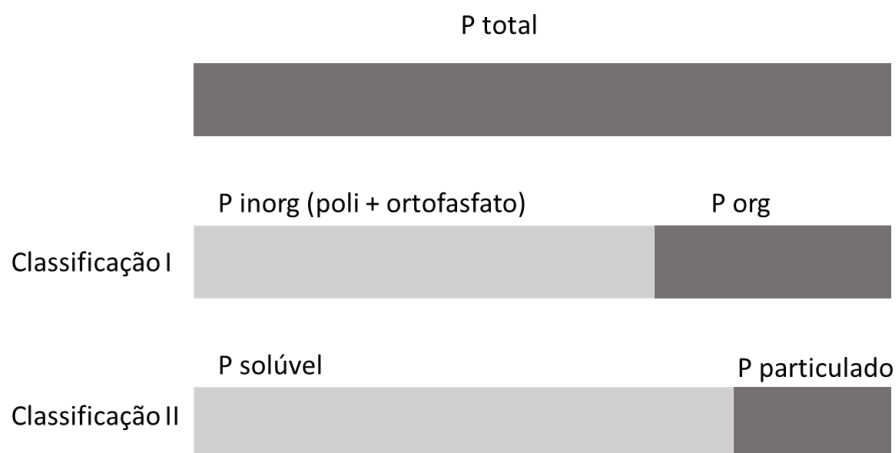
O fósforo total presente nos esgotos domésticos é identificado na forma de fosfato. São propostas duas classificações conforme (IAWQ, 1995) para o fósforo nos efluentes domésticos. Na classificação I, o fósforo é subdividido em fósforo inorgânico e fósforo orgânico e, na Classificação II, a divisão ocorre entre fósforo solúvel e fósforo particulado (Tabela 3.1 e Figura 3.2).

Tabela 3.1 – Classificação de formas de fósforo presentes em efluentes domésticos

Classificação I		Classificação II	
Fósforo inorgânico	Formado por polifosfatos e ortofosfatos, os quais apresentam como origem principal os detergentes utilizados para limpeza doméstica	Fósforo solúvel	Caracterizado predominantemente pela forma inorgânica, a qual é constituída principalmente por polifosfatos e ortofosfatos (classificação I), acrescidos de uma fração correspondente ao fósforo ligado à matéria orgânica solúvel dos esgotos
Fósforo orgânico	Associado a compostos orgânicos com origem fisiológica	Fósforo Particulado	Consiste na forma orgânica associada a matéria orgânica particulada dos efluentes

Fonte: Adaptado de Von Sperling, 2017

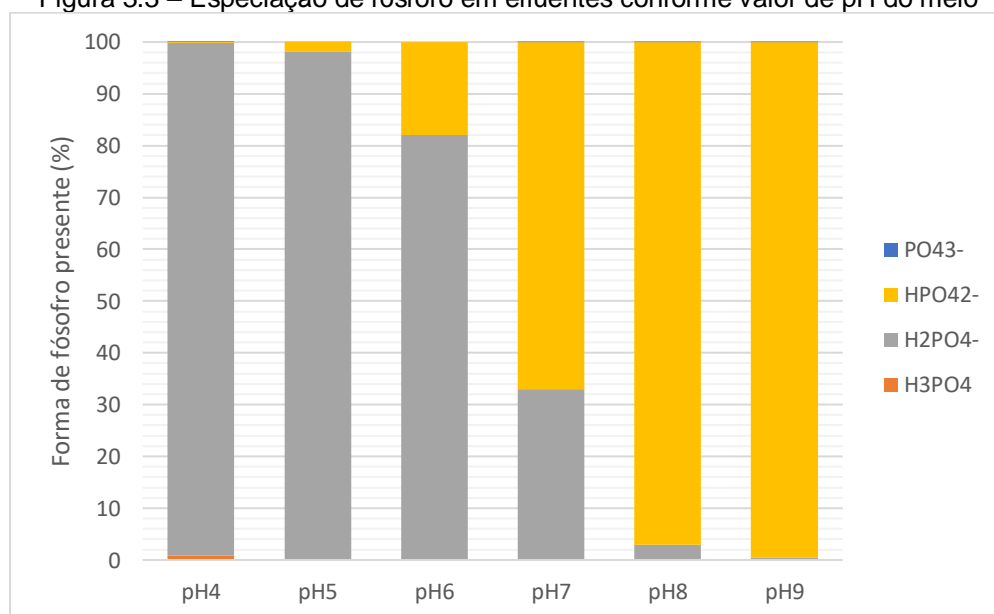
Figura 3.2 - Formas de Fósforo presentes nos efluentes domésticos



Fonte: Adaptado de Von Sperling, 2017

A frações preponderantes de fósforo em efluentes são H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} . O primeiro predomina em meio ácido e o segundo em meio alcalino. As demais espécies H_3PO_4 , e PO_4^{3-} apresentam frações inferiores a 1%. A especiação das espécies de fósforo em função do pH está apresentada na Figura 3.3 (ESTEVES, 1998).

Figura 3.3 – Especiação de fósforo em efluentes conforme valor de pH do meio



Fonte: Esteves (1998)

Em condições naturais, a origem do fósforo nas águas tem como fonte o intemperismo físico e químico de rochas, a lixiviação do solo, a decomposição da matéria orgânica, além de estar presente na composição celular dos organismos em geral. Em decorrência das atividades humanas, há a condução de um aporte maior de fósforo

nas águas devido aos descartes de efluentes domésticos e industriais, detergentes, drenagem urbana e agrícola e excrementos de animais (FILIPPELLI, 2008).

Em determinados ambientes o fósforo é o nutriente que limita a proliferação de algas e outros produtores primários, como macrófitas, e seu excesso pode causar a eutrofização dos ambientes aquáticos com baixas velocidades, gerando problemas estéticos, florações de algas tóxicas, eventuais maus odores e mortandade de peixes (JEPPESEN, et al., 2005).

O aporte de fósforo em ecossistemas aquáticos pode acarretar uma cadeia de alterações nos ciclos de outros elementos. Segundo Tundisi (2008) ele pode ocorrer no aumento da taxa fotossintética e entrada de CO₂ atmosférico, redução da relação N/P, crescimento de cianobactérias fixadoras de nitrogênio, aumento da biomassa algácea e das taxas de respiração, redução do oxigênio dissolvido, favorecendo a produção de gases (como metano, gás sulfídrico, amônia) e a liberação de ferro dos sedimentos.

A eliminação do elemento fósforo da fase aquosa passa pela sedimentação e pela incorporação na fase sólida. A dinâmica do fósforo está intimamente relacionada aos sedimentos aquáticos, sendo que a retenção ou liberação a partir dele estão vinculadas as condições de pH (Figura 3.3), temperatura, atividade microbiana e as condições de oxirredução na interface água sedimento (JARVIE et al., 2001).

3.3 TRATAMENTOS DE EFLUENTES CONTENDO FÓSFORO

A concentração de fósforo no esgoto bruto é da ordem de 4 a 15 mg L⁻¹ (METCALF & EDDY, 1991). Mesmo com a ação de tratamentos secundários (remoção biológica da matéria orgânica), as concentrações de fósforo remanescentes podem ser significativas. Atualmente a gravidade do impacto é medida conforme especificidades do corpo receptor, como a vazão, por exemplo. A fim de acompanhar tal variabilidade, a Resolução Consema número 355 de 2017, que dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul, adota diferentes concentrações de lançamento de fósforo para faixas de vazões de corpos hídricos, conforme Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Padrões de emissão de Fósforo Total em função da vazão do corpo receptor

Faixa de Vazão do efluente (m ³ /d)	Fósforo Total	
	mg/L	%
Q < 100	4	75
100 ≤ Q < 500	3	75
500 ≤ Q < 1000	3	75
1000 ≤ Q < 3000	2	75
3000 ≤ Q < 7000	2	75
7000 ≤ Q < 10000	2	75
10000 ≤ Q	1	75

Fonte: Resolução Consema n. 355 de 2017

A Tabela 3.3 lista a concentração de fósforo de fontes diversas. Apesar dos valores serem aceitáveis para avaliações preliminares, a variabilidade é significativa devido a fatores como densidade populacional, tamanho da indústria, e a existência ou não de tratamento primário de esgotos. Todas essas peculiaridades afetam as concentrações de poluentes despejados nos corpos hídricos. Variações podem ser modeladas em intervalos da ordem de 10% a 80% (LARENTIS, 2004), dependendo da confiabilidade existente nos dados de monitoramento.

Tabela 3.3 – Concentração de Fósforo Total conforme efluentes de fontes diversas

Tipo de Efluente	Fósforo Total (mg/L)
Doméstico Bruto	10,0
Couros	2,0
Bebidas	1,0
Têxtil	1,2
Alimentos	5,0
Química	1,1
Metal	0,6
Papel	1,2

Fonte: Adaptado de Larentis, 2004 e Von Sperling, 2017

Tratando-se ainda de valores orientadores disponibilizados na legislação brasileira, a Resolução Conama número 430 de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA apresenta em seu artigo 17 a seguinte informação:

Art. 17. O órgão ambiental competente poderá definir padrões específicos para o parâmetro fósforo no caso de lançamento de efluentes em corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias, em trechos onde ocorra a captação para abastecimento público

Por fim, a Resolução Conama número 357 de 2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências apresenta as seguintes diretrizes para o parâmetro fósforo total (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 - Padrões de Fósforo Total em função da classe de águas doce e do regime do corpo hídrico

Classe Água Doce	Ambiente lântico	Ambiente intermediário* (mg P total /L)	Ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários
Classe 1	0,02	0,025	0,1
Classe 2	0,03	0,05	0,1
Classe 3	0,05	0,075	0,15
Classe 4	0,05	0,075	0,15

* tempo de residência entre 2 e 40 dias e tributários diretos de ambiente lântico

Fonte: Resolução Conama n. 357 de 2005

Tradicionalmente, o fósforo é removido de efluentes domésticos e industriais pela adição de sais de alumínio ou de ferro. Os sais precipitam em forma de flocos quando em valores próximos da neutralidade. A remoção de fósforo ocorre por meio de uma combinação de mecanismos, incluindo a adsorção pelos flocos de alumínio ou de ferro e/ou precipitação direta de fosfatos de alumínio ou de ferro. Para a completa remoção de fósforo são necessárias de duas a três vezes a quantidade estequiométrica de alumínio e/ou ferro requerida usualmente (METCALF & EDDY, Inc, 1991).

Em processos de tratamento de efluente convencionais, a remoção de fósforo geralmente está associada a remoção de nitrogênio. A remoção de nutrientes pode ser um objetivo explícito da técnica de tratamento, isso devido ao impacto que tal carga pode acarretar nos corpos receptores, o que está associado com o uso do recurso hídrico. Os tratamentos convencionais com enfoque para a remoção de fósforo incluem precipitação química, processos biológicos e processos de sorção. O processo de eletrocoagulação também é citado como uma boa opção de abatimento de nutrientes, dentre eles, o fósforo (Tabela 3.5).

A precipitação química envolve a incorporação do fosfato nos sólidos suspensos totais (SST), em microrganismos e em compostos químicos (BRATBY, 2016). A melhor remoção de fósforo por tais procedimentos em ETEs é verificada no tratamento de efluentes onde há o predomínio de ortofosfatos, os quais são mais fáceis de serem removidos. No entanto, é possível promover a precipitação química de fósforo também em outras etapas do tratamento: (a) antes da primeira sedimentação (b) antes e/ou durante o tratamento biológico (c) após o tratamento secundário d) em diversos locais no processo "split treatment" (METCALF & EDDY, 2003). Em ETEs, muitas vezes, o método físico-químico é empregado para o polimento do efluente após uma prévia remoção biológica de nutrientes (VON SPERLING, 2017).

A eletrocoagulação parte de princípios similares à coagulação química, no entanto, a principal diferenciação entre a coagulação química e a eletrocoagulação reside na maneira como o íon é obtido. Na coagulação química os íons são doados pela adição de sais e na eletrocoagulação são doados por um anodo de sacrifício composto de ferro ou de alumínio. O processo funciona através da dissolução do ânodo e hidrólise das espécies metálicas geradas. Os contaminantes são então agregados para serem sedimentados ou flotados (MOLLAH et al., 2004).

O tratamento biológico demanda um equilíbrio harmônico entre os nutrientes C:N:P. Tal equilíbrio é geralmente encontrado em esgotos domésticos. Nesse processo é necessário monitorar o parâmetro sólidos suspensos (SS), pois a fração de fósforo particulado está diretamente associada ao SS. Caso haja necessidade de concentrações especialmente baixas, analisa-se a necessidade de um processo de filtração ou flotação associado.

A remoção de fósforo através de processo de adsorção depende da composição mineral do adsorvente (FÉRIS, 2001). Pesquisas contemporâneas têm estudado uma variedade de adsorventes naturais ou elaborados pelo homem, o que vem ampliando o emprego da técnica (BUNCE et al., 2018), como: hidróxidos de alumínio (GUAN et al., 2011), óxido de alumínio (CHUBAR et al., 2005), goetita e akaganeitita (CHITRAKAR, et al 2006), hidróxido de zircônia (CHITRAKAR, et al 2006), gipsita (WANG et al., 2007), hidróxido férrico (GENZ, et al., 2004) e compostos de lantânio (ZHANG et al., 2010; TIAN et al., 2010; LI et al., 2009). Além disso, é considerada uma técnica econômica e eficiente em comparação com métodos tradicionalmente empregados como a precipitação química e processos biológicos convencionais, especialmente para condições de baixas concentrações de fósforo (LOGANATHAN et al., 2009).

Tabela 3.5 – Tratamentos para remoção de fósforo

Tratamento Convencional	Mecanismo de remoção de fósforo	Aplicação em Água	Aplicação em Efluente
Precipitação Química	A precipitação química do fósforo é provocada pela adição de sais de íons metálicos multivalentes que formam precipitados de fosfatos moderadamente solúveis. Os íons metálicos comumente utilizados são: Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} . Polímeros têm sido utilizados em conjunto como floculantes.	x	x
Eletrocoagulação	A remoção de fósforo ocorre através da agregação em forma de flocos por meio da ação de um ânodo de sacrifício composto por Ferro ou Alumínio.		x
Processos Biológicos	O fósforo é incorporado na biomassa, a qual é removida em forma de lodo. Um tanque anaeróbio é instalado anterior ao reator com aeração a fim de que microrganismos que se alimentam de fósforo possam se multiplicar em detrimento das demais bactérias.		x
Adsorção	O fósforo inorgânico é aderido ao substrato adsorvente, onde se acumula. O mecanismo de remoção do conjunto adsorvente + fósforo é geralmente a filtração.	x	x

Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

A técnica de precipitação química requer a compra, o transporte e o armazenamento de precipitantes químicos, o que torna o processo custoso, além do significativo volume de lodo gerado no tratamento, o qual necessita destinação final. Os processos biológicos se mostram dependentes e conseqüentemente sensíveis aos parâmetros da matriz a ser tratada (água/esgoto), como a fonte de carbono e a temperatura, o que pode conduzir a uma falta de estabilidade na eficiência de remoção de fósforo no processo.

Além dos tratamentos citados na Tabela 3.5, as lagoas de estabilização e de maturação, sistemas de disposição no solo e *wetlands* construídos também são sistemas biológicos citados em literatura e observados na prática como mecanismos que podem abater a concentração de fósforo (JAYAWEERA & KASTURIARACHCHI, 2004; BORNE et al., 2014). A lagoa de estabilização provém a precipitação de fosfatos em pH elevado e apresentam alta taxa e de polimento. Nesses ambientes a precipitação pode ocorrer na forma de hidroxiapatita ou estruvita. No entanto, a

eficiência de remoção de fósforo não é muito elevada. Em lagoas rasas a remoção pode ser maior, e em lagoas facultativas aeradas, a eficiência de remoção é mais baixa (BOELEE, et al., 2011).

A remoção de nutrientes via sistemas de disposição no solo ocorre através da ação das plantas e está associada às taxas de aplicação dos efluentes no solo. Isto é, tais sistemas apenas operam com boa efetividade na remoção de nutrientes com baixas cargas de efluentes aplicadas por unidade de área (VON SPERLING, 2017). Na mesma ótica de ação de plantas, as macrofitas aquáticas podem ser empregadas em sistemas de *wetlands* construídos (VYMAZAL, 2007; REDDY et al., 2010; CURIA e at., 2011) para abatimento da carga de nutrientes. Tais sistemas contam com a especificidade de espécies, tempo de retenção, e manutenção dos sistemas construídos, onde a remoção de fósforo ocorre via uma combinação de fatores como: precipitação química, adsorção, assimilação das macrófitas através do biofilme do substrato empregado e no sistema radicular dos organismos (CURIA et al., 2011; ZHAO et al., 2012).

3.4 ÓXIDOS DE FERRO E SÍNTESE

De forma geral, as características superficiais, assim como as propriedades dos óxidos de ferro (morfologia, área superficial, e tamanho do cristal) dependem das condições em que foram obtidos (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; MONSALVE-BERNAL et al., 2012). Dessa forma, a comparação de características de óxidos-hidróxidos de ferro sintetizados em laboratório pode ser desafiadora, pois podem ser obtidos produtos diferentes dependendo das condições do processo de síntese, o que pode afetar a reatividade do óxido (DEVI et al., 2017). Os óxidos de ferro são constituídos pelo elemento ferro associado ao oxigênio e/ou a hidroxilas. Possuem diferentes polimorfos, como as fases α , γ , β , entre outras fases hidratadas. Esta variedade de estruturas possibilita a obtenção de diferentes óxidos de ferro misturados a óxidos de outros elementos, gerando novas propriedades a esses materiais (CAMENAR et al., 2018). Na Tabela 3.6 constam os óxido-hidróxidos e hidróxidos de ferro bem como os óxidos de ferro classificados por Cornell & Schwertmann (2003).

Tabela 3.6 – Óxidos e hidróxidos de ferro

Óxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro	Óxidos
Goetita (α -FeOOH)	Hematita (α -Fe ₂ O ₃)
Lepidocrocita (γ -FeOOH)	Magnetita ((Fe ₃ O ₄), (Fe+2Fe+Mo ₄))
Akaganéita (β -FeOOH) S-FeOOH	Maguemita (γ -Fe ₂ O ₃) β -Fe ₂ O ₃ ϵ - Fe ₂ O ₃
Schwertmannita (Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _Y (SO ₄) _Z .nH ₂ O)	Wustita (FeO)
Ferroxhyta (S-FeOOH)	
Ferridrita (Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O)	
Bernalita (Fe (OH) ₃) Fe (OH) ₂	
Green Rusts (Fe+3xFe+2 y(OH)3x+2y-z(A)z); Sendo A = Cl ou ½ SO ₄ ⁻²	

Fonte: Cornell & Schwertmann, 2003

A hematita, goetita e ferridrita são os mais comuns no meio ambiente. A Tabela 3.7 apresenta propriedades de alguns óxidos e hidróxidos de ferro. Dentre eles, a goetita e a hematita são os que apresentam maior estabilidade termodinâmica e são mais difundidas nos solos e sedimentos. A goetita ocorre tipicamente com baixa ordenação de cristais, com hidroxilas como grupos funcionais de superfície e com áreas superficiais da ordem de 50 a 300 m² g⁻¹. Tais propriedades contribuem para a adsorção de fósforo através da formação de complexos de esfera interna a serem discutidos na próxima seção. Schwertmann (1991) afirma que a goetita demonstra características favoráveis para a adsorção de íons fosfato por apresentar estabilidade

termodinâmica em diversas condições ambientais. A síntese da goetita apresenta protocolo controlado em termos de tamanho de partículas e geometria, o que torna esse mineral uma referência para diversos estudos. O protocolo de síntese de goetita ocorre através da adição de uma base em um sistema contendo Fe^{3+} . Em uma primeira etapa se forma a ferridrita e em uma segunda etapa o sistema é diluído e mantido em repouso por horas a quente. Em tais condições, o precipitado se dissolve e libera uma espécie iônica de ferro trivalente (FeOH_4^-) a qual é precursora do processo de crescimento dos núcleos cristalinos (SPARKS, 2003).

Como já mencionado, a ferridrita é considerada um precursor na formação dos estados sólidos da goetita e também da hematita. Além disso, a ferridrita exerce papel fundamental em processos geoquímicos devido a sua elevada área superficial. Sua identificação e caracterização são difíceis em decorrência da baixa cristalinidade e do pequeno tamanho de partícula (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Na literatura, diversos autores associam a baixa cristalinidade das formas de ferro com a maior reatividade química com fósforo, principalmente devido a maior área superficial que tais óxidos de ferro desenvolvem (SYERS et al., 1971; BALLARD & FISKELL, 1974; DICK, 1986; HERNÁNDEZ & MEURER, 1998).

Tabela 3.7 – Propriedades dos principais óxidos de ferro

Propriedades	Ferridrita $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$)	Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
Estrutura	Amorfa	Cristalina	Cristalina
Forma da partícula	Esférica	Agulha	Laminar
Cor da partícula	Marrom-avermelhado	Amarelo	Vermelho
Densidade (g cm^{-3})	3,89	4,26	5,11
pH pcz	8,9	7,5	5,4
Área específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	190,33	39,52	9,15

Fonte: Cornell e Schwertmann, 2003.

Óxidos de ferro podem ser obtidos basicamente de três fontes, minerados a partir de depósitos naturais, sinteticamente produzidos pela indústria química e obtidos através de um subproduto ou resíduo, principalmente da indústria do aço. A proporção de ferro, oxigênio e hidrogênio em óxidos-hidróxidos de ferro naturais geralmente varia de 25 a 75%, sendo que o conteúdo remanescente é conferido à presença de alumínio silicatos e elementos associados (SPOSITO, 2008). Dessa forma, conforme a variação do conteúdo dos elementos ferro+oxigênio+hidrogênio, presença de contaminantes e o tamanho de partículas, pode haver limitação do valor econômico dos óxidos de ferro.

No que diz respeito aos processos de síntese, existem duas vias principais para obtenção de óxidos de ferro e são descritas por Cornell & Schwertmann (2003) como:

- (1) precipitação direta a partir de soluções contendo Fe^{2+} ou Fe^{3+} ; e
- (2) transformação de um óxido de ferro precursor;

A Tabela 3.8 resume os principais mecanismos de síntese via precipitação direta a partir de soluções contendo Fe^{2+} ou Fe^{3+} , por ser essa a via selecionada no presente estudo.

Tabela 3.8 – Óxidos de ferro e mecanismos de síntese a partir da via de precipitação

Óxido de Ferro	Mecanismo de síntese
Goethita	Se forma em meio aquoso por precipitação direta de soluções de Fe^{3+} , a qual pode ocorrer via hidrólise, dissolução de um sólido precursor ou por oxidação/hidrólise de soluções com sais de Fe^{3+} .
Akaganéita e Schwertmannita	Se formam em soluções ácidas por hidrólise forçada de soluções de $FeCl_3$, FeF_3 ou $Fe(SO_4)_3$ respectivamente.
Lepidocrocita	Se forma por oxidação de soluções de Fe^{2+} através do intermediário “green rust”. Pode ocorrer também precipitação direta a partir de soluções de Fe^{3+} com baixo peso molecular.
Ferridrita	Se precipita diretamente a partir da hidrólise rápida de soluções com sais de Fe^{3+} . Em $pH > 3,2$ a 2-ferridrita precipita e em pH menores e temperaturas próximas a $100\text{ }^\circ\text{C}$ a variedade 6-line se forma. Podem ser formadas uma variedade de ferridritas
Hematita	Se forma expondo soluções com sais de Fe^{3+} a temperatura próxima a 100°C . Também pode se formar a partir de variedades da ferridrita.
Magnetita	Obtém-se a partir de soluções alcalinas por precipitação a partir de uma mistura de Fe^{2+} / Fe^{3+} através oxidação do Fe^{2+} .

Fonte: Cornell e Schwertmann, 2003.

Os óxidos obtidos a partir de um resíduo, por exemplo do tratamento da DAM, podem apresentar características significativamente distintas quando comparados entre si ou a óxidos sintéticos obtidos em laboratório

Os principais reagentes utilizados para obter adsorventes a partir de drenagem ácida de minas podem ser citados entre os quais: nCl_2 , H_2SO_4 , KOH , $NaOH$, K_2CO_3 , H_3PO_4 e H_2O_2 . A escolha do reagente, o tempo de exposição, a temperatura são fatores importantes para a definição do produto final (SIBRELL, et al., 2009)

Em estudo desenvolvido por Cui et al. (2013), determinou-se a aplicabilidade da drenagem ácida de minas proveniente da atividade de mineração de carvão através de uma planta de eletrólise de grande escala para tratamento de DAM. O procedimento realizado visou a secagem do lodo da estação de tratamento a 25°C ao ar livre durante 5 dias. Uma variação do método foi realizada através da secagem em micro-ondas 550 °C. A área superficial específica obtida para cada material foi igual a 135,4 m² g⁻¹ e 67,7 m² g⁻¹ respectivamente. A análise quantitativa conduzida por DRX identificou que o primeiro material apresentou uma proporção de 70% de goetita e 30% de calcita, e o segundo material, 53% de hematita e 47% de calcita. Os materiais secos foram empregados em estudos de adsorção de Zn²⁺.

Uchiyama et al. (2007) aplicou método de neutralização em duas etapas para remover constituintes da DAM. Em pH igual a 5 foram removidos Fe³⁺, Al, Si e As, e em uma neutralização posterior, foram hidróxidos férricos e ferrosos associados a metais pesados remanescentes no rejeito. O óxido de ferro produzido por Anchieta (2015) via rota solvotérmica assistida por microondas foi identificado como ferrita, a qual foi usada como catalisador, apresentou uma variação de área de superfície específica variável de 38 a 70 m² g⁻¹, onde maiores valores de área superficial foram atribuídos a maior potência do micro-ondas utilizado na síntese.

No estudo desenvolvido por Flores (2012), todos os produtos obtidos foram preparados a partir do lodo químico do tratamento da drenagem ácida de mina (DAM) da Carbonífera Criciúma. O método empregado para obtenção dos adsorventes foi precipitação seguida de calcinação. A autora identificou influência do tratamento térmico empregado com algumas propriedades dos óxidos de ferro obtido (KEFENI, et al., 2015). O aumento da temperatura aumentou a cristalinidade do óxido, e consequentemente, diminuiu a área superficial. O pH do ponto isoelétrico também aumentou com o aumento da temperatura adotada. Os resultados obtidos para área superficial variaram de 50 – 148 m² g⁻¹ com ponto isoelétrico de 2,6 a 5,7.

Conforme a rota de síntese a partir da DAM, é possível identificar resultados diferentes. Anjos et al (2007) estudaram com auxílio de ajustes nas rotas de produção, a formação de fases distintas de óxidos nanoparticulados de hematita. Já Fraga-Anderson et (2014) obteve diferentes formas de hematita através de tratamento térmico da goetita. Na Tabela 3.9 é possível observar estudos nos quais a síntese de ferro ocorreu utilizando como fonte a drenagem ácida de minas.

Tabela 3.9 – Métodos de síntese de óxido de ferro a partir de DAM

Autor	Local do estudo	Fonte do óxido de ferro	Óxido obtido	Área Superficial	Metodologia
Uchiyama, et al. (2007)	Japão	DAM	Ferrita	-	Duas etapas de neutralização
Anjos et al (2007)	Brasil	DAM	Maguemita Hematita	-	Precipitação química e reação hidrotermal sob condições alcalinas
Silva (2010)	Brasil	DAM	Goetita Hematita Magnetita	Goetita: 50,85 m ² g ⁻¹ Hematita: 27,19 m ² g ⁻¹ Magnetita: 24,13 m ² g ⁻¹	Precipitação Seletiva
Fraga-Anderson et al (2014)	Brasil	DAM	Goetita	-	Oxidação seletiva
Flores, et al. (2012).	Brasil	DAM	Formas de Goetita e Hematita	50; 95, 88, 120,163, 148 m ² g ⁻¹	Precipitação sequencial seguida de tratamento térmico na faixa de 100 a 700°C.
Monsalve-Bernal (2012)	Brasil	Lodo do tratamento de DAM	Hematita	74, 23 ; 80,13 ; 84,47 m ² g ⁻¹	Lavagem do lodo, neutralização do pH
Cui et al. (2013)	Coréia do Sul	Lodo de tratamento de DAM	Goetita Hematita	67,7 m ² g ⁻¹ 135,4 m ² g ⁻¹	Secagem de lodo de planta de tratamento de DAM por eletrólise
Anchietta, (2015)	Brasil	Fe (NO ₃) ₃ .9H ₂ O, FeCl ₃ .6H ₂ O, M-(NO ₃) ₂ , M-SO ₄ ou M-Cl ₂ , onde M é o metal usado na síntese.	Ferrita	38, 36, 60, 68 704 m ² g ⁻¹	Método solvotérmico convencional, rota solvotérmica assistida por microondas.
Kefeni, et al. (2015).	África do Sul	DAM	Magnetita	-	Coprecipitação com NH ₄ OH e NaOH
Lopes et al. (2017)	Brasil	Concentrado de lixiviado de DAM	Magnetita Ferrita	-	Produção via sulfato ferroso. Ajuste de pH da solução lixiviada reduzida até 10,5 durante 4 dias e posterior precipitação.

Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

A fonte para a obtenção do óxido de ferro do presente estudo foi um licor obtido de um concentrado de pirita proveniente da mineração de carvão. Esse licor foi elaborado por Lopes (2017), cuja tese aborda os aspectos teóricos e metodológicos de oxidação e redução da pirita.

3.5 ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM ÓXIDOS DE FERRO

Adsorção é um processo superficial que resulta na acumulação de uma substância dissolvida em uma solução (um adsorvato) na interface de um sólido (o adsorvente).

O processo de adsorção pode ocorrer em uma ampla faixa de pH, ao contrário do que é verificado em tratamentos convencionais, com enfoque para a remoção de fósforo. Ainda, no contexto dos tratamentos convencionais, o tradicional método de precipitação pode enfrentar dificuldades na remoção de fósforo em baixas concentrações, situação não limitadora para a ação do mecanismo de adsorção (SEIDA & NAKANO, 2002). A remoção de fósforo via adsorção pode apresentar ainda a vantagem da não necessidade de precipitantes, a não geração de lodo e a possibilidade de recuperação do fósforo removido (CHEN et al., 2009).

Óxidos de ferro tem reconhecida aplicação como adsorventes para tratamento de efluentes aquosos (SIBRELL et al. 2009; MONSALVE-BERNAL, 2012). A capacidade de adsorção dos óxidos de ferro surge principalmente a partir da reatividade de grupos hidroxila de superfície durante a adsorção química do adsorvato (BANDARA et al., 2000).

Os principais fatores que podem influenciar na adsorção são: temperatura, polaridade do solvente, velocidade da agitação, relação sólido/líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorvato, pH da solução, outras espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente. Nesse contexto, os óxidos de ferro apresentam características que são favoráveis como sustentabilidade, estabilidade química (baixa solubilidade), fácil acesso e baixo custo. Quando conduzidos em laboratório, os experimentos de adsorção são tipicamente elaborados seguindo as seguintes etapas:

- 1) Contato de um adsorvente com um fluido de composição conhecida sob temperatura controlada durante um período de tempo; a reação pode ocorrer tanto em batelada quanto em sistema contínuo durante um intervalo de tempo mais curto a fim de avaliar a cinética da reação de adsorção e/ou durante um período mais longo com vistas a identificar o equilíbrio do processo;
- 2) Separação do adsorvente do fluido; a qual pode ocorrer por meio de processos diversos, como: centrifugação, filtração, decantação;

- 3) Quantificação da substância química adsorvida; com o objetivo de verificar a eficiência do processo.

Além disso, no contexto de aplicação da adsorção é válido identificar os possíveis compostos químicos e/ou reações químicas que possam influenciar na eficiência da remoção específica de um composto. Por exemplo, a interação de íons durante adsorção simultânea pode ser ocasionada por competição direta pelos sítios de adsorção. Rietra et al. (1999) identificaram possíveis competições entre sulfatos e fosfatos. Nesse caso, fosfatos tendem a se adsorver mais, mesmo embora o sulfato possa também formar complexos de esfera interna. Assim, como os sulfatos, a presença de bicarbonatos pode conferir efeitos competitivos nos mecanismos de adsorção (VILLALOBOS & LECKIE, 2001). Genz et al. (2003) apontam que a presença de cálcio (Ca^{2+}) podem conferir efeito colaborativo de adsorção com fosfatos, citado por Rietra et al. (1999) como um efeito de co-adsorção.

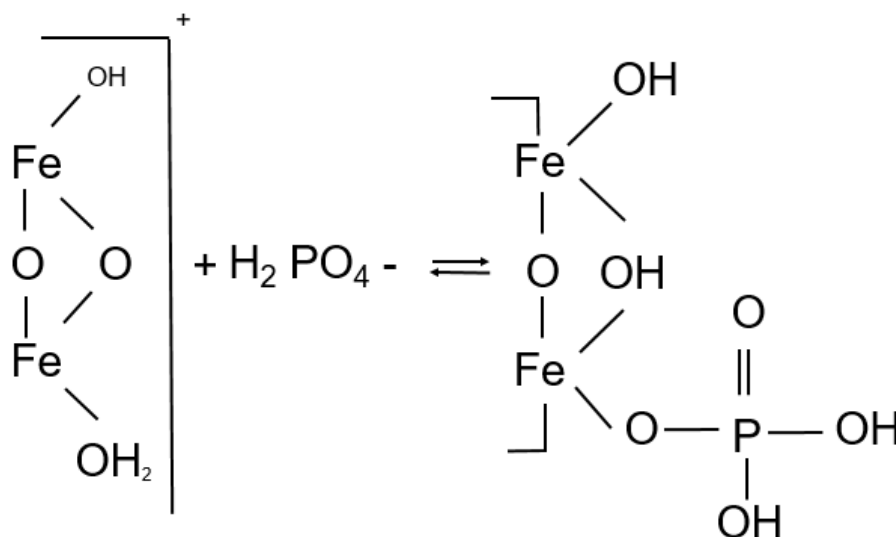
O valor do pH de uma solução pode afetar a adsorção de oxiânions em termos gerais. Assim, geralmente, têm-se como via de regra que oxiânions de ácidos fracos são quimissorvidos em pH moderados a altos. Em contrapartida, oxiânions de ácidos fortes tendem a demonstrar melhores eficiências de adsorção em baixo pH. No entanto, não apenas o valor do pH da solução deve ser avaliado a fim de encontrar a melhor faixa de pH para adsorção, mas também o ponto isoelétrico do adsorvente (MEURER, 2017).

Os óxidos não-cristalinos (alofana, ferrihidrita), por apresentarem maior área superficial específica, adsorvem mais fósforo que óxidos cristalinos. O poder relativo de adsorção de fósforo dos argilominerais obedece a sequência, conforme Meurer (2017): óxidos amorfos >> goetita, hematita >> gibbsita > caulinita > esmectita, illita. Assim, se mostra relevante desenvolver os conhecimentos das propriedades de adsorção em hidróxidos de ferro amorfos em decorrência de sua presença universal em argilas, solos, sedimentos, além de estarem presentes em minerais e em rejeitos de mineração (JENNE, 1968).

Diversos oxiânions, incluindo fosfato são quimissorvidos por um mecanismo de ligação binuclear ou ligação bidentada. A reação entre o íon fosfato presente na solução e óxidos de ferro é identificada como uma reação de complexação de superfície de esfera-interna. Tal reação forma-se quando nenhuma molécula de água se interpõe entre o grupo funcional de superfície e o íon ou molécula que se liga a ele,

isto é, o íon se liga diretamente ao grupo funcional de superfície (Figura 3.4). As ligações covalentes e iônicas são preponderantes nos complexos de esfera-interna. Na adsorção por reação química os íons da solução reagem com o elemento ou grupo químico localizado na superfície da partícula passando a fazer parte integrante da mesma; esse mecanismo não depende de ter esferas de hidratação (MEURER, 2017). Além disso, verifica-se a redução da mobilidade do íon, característica que provém uma tendência de irreversibilidade do processo, assim, a quantidade que pode ser desorvida é muito menor que a adsorvida.

Figura 3.4 – Formação de um complexo de esfera interna entre um grupo funcional de superfície de um óxido e um ânion fosfato



Fonte: Adaptado de Cornell & Schwertmann (2003)

A quimiossorção de ânions pode ser representada de forma genérica por meio da reação de troca de ligantes, na qual se observa o deslocamento do íon hidroxila ou da molécula de água da superfície da fase sólida (Equação 1).



Sendo:

A^n = ânion em solução

S-OH = um grupo reativo OH da fase sólida

O íon fosfato forma complexo de esfera interna com alta energia de ligação. Isso é identificado pela carga negativa efetiva residual em cada átomo de oxigênio do PO_4^{3-} , a qual se estima através da razão entre a valência do átomo central pelo número de

oxigênios ligados ao ânion. A carga compartilhada afeta a “força” da ligação e para o caso do fosfato, a carga compartilhada é uma propriedade do átomo de oxigênio (base de Lewis)

Nas décadas recentes, estudos da área de tratamento de efluentes com enfoque para adsorção de fósforo têm se focado na seleção de materiais ideais (AGYEI et al. 2000; ARIAS et al., 2001; KHELIFI et al., 2002; TANADA et al., 2003; ZENG et al., 2004). Dentre eles, materiais baseados em óxidos de ferro (ZENG et al. 2004; ARIAS et al. 2006; REN et al., 2012) foram reportados para a remoção de fosfato com bom desempenho.

No contexto da aplicação da adsorção de óxidos de ferro, Blaney et al. (2007) estudaram a associação de uma resina de troca iônica com óxido de ferro em um sistema de colunas de leito fixo. Essa combinação aliou a robustez e boa durabilidade da resina de troca iônica com a alta seletividade, estabilidade química, e baixo custo do hidróxido de ferro. O estudo demonstrou taxas de adsorção de fósforo favoráveis, com máxima adsorção na faixa de pH 6 a 8. Além disso, o processo não demonstrou dependência com a temperatura e foi eficiente por 2 anos de aplicação direta sem remoção do adsorvente, apenas com processos de regeneração os quais fizeram uso de uma solução contendo 2% de NaOH e 2% de NaCl.

Ainda, no contexto de aplicação, o estudo desenvolvido por Genz et al. (2004) fez uso de hidróxido férrico granulado, 100% (X –FeOOH) (HFG) e de alumina ativada (AA), os quais foram aplicados como etapa posterior ao tratamento de biorreatores de membrana, em condição de baixa concentração de fósforo, a fim de buscar uma concentração final inferior a $50 \mu\text{G L}^{-1}$. No estudo o HFG demonstrou uma maior capacidade quando comparado a alumina. O processo de adsorção do íon fosfato ocorreu por forças eletrostáticas e foi restrito a valores de pH inferiores ao ponto isoelétrico.

Nesse contexto, citam-se resíduos de processos variados que podem ser utilizados como fonte de Fe para adsorção de fósforo, tais como resíduos de estação de tratamento de água (MAKRIS et al., 2005), resíduo industrial de escórias siderúrgicas (DRIZO et al., 2006); resíduo de minerais de ferro (BARTHELEMY et al., 2012; DAOU et al., 2007; CHITRAKAR et al., 2006; ZENG et al., 2004), lodo de resíduo industrial (TU, et al., 2014) e lodo de drenagem ácida de minas (SIBRELL et al., 2009). Sobre

resíduos de drenagem ácida de minas, verificou-se uma patente conferido nos Estados Unidos para procedimentos de manipulação e extração de adsorventes (SIBRELL, 2007).

Seis tipos de lodos de drenagem ácida de minas foram testados no estudo conduzido por Sibrell et al. (2009). Os resultados apontaram que a cinética e a capacidade de sorção de fósforo foram influenciadas pela composição e pelas propriedades físicas do lodo. Lodos contendo uma combinação de ferro e de alumínio demonstraram melhores desempenhos. Kang et al (2003) avaliou a adsorção de fósforo através do emprego de ferridita, goetita e hematita, e elegeu a ferridrita como a mais eficaz.

Goetita (α -FeOOH) é citado como um óxido de ferro recorrente em estudos de adsorção com enfoque para remoção de fosfatos. Estudo desenvolvido por Lalley et al. (2016) aplicou um adsorvente comercial que possui como base goetita modificada para remediação de ambiente aquático eutrofizado. A capacidade de adsorção máxima foi verificada pela isoterma do modelo de Langmuir e resultou em um total de $37,74 \text{ mg g}^{-1}$. A adsorção de fosfato nesse estudo se deu por meio de difusão intrapartícula.

A capacidade de adsorção de fosfatos em estudo desenvolvido por Long, et al. (2011) o qual sintetizou um óxido binário de ferro e zircônia, diminuiu com o aumento do pH em uma escala de 3 até 11, o que pode ser atribuído a competição entre íons hidroxila e íons fosfato na superfície do adsorvente. A maior capacidade de adsorção foi de $13,65 \text{ mg de P g}^{-1}$ em pH igual a 4.

A partir dos estudos citados, elaborou-se a Tabela 3.10 compilando as principais informações como o adsorvente utilizado, a fonte de ferro, o pH ótimo de adsorção, a área superficial do adsorvente, o ponto isoelétrico e a capacidade adsortiva.

Tabela 3.10 - Estudos sobre adsorventes contendo óxidos de ferro com aplicação para a remoção de fósforo

Referência	Adsorvente	Fonte de Fe	pH ótimo	Área superficial	IEP (Ponto isoelétrico)	Qe máximo
Blaney et al. (2007)	Nano partículas de oxido de ferro incorporadas em resina de troca aniônica	Óxido férrico hidratado	6,0 – 8,0 (7,5)	-	-	2,5 mg g ⁻¹
Genz et al. (2004)	Hidróxido férrico granulado (HFG) e alumina ativada (AA)	Comerciais	5,5 8,2	HFG: 280 m ² g ⁻¹ AA: 230 - 300 m ² g ⁻¹	HFG: 7.5 a 8.2 AA: 8,1 a 9,1	HFG: 23,3 mg g ⁻¹ AA:20,4 mg g ⁻¹
Makris et al. (2004)	Óxidos de ferro e alumínio provenientes de resíduos de tratamento de água	Resíduo de tratamento de água	4,0	28 m ² g ⁻¹	-	10 mg g ⁻¹
Lalley, et al. (2016)	Bayoxide® Óxidos de ferro modificados	Goetita modificada	-	140.4 ± 0.2 m ² g ⁻¹	9,5	37.74 mg g ⁻¹
Mallet., et al. (2013)	Ferrihydrite Fe(OH) ₃	Sintética	4,0	309 m ² g ⁻¹	8.0 ± 0.2	104,8 mg g ⁻¹
Chitrakar, et al. (2006)	Goetita (α-FeOOH)	Resíduos de minerais de ferro	2,0	-	9.5	24 mg g ⁻¹
Barthelemy, et al. (2012)	"green rust"	Resíduos de minerais de ferro	4,0	-	-	64,4 mg g ⁻¹
Zeng, et al. (2004).	Resíduos industriais de óxido de ferro	Resíduo industrial	3,2	47,9 m ² g ⁻¹	6,76	8,6 mg g ⁻¹
Ajmal et al. (2018)	Ferrihydrite (F), Goethite (G), Magnetite (M)	Sintetizado em laboratório	F: 7,0 G: 7,0 M: 7,0	F: 178,8 m ² g ⁻¹ G: 86,95 m ² g ⁻¹ M: 123,1 m ² g ⁻¹	F: 8,1 ± 1 G: 8,4 ± 1 M: 7,5 ± 1	F: 66,6 mg g ⁻¹ G:50,5 mg g ⁻¹ M: 57,8 mg g ⁻¹
TU, et al. (2015)	Nano partículas de Fe ₃ O ₄	Sintetizado em laboratório	2,77	40,3 m ² g ⁻¹	7,1	3,65 mg g ⁻¹
REN, et al. (2012)	Óxido binário ferro-zircônio com uma relação molar de 4: 1	Sintetizado em laboratório	5,5 8,5	339 m ² g ⁻¹	-	24,9 mg g ⁻¹ 33,4 mg g ⁻¹
TU, et al. (2014)	Nano bimetais ferritas CuFe ₂ O ₄	Lodo de resíduo Industrial	2,64	69,1 m ² g ⁻¹	7,3	13,5 mg g ⁻¹
LONG, et al. (2011)	Óxido de Fe-Zr	FeCl ₂ ·4H ₂ O	4	106.2 m ² g ⁻¹	3,21	13,65 mg g ⁻¹

Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

4 METODOLOGIA

O primeiro passo metodológico envolveu a caracterização do licor produzido por Lopes (2017). A segunda etapa do estudo consistiu na síntese de óxido-hidróxido de ferro, o qual foi submetido à caracterização física, química e mineralógica. Na sequência, foram realizados experimentos de adsorção de fósforo com emprego do óxido-hidróxido de ferro avaliando o efeito do pH, do tempo de adsorção, a concentração de adsorvente a concentração inicial de fósforo. A isoterma de adsorção foi construída, na qual foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich. Foi avaliado o desempenho do óxido-hidróxido de ferro em ciclos subsequentes de adsorção e, por fim, avaliou-se o desempenho de remoção de fósforo em um efluente doméstico proveniente de Porto Alegre. Na Figura 4.1 é possível identificar as diferentes etapas do trabalho.

Figura 4.1 – Sequencia metodológica geral do estudo



Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

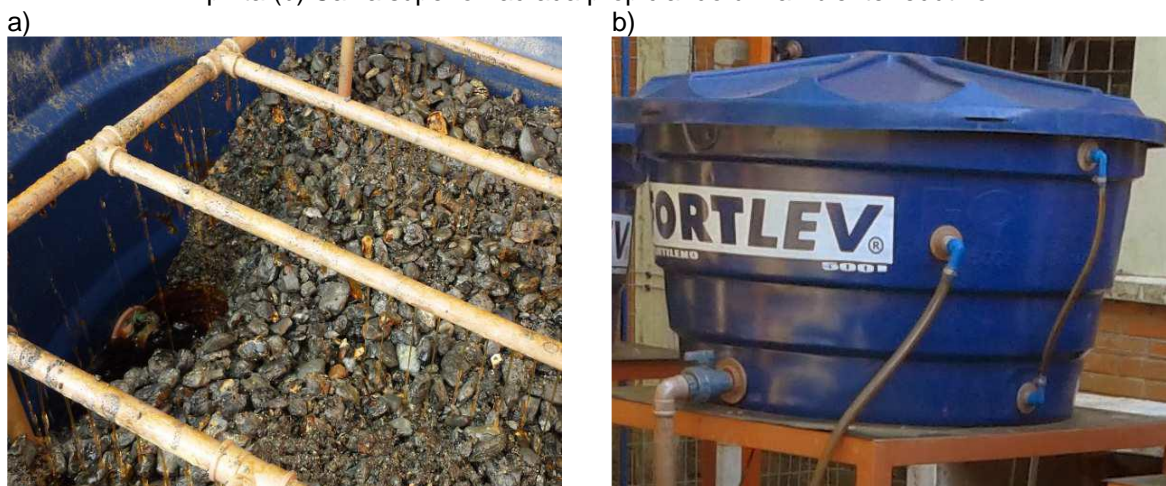
4.1 MATERIAIS

No presente subcapítulo são descritos a amostra de lixiviado, equipamentos e os reagentes empregados no trabalho.

4.1.1 Amostra de lixiviado de pirita

A matéria prima do trabalho foi uma amostra de lixiviado de pirita produzida em uma planta piloto (Figura 4.2). A pirita utilizada foi proveniente da atividade de mineração de carvão no Estado do Paraná. A análise mineralógica realizada nessa amostra por difração de Raios-X mostrou a presença predominante das fases cristalinas pirita (FeS_2) (majoritária), quartzo (SiO_2) e calcita (CaCO_3). A lixiviação em planta piloto consistiu em duas etapas principais, primeira de sob condições oxidantes e a segunda sob condições redutoras. O processo de oxidação ocorreu em ambiente aeróbio e teve como produto um lixiviado férrico. Na etapa de redução, os íons férricos presentes no lixiviado foram reduzidos a íons ferrosos e produziu-se uma solução rica em Fe^{2+} e SO_4^{2-} . Detalhes do processo podem ser consultados em Lopes (2017).

Figura 4.2 – Planta piloto de lixiviação de pirita (a) Lixiviação aeróbica para oxidar concentrado de pirita (b) Caixa superior lacrada propiciando um ambiente redutivo



Fonte: Lopes (2017)

4.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento do presente estudo estão listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Equipamentos e respectivas marcas/modelos utilizados ao longo do estudo

Equipamento	Marca	Modelo
Agitador Magnético	SP LABOR	SP 10209/A
Analizador de enxofre	Leco S	144DR
Balança Analítica	URANO	UA 220
Balança Digital	URANO	UR 10000 LIGHT
Câmera Digital	SONY	NEX-23
Chapa de aquecimento	Jung	400
Difração de Raio-X	diemens (Bruker)	D-5000 (theta/2theta)
Espectrofotômetro	PRO-TOOLS	UV-1100
Estufa	MARCONI	MA037
Fluorescência de Raio-X	Panalytical	Mini Pal4.
Granulômetro a laser	Cilas	1190
ICP-OES	SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS	SPECTRO CIROS CCD
Mesa Agitadora	Nova Técnica	NT 145
Microscópio eletrônico de varredura	Tescan Vega	3
pH-metro	AKSO	86505
Quantachrome	NOVA	1000

Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

4.1.3 Água e Reagentes

A água empregada no preparo das soluções e no processo de síntese do óxido-hidróxido de ferro foi obtida do purificador por osmose inversa no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da UFRGS. Toda a vidraria utilizada para o conjunto de análises de fósforo foi submetida a lavagem ácida com HCl (0,1M), conforme NBR 12772.

Os reagentes empregados no estudo estão listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Reagentes, graus de pureza, marca e respectiva finalidade empregada ao longo do estudo

Reagente	Grau de pureza	Marca	Finalidade
Ácido Sulfúrico 2 M	98%	DINÂMICA	Determinação de Fósforo
Ácido Nítrico	99,5%	DINÂMICA	Ponto Isoelétrico do óxido-hidróxido de ferro
Molibdato de Amônio	81-93%	DINÂMICA	Determinação de Fósforo
Ácido Ascórbico 0,1M	99%	DINÂMICA	Determinação de Fósforo
Antimonil tartarato de Potássio	99%	DINÂMICA	Determinação de Fósforo
Fosfato monopotássico	99%	NEON	Solução sintética de fosfato
Hidróxido de Sódio 4M			Síntese de óxido-hidróxido de ferro
Cloreto de estanho		NEON	Análise de ferro
Hidróxido de Sódio 0,1 M	98%	GUAPO	Ajuste de pH da solução de fosfato
Hidróxido de Potássio		DINÂMICA	Ponto Isoelétrico do óxido-hidróxido de ferro
Ácido Clorídrico 0,1 M	38%	DINÂMICA	Ajuste de pH da solução de fosfato
Padrão de pH 4,00 @25°C	-	AKSO	Calibração do pHmetro
Padrão de pH 7,00 @25°C	-	AKSO	Calibração do pHmetro
Padrão de pH 10,00 @25°C	-	AKSO	Calibração do pHmetro

Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

4.2 MÉTODOS

A seguir são descritos os métodos de caracterização do lixiviado do concentrado de pirita, de síntese do óxido-hidróxido de ferro e dos estudos de adsorção de fósforo.

4.2.1 Caracterização do concentrado de pirita

A medição do pH, potencial redox e condutividade elétrica foi efetuada por meio de sonda multiparâmetro. Previamente a cada aferição, o equipamento foi calibrado com padrões de pH iguais a 4,0, 7,0 e 10,0, além de padrão de condutividade. As análises de Fe total, Fe^{3+} e Fe^{+2} foram realizadas por via úmida conforme Vogel (1981) nas dependências do LTM da UFRGS. Utilizou-se HCl concentrado e uma solução ácida de $SnCl_2$ 15% a quente para abrir as amostras. As concentrações foram medidas por titulometria conforme a literatura. A determinação da concentração de elementos metálicos foi conduzida por ICP-OES no Laboratório de Análises de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS. Os elementos analisados foram: potássio, cálcio, magnésio, cobre, zinco, manganês, cádmio, níquel, chumbo, alumínio, cobalto, arsênio, selênio, vanádio, prata, bário e molibdênio. A análise de sulfatos foi realizada pelo laboratório Econsulting conforme método padronizado pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMWW), mais especificamente, método 4500-SO4-2 E.

4.2.2 Síntese de óxido de ferro a partir de concentrado de pirita

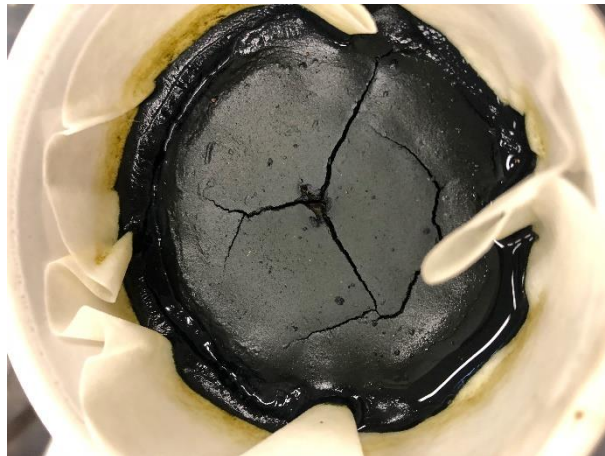
A síntese do óxido-hidróxido de ferro foi realizada a partir de 1 litro do lixiviado do concentrado de pirita, a qual foi ajustado da faixa ácida para o valor de pH 10,5, com NaOH 4 Molar para precipitação dos elementos metálicos. Após 24 horas sob agitação constante, a solução foi lavada com água deionizada e filtrada com auxílio de uma bomba a vácuo e, posteriormente, foi posta para secagem a uma temperatura igual a 50°C em estufa. O material foi destorroado e peneirado (ABNT 35#) para sua caracterização e utilização nos experimentos de adsorção de fósforo. A Figura 4.3. Ilustra com imagens as etapas efetuadas.

Figura 4.3 – Procedimentos de síntese do óxido-hidróxido de ferro a) acompanhamento do valor de pH e agitação constante b) filtração a vácuo c) secagem em estufa d) destorroagem em pilão

a)



b)



d)



e)



Fonte: Autora (2020)

4.2.3 Caracterização óxido-hidróxido de ferro produzido

A caracterização do óxido-hidróxido de ferro foi conduzida em termos de massa específica real e aparente, distribuição granulométrica, área superficial específica, composição mineralógica, composição elementar e comportamento eletrocinético em função do pH.

4.2.3.1 Massa específica real

A medida da massa específica (densidade) do óxido de ferro foi realizada por picnometria. Primeiramente foram pesadas 10 g de óxido-hidróxido de ferro seco. Em seguida, as pesagens do picnômetro, picnômetro + amostra, picnômetro + amostra + água e picnômetro + água foram realizadas em balança com precisão de 0,0001 g (ABNT NBR NM 52).

O cálculo da massa específica do material foi realizado pela Equação 2:

$$ds = \frac{(A2) - (A1)}{(A4 + A2) - (A1 + A3)} \quad (2)$$

Onde:

ds = densidade dos sólidos;

A1 = massa do picnômetro;

A2 = massa do picnômetro + amostra;

A3 = massa do picnômetro + amostra + água;

A4 = massa do picnômetro + água.

4.2.3.1.1 Massa específica aparente

A massa específica aparente (ρ_a) foi determinada gravimetricamente em um recipiente de volume conhecido pelo método ASTM D2854 (American Society for Testing and Materials) conforme a Equação 3.

$$\rho_a = \frac{m}{v_{des}} \quad (3)$$

Onde:

m = massa total inserida no sistema do pó (g)

v_{des} = volume deslocado do sistema (cm^3)

4.2.3.2 Área Superficial Específica

A análise de área superficial específica foi realizada no Laboratório de materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS pelo método BET multiponto, a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio (pureza 99,99%) a 77K. O equipamento utilizado para análise foi um analisador de área superficial BET da marca Quantachrome, modelo NOVA 1000e *Surface Area & Pore Size Analyzer*. Para execução da análise foram utilizadas 2 g de amostra do óxido-hidróxido metálico sintetizado.

4.2.3.3 Análise granulométrica

A análise granulométrica do óxido-hidróxido de ferro também foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS. Foi adotado o método de difração de raios laser e para isso foi utilizado um equipamento da marca CILAS, modelo 1180. O meio adotado para análise foi água destilada, com tempo de dispersão por ultrassom de 60s. Para análise foram utilizadas 2,0 g de amostra procedendo-se à leitura em uma faixa de 0,04 a 2500 μm .

4.2.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens utilizando o MEV das amostras de óxido-hidróxido de ferro foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura marca Tescan modelo Vega 3 no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da UFRGS. Foram executadas imagens do óxido de ferro sem ter passado por experimento de adsorção de fósforo, e também do material que foi submetido a experimentos de adsorção subsequentes, a fim de identificar possíveis mudanças em sua estrutura. Não foi necessário recobrimento metálico, pois as amostras se mostram condutoras.

4.2.3.5 Difração de Raio X

A análise de DRX foi realizada pelo Laboratório de Difractometria de Raios X do Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O equipamento utilizado foi um difratômetro Siemens (Bruker) D-5000 (theta/2theta), com tubos de Raios X de cobre.

4.2.3.6 Fluorescência de Raio X

A amostra do concentrado de pirita foi analisada no espectrômetro de fluorescência de Raios-X marca Panalytical modelo Mini Pal4.

4.2.3.7 Ponto isoelétrico

A análise foi realizada no Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) da UFRGS, em um equipamento ZetaView, modelo PMX-120. A amostra utilizada para essa análise foi suspensa em uma solução 1×10^{-4} M de KNO_3 e os ajuste do pH realizados com soluções de HNO_3 e KOH . Esperou-se um tempo de 4 min para sedimentação da maior parte dos sólidos. A parte clarificada da suspensão foi coletada e filtrada em um filtro de membrana de acetato de celulose de $1,2 \mu\text{m}$ que é inserido na entrada da amostra no equipamento antes de ser analisada no PMX.

4.2.4 Estudos de adsorção de fósforo

Os experimentos de adsorção conduzidos nesse estudo (Tabela 4.3) avaliaram a eficiência de remoção de fósforo através do efeito do pH, efeito do tempo de agitação, efeito da concentração inicial de fósforo na solução sintética, e efeito da concentração de óxido de ferro. Além disso, foi avaliado o potencial de reutilização do óxido-hidróxido de ferro em experimentos subsequentes sem qualquer tratamento do adsorvente e, por fim, o adsorvente foi empregado em na adsorção de fósforo de um efluente doméstico.

Tabela 4.3 – Experimentos de adsorção com óxido-hidróxido de ferro e respectivas variáveis metodológicas

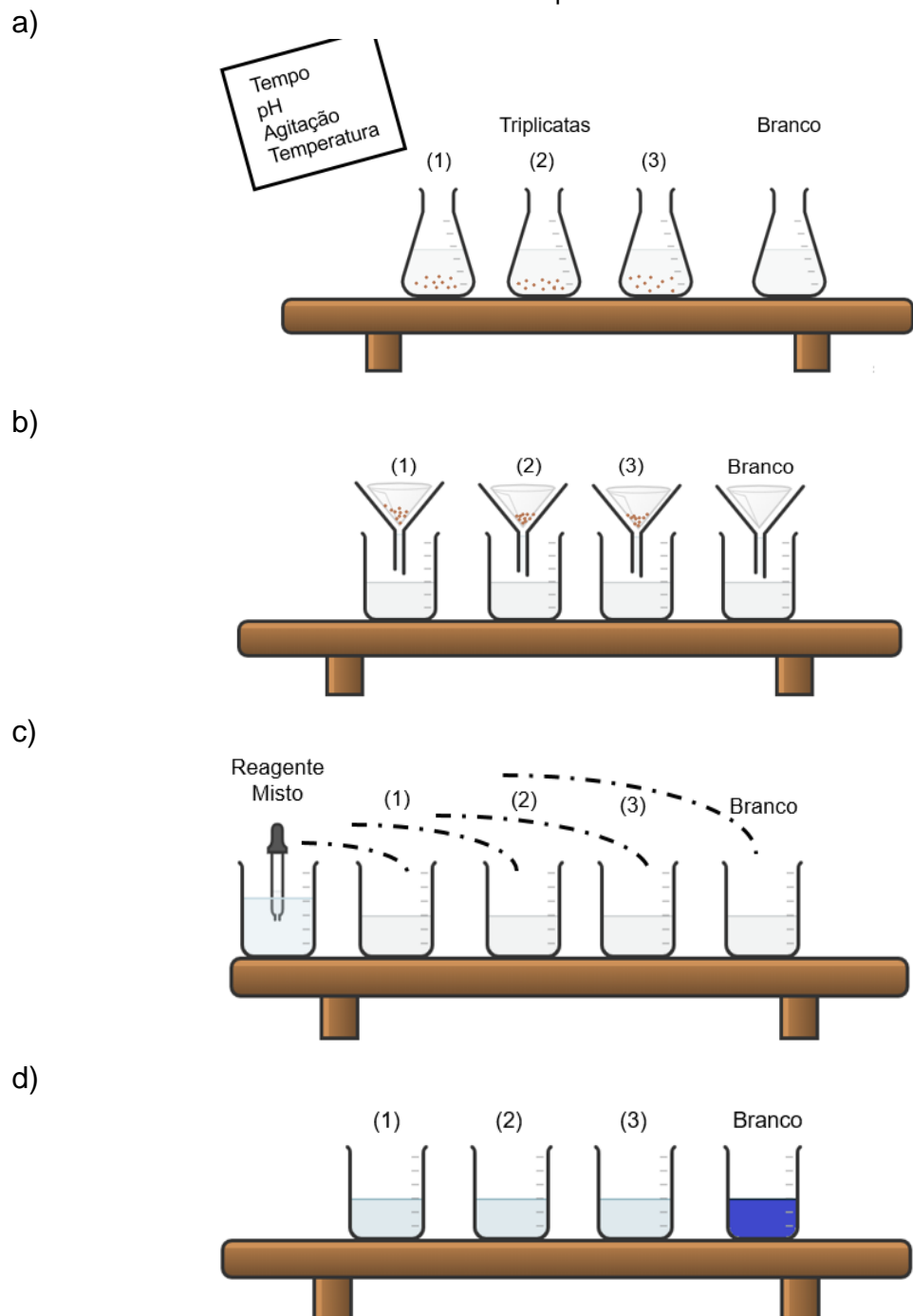
Teste	Objetivo do teste	Concentração óxido-hidróxido de ferro	Concentra ção de fósforo da solução sintética	pH	Tempo
Efeito do tempo	Avaliar a eficiência de remoção de P nos tempos de 30, 60, 120 e 180 minutos de experimento	5 g L ⁻¹	20 mg L ⁻¹	4, 5, 6, 7, 8, 9	*
Efeito do pH	Avaliar a eficiência de remoção de P com ajuste da solução sintética aos valores de pH 4, 5, 6, 7, 8, 9	5 g L ⁻¹	20 mg L ⁻¹	*	30, 60, 120 e 180 minutos
Efeito da concentração inicial de fósforo	Avaliar comparativamente a eficiência de remoção de P nas concentrações iniciais da solução sintética de 20 e 1 mg P L ⁻¹	5 g L ⁻¹	*	4, 7, 9	120 minutos
Efeito da concentração do óxido de ferro	Avaliar comparativamente a eficiência de remoção de P em experimentos nos quais aplicou-se concentrações de 5 e 10 g L ⁻¹ do óxido de ferro	*	20 mg L ⁻¹	7	120 minutos
Ciclos subsequentes	Avaliar a eficiência de remoção de P em experimentos de adsorção subsequentes a fim de testar o potencial de reutilização do óxido de ferro sem quaisquer tratamentos do adsorvente	5 g L ⁻¹	20 mg L ⁻¹	7	120 minutos
Teste em efluente doméstico	Avaliar o desempenho do óxido de ferro em efluente doméstico como adsorvente na remoção de P	5 g L ⁻¹	*	sem ajuste	120 minutos

Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

Os estudos de adsorção seguiram a padronização ilustrada na Figura 4.4. Um total de 10 mL de solução de KH₂PO₄ (99,5% de pureza) com pH ajustado com NaOH ou HCl para o valor desejado foi exposto a 0,05 g do óxido hidróxido de ferro produzido,

totalizando uma concentração de 5 g L⁻¹, durante um tempo determinado (ver Tabela 4.3), temperatura igual a 25°C e agitação constante. Passado o tempo determinado para o experimento, o volume contido nos frascos foi submetido a filtração em filtro de papel quantitativo e, então, sobre o efluente clarificado, realizava-se a análise de fósforo tendo como base o procedimento desenvolvido por Murphy & Riley (1962).

Figura 4.4 – Etapas experimentais de adsorção de fósforo no óxido-hidróxido de ferro:(a) etapa de exposição da solução sintética em triplicata em um tempo, pH, agitação e temperatura determinadas (b) etapa de filtragem da solução sintética tratada (c) etapa de adição do reagente misto para análise de fósforo via colorimetria (d) ação do reagente misto e prosseguimento da leitura em espectrofotômetro



Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

4.2.4.1 Efeito do tempo de contato, da concentração inicial e do pH

Os ensaios de adsorção de fósforo foram realizados em escala de bancada. Preparou-se uma solução inicial de 100 mg L^{-1} de KH_2PO_4 (99,5% de pureza). Essa solução foi diluída a 20 mg L^{-1} e os experimentos foram realizados por meio do contato de 10 mL da solução de P (20 mg L^{-1}) com uma quantidade fixa de óxido-hidróxido de ferro (0,05 g), colocados em Erlenmeyers e submetidos a agitação por 4 tempos diferentes (30, 60, 120 e 180 minutos). Os ensaios foram realizados em triplicata e testados para seis condições de pH: 4,0 +/- 0,1 ; 5,0 +/- 0,1; 6,0 +/- 0,1 ; 7,0 +/- 0,1 ; 8,0 +/- 0,1 e 9,0 +/- 0,1. O controle do pH foi realizado com HCl e NaOH 0,1 M.

O efeito da dosagem do adsorvente foi estudado por meio da comparação de 5 e 10 g L^{-1} do óxido-hidróxido de ferro no tratamento de solução sintética com concentração inicial de 20 mg L^{-1} fósforo em pH $7,0 \pm 0,1$. Os testes foram realizados em triplicata. O efeito da concentração inicial foi avaliado para duas condições. Na primeira, foi escolhida uma concentração de 20 mg L^{-1} , a qual representa uma concentração de fósforo que pode ser identificada em efluentes industriais ou de agricultura em escala real. Na segunda, a concentração da solução foi 1 mg L^{-1} , com o objetivo de simular uma concentração próxima da encontrada em estações de tratamento de efluentes domésticos, efluentes de drenagem urbana ou até mesmo em estações de tratamento de efluentes pós tratamentos convencionais (LARENTIS, 2004; VON SPERLING, 2017).

4.2.4.2 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção são modelos matemáticos propostos com o objetivo de descrever a distribuição do adsorbato entre as fases sólida e líquida. O comportamento da isoterma permite entender os mecanismos envolvidos entre o adsorvente e o adsorbato. Também é possível estimar a quantidade máxima de soluto que o sólido é capaz de adsorver bem como a energia envolvida no processo.

Os modelos de isotermas propostos por Langmuir ((13) e por Freundlich ((15) são muito aplicados para estudos dessa ordem, logo, foram os modelos escolhidos neste trabalho. Esses modelos baseiam-se na suposição de sistemas ideais (ESSINGTON, 2004; SPARKS, 2003).

O modelo de Langmuir adota um modelo de adsorção em monocamada, isto é, em uma única camada molecular. O modelo admite que a superfície do sólido é uniforme e constituída de sítios ativos iguais uns aos outros, porém independentes entre si. Logo, a capacidade de adsorção de um sítio não é dependente da proximidade de outros sítios já ocupados.

A fração de sítios (θ) ocupada pelo adsorbato pode ser estimada através da razão entre a massa efetivamente adsorvida (m) e a massa de soluto necessária para saturar todos os sítios disponíveis (M).

$$\theta = \frac{m}{M} \quad (4)$$

Complementarmente, a fração do sólido disponível para adsorção será:

$$1 - \theta \quad (5)$$

No equilíbrio da adsorção, identifica-se que a velocidade de adsorção é igual a velocidade de dessorção, isso ocorre em determinada condição de temperatura e de pressão e é específica para cada adsorvente. Isto é, no equilíbrio, a adsorção e dessorção não deixam de ocorrer, mas as suas velocidades (taxas) são iguais. Assim, admite-se que a velocidade de adsorção é proporcional aos seguintes fatores:

- (1) número de colisões das moléculas do soluto, por unidade de área, por tempo;
- (2) fração de sítios disponíveis para adsorção ($1-\theta$); e
- (3) termo de ativação, $\exp^{-E_A/RT}$, onde E_A é a energia para adsorção.

Para a velocidade de dessorção admite-se proporcionalidade em relação a:

- (1) fração dos sítios ocupada pelo adsorbato (θ); e
- (2) tempo de ativação, $\exp^{-E_D/RT}$, onde E_D é a energia de dessorção.

Na situação de equilíbrio, a velocidade de adsorção é igual a velocidade de dessorção, logo:

$$k_A \times C \times (1 - \theta) \times \exp^{-E_A/RT} = k_D \times \theta \times \exp^{-E_D/RT} \quad (6)$$

Na qual,

$$C = k \times \exp^{4H/RT} \times \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (7)$$

Onde:

$$k = \frac{k_D}{k_A} \quad (8)$$

$$\Delta H = E_A - E_D; \text{ é o calor de adsorção, sendo } E_A < E_D \quad (9)$$

Admite-se que ΔH é independente de θ (fração de sítios ocupada pelo adsorbato) e b é uma constante dependente da temperatura, mas não de θ :

$$k \times \exp^{\Delta H/RT} = \frac{1}{b} \quad (10)$$

A equação passa a forma:

$$\theta = \frac{b \times c C}{1 + (b \times c)} \quad (11)$$

Ou

$$\frac{m}{M} = \frac{b \times c C}{1 + (b \times c)} \quad (12)$$

Os parâmetros b e M podem ser determinados experimentalmente, logo a versão linearizada da expressão de Langmuir para a adsorção fica:

$$\frac{C}{m} = \frac{1}{b \times m} + \frac{C}{M} \quad (13)$$

Onde,

m = massa de soluto sorvido por unidade de massa sorvente

M = constante que expressa a massa do soluto por unidade de massa do sorvente

C = concentração do soluto no equilíbrio

b = constante relacionada com a energia de adsorção

A equação de Freundlich foi elaborada a partir de dados empíricos e baseia-se na teoria de adsorção em multicamada. O modelo desenvolvido preconiza que a energia de adsorção varia exponencialmente com a fração de soluto adsorvido.

$$m = k \times C^{1/n} \quad (14)$$

Onde:

m = massa de soluto sorvido por unidade de massa sorvente

C = concentração do soluto no equilíbrio

k e n = constantes que dependem da temperatura e da natureza do adsorvente e do soluto

A equação é empregada na seguinte forma linearizada:

$$\log m = \log k + \frac{1}{n} * \log C \quad (15)$$

Os pontos da isoterma de adsorção podem ser obtidos tanto por variação da concentração de adsorvente ou da concentração inicial de adsorbato. O estudo foi desenvolvido a partir da variação da concentração de adsorvente, a fim de evitar propagação de erros devido às incertezas associadas ao preparo de soluções de concentração inicial de fosfato monopotássico.

4.2.4.3 Adsorção em ciclos subsequentes

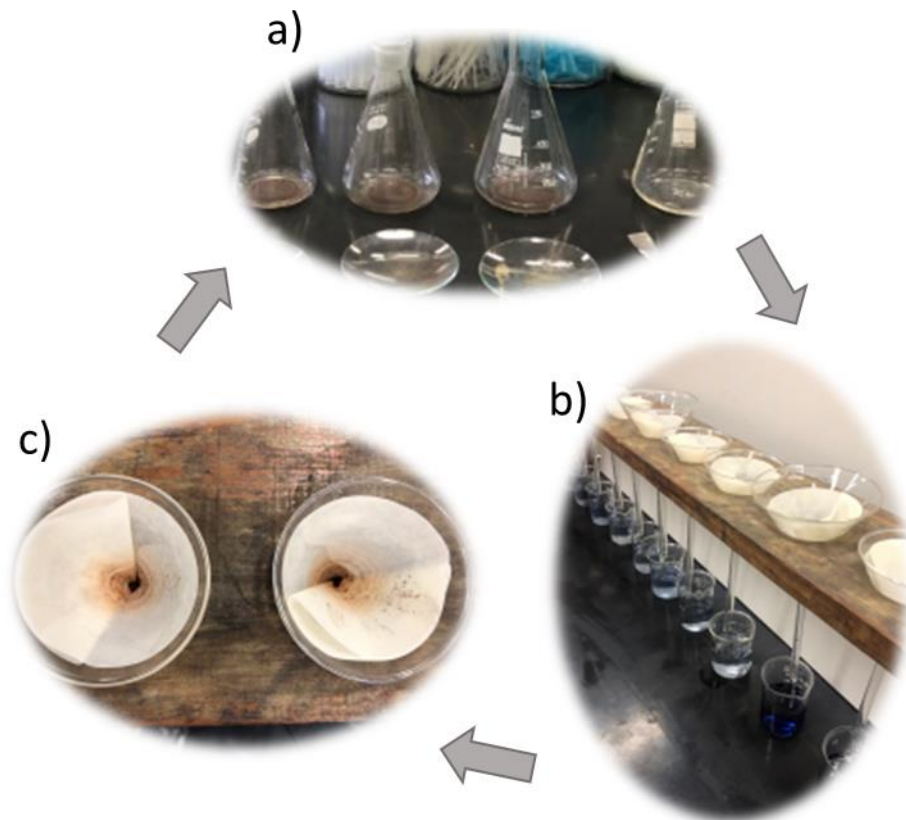
A fim de avaliar a eficiência da adsorção de fósforo ao longo de experimentos em sequência, foram realizados quatro testes subsequentes no formato convencional do estudo: de solução de fosfato (20 mg L^{-1}) preparada com o reagente KH_2PO_4 (99,5% de pureza) ao longo de 120 minutos, com pH neutro e adição de 5 g L^{-1} do óxido-hidróxido de ferro sintetizado ao sistema, conforme etapas:

- 1) Solução sintética de 20 mg L^{-1} de fósforo em pH igual a sete
- 2) Adição de 5 g L^{-1} de adsorvente
- 3) Agitação constante por 120 minutos
- 4) Filtração em filtro de papel e secagem em temperatura ambiente
- 5) Pesagem do adsorvente seco
- 6) Reinserção em nova solução sintética (20 mg P L^{-1}) garantindo a concentração de 5 g L^{-1} de adsorvente
- 7) Início do novo ciclo

Os ciclos de experimentos de adsorção (Figura 4.5) tiveram 24 horas de intervalo entre cada a fim de prover tempo suficiente para a secagem do óxido-hidróxido de ferro utilizado no experimento anterior. A secagem ocorreu em temperatura ambiente. Seco, o óxido-hidróxido de ferro foi pesado novamente a fim de certificar a inserção da mesma concentração de adsorvente em cada ciclo, caso necessário o volume de solução sintética era ajustado a fim da verificação da concentração de 5 gL^{-1} .

Entre cada novo ciclo, aproximadamente 0,01 gramas era sempre separado para realização de análise elementar para realização de análise semiquantitativa da porcentagem de fósforo sorvida nas partículas no decorrer dos experimentos via EDS. Também foram obtidas imagens com MEV a fim de observar se houve modificação da estrutura amorfa ao longo dos ciclos subsequentes.

Figura 4.5 – Ciclo dos experimentos de adsorção de fósforo (a) Contato de 5 g L^{-1} de óxido-hidróxido de ferro em solução sintética de 20 mgL^{-1} fósforo por 120 minutos em agitação constante b) Filtração e adição de reagente misto para desenvolvimento da cor e posterior leitura de absorbância para aferir a concentração de fósforo remanescente c) Secagem do óxido-hidróxido de ferro em temperatura ambiente durante 24 horas e reinício do ciclo com esse material seco



Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

4.2.4.4 Estudo de Adsorção em efluente doméstico

O efluente doméstico foi coletado na estação experimental de tratamento de efluentes da UFRGS, localizada anexa à Estação Navegantes de administração do Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) de Porto Alegre. O efluente coletado é proveniente pós etapa de ação de Reator UASB (Figura 4.6).

Foi aplicada a mesma metodologia para os testes de adsorção na amostra de efluente, as análises foram realizadas em triplicata, e testada uma concentração de 5 mg L^{-1} por 120 minutos no pH natural do efluente. Paralelamente, foi realizada análise de fósforo do efluente sem exposição ao adsorvente para fins de cálculo da eficiência de remoção (%).

Figura 4.6 – Visão lateral do reator UASB presente na estação experimento de afluentes da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

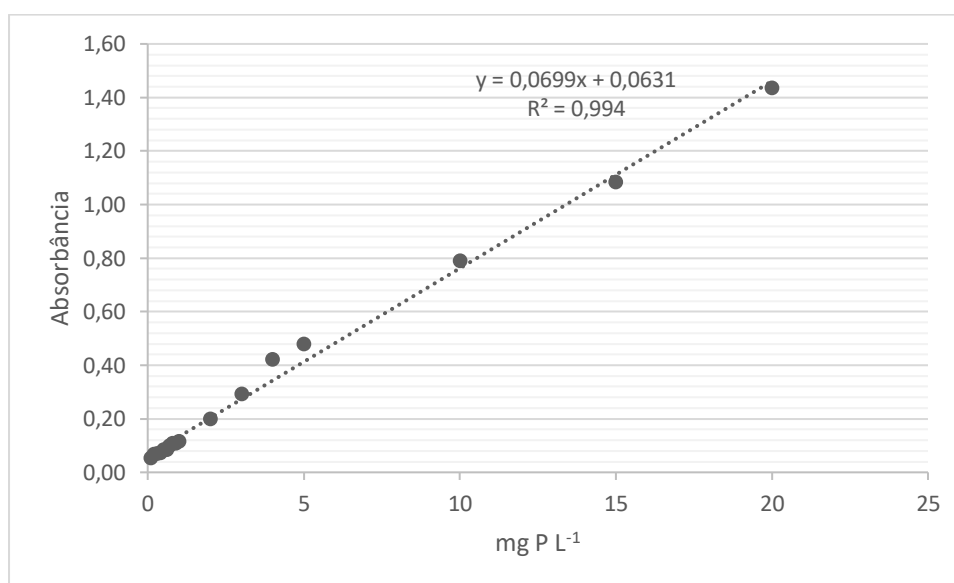


Fonte: Autora (2020)

4.2.5 Análise de fósforo

A metodologia empregada para a análise da concentração de fósforo teve como base a metodologia de Murphy & Riley (1962). Uma etapa essencial da análise é elaboração da curva de calibração a qual foi elaborada com massas necessárias de fosfato monopotássico, a fim de obter concentrações de fósforo que abranjam leituras de 0,1 a 20 mg L⁻¹ (Figura 4.7).

Figura 4.7 - Curva absorvância versus concentração de fósforo obtida com espectrofotômetro.



Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

4.2.6 Determinação da eficiência de adsorção e capacidade adsortiva

A partir dos resultados, foram calculadas as eficiências de remoção (Equação 16). A eficiência de remoção (E) é uma das principais ferramentas aplicadas para interpretação do desempenho de estudos similares. Pode ser calculada como a porcentagem da redução da concentração final pós-procedimentos de adsorção (C_t) em comparação com a concentração do efluente inicial (C_i) (AJMAI et al., 2018; TU, et al., 2015; MALLETT, et al., 2013). Sendo que a concentração inicial levou em conta o efeito do procedimento de filtração, logo seu valor foi particular para cada conjunto de experimentos levando o valor da concentração identificada no grupo controle.

$$E_{PO_4} (\%) = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação 16}$$

A capacidade adsorptiva (q_e) calculada através da diferença entre a concentração identificada nas réplicas submetidas ao efeito de adsorção do óxido de ferro (C_e) subtraída da concentração estimada no grupo controle (C_i) a qual foi submetida a todas as etapas do experimento de adsorção, isto é, agitação, e filtração em filtro de papel, segundo o balanço de massa descrito na Equação 17.

$$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V \quad \text{Equação 17}$$

4.2.7 Tratamento estatístico

Todos os experimentos de adsorção de fósforo foram realizados em triplicata a fim de avaliar o erro do método aplicado. O erro experimental ficou no intervalo entre 1 e 3%. O desvio padrão também foi empregado a fim de analisar o grau de dispersão dos resultados da média de cada grupo avaliado.

A primeira ferramenta de interpretação de dados consistiu na compilação em planilhas e agrupamento conforme contexto no estudo. Assim, foram elaboradas as tabelas de resultados e os gráficos para promover uma descrição visual do comportamento geral dos dados com o objetivo de gerar informação.

A avaliação estatística do comportamento dos dados e suas respectivas significâncias de variabilidade foram avaliadas por meio de uma Análise de Variância (ANOVA One way) desenvolvida no Software Statistica. No referido software, foi aplicada a Análise de Correlação entre os todos os resultados físico-químicos com o intuito de indicar como duas variáveis variam conjuntamente. Esta análise providencia um indicador que atende à necessidade de estabelecer a existência ou não de uma relação entre essas variáveis sem que para isso, seja preciso o ajuste de uma função matemática. Para esta etapa foi utilizado o coeficiente de significância, ou “valor de p” que é a medida estatística denominada “não-paramétrica”, logo não apresenta aplicação restritiva referente ao tipo de distribuição da amostra. As significâncias foram avaliadas, para comprovar se os resultados podem ser considerados estatisticamente diferentes de zero. O intervalo de confiança adotado foi de 95%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta e discute os resultados obtidos no estudo: caracterização do licor obtido com o concentrado de pirita, síntese e caracterização do óxido-hidróxido de ferro e estudos de adsorção de fósforo empregando o óxido-hidróxido de ferro como adsorvente.

5.1 Síntese do óxido hidróxido de ferro

Inicialmente, conduziu-se a síntese do óxido-hidróxido de ferro a partir do lixiviado do concentrado de pirita. A massa gerada de sólidos foi 188 g de óxidos de ferro por litro. Imagens mostrando o resultado do processo de síntese são apresentadas na Figura 5.1.

Figura 5.1- Imagens do processo de síntese do óxido de ferro: (a) licor da lixiviação da pirita, (b) licor clarificado, (c) óxido de ferro precipitado, (d) óxido de ferro seco e destorroadado.

a)



b)



c)



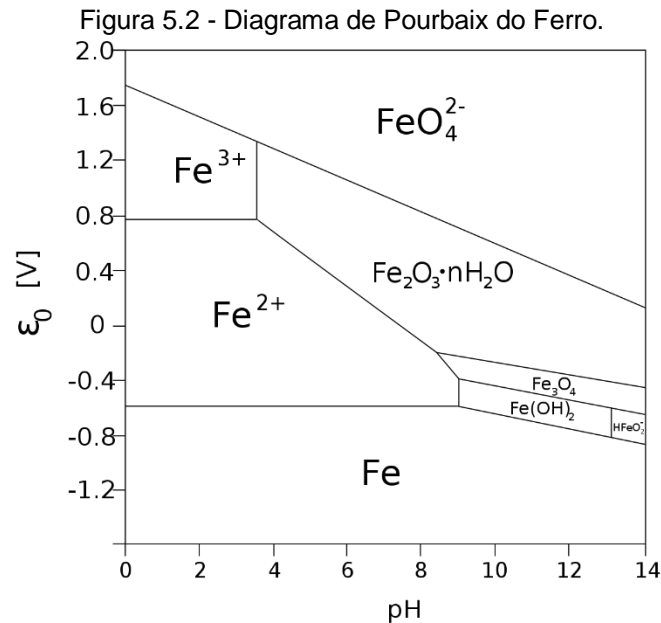
d)



Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

A hipótese inicial seria de sintetizar um óxido magnético capaz de remover fosfato, em princípio uma ferrita magnética, a partir do licor rico em ferro oriundo da lixiviação da pirita, conforme conduzido por Lopes et al (2017). A propriedade magnética seria empregada como meio de separação das partículas da água. Contudo, o material sintetizado não se mostrou magnético. Esse fato pode ser explicado através do diagrama de Pourbaix do Ferro (Figura 5.2). Nas condições de oxidação-redução

aplicadas medida em 0,36 V, e pH de ajuste igual a 10,5, a espécie predominante gerada foi o $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



Na Tabela 5.1 encontram-se os valores da análise química realizada no licor antes e após a síntese do óxido metálico. O valor de pH do licor oriundo da lixiviação do concentrado de pirita era 1,0. A análise elementar indicou a presença predominantes de Fe, com concentrações expressivas de Al, As, Zn, Mn, Mg, Ca, K e Na. A presença dos elementos Cu, Cr, Ni, Cd, Pb, V, Ba e Mo também foi detectada, apesar de que em concentrações mais baixas. As análises por via úmida das formas de ferro presentes indicaram um valor médio de Fe^{2+} de $62,96 \text{ g L}^{-1}$ e Fe^{3+} igual $17,87 \text{ g L}^{-1}$, proporcionando uma concentração de ferro total de $80,83 \text{ g L}^{-1}$. A proporção $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ resultou em um valor aproximado de 4,4.

Tabela 5.1. Caracterização da amostra do lixiviado obtido de um concentrado de pirita e do efluente gerado após o processo de síntese do óxido-hidróxido de ferro.

Elemento	Lixiviado do Concentrado de Pirita	Efluente após a síntese do óxido hidróxido de ferro	Resolução Conama n. 430/2011
pH	0,98	7,32	
Condutividade (mS/cm)	98,5	106,5	
K (mg L ⁻¹)	83,3	-	
Ca (mg L ⁻¹)	91,8	28,4	
Mg (mg L ⁻¹)	113,7	2,01	
Cu (mg L ⁻¹)	0,8	< 0,004	
Zn (mg L ⁻¹)	334,5	4,3	5,0
Fe (g L ⁻¹)	80,8	40,4	15,0*
Mn (mg L ⁻¹)	156,6	0,7	1,0
Na (mg L ⁻¹)	41,9	23.862,6	
Cd (mg L ⁻¹)	23,2	0,4	0,20
Cr (mg L ⁻¹)	3,9	< 0,004	
Ni (mg L ⁻¹)	8,3	0,01	2,0
Pb (mg L ⁻¹)	2,2	< 0,02	0,5**
Al (mg L ⁻¹)	501,3	1,05	
Co (mg L ⁻¹)	6,7	0,01	
As (mg L ⁻¹)	355,4	25,2	0,5**
Se (mg L ⁻¹)	0,00	< 0,03	0,3**
V (mg L ⁻¹)	4,5	0,02	
Ba (mg L ⁻¹)	0,70	-	5,0**
Mo (mg L ⁻¹)	9,22	-	
Sulfatos (mg L ⁻¹)	131.853,93	36.101,12	

*Fe dissolvido

**Pb, As, Se, Ba total

Após o processo de síntese, o efluente, composto pelo clarificado em pH 10,5 somado as águas de lavagens, apresentou um pH 7,3, próximo da neutralidade. A precipitação dos metais, juntamente com a diluição do efluente pelas águas de lavagens, gerou um efluente com uma concentração reduzida de metais. Os valores residuais podem ser comparados com os valores orientadores de lançamento estabelecidos na Resolução

Conama número 430/2011. Destaque para o elemento zinco, que inicialmente apresentava uma concentração de 334,5 mg L⁻¹ e, após o processo de obtenção do óxido de ferro, passou a 4,3 mg L⁻¹, enquadrando-se no limite preconizado pela Resolução que é de 5,0 mg Zn L⁻¹. Na mesma perspectiva, os elementos níquel e chumbo, os quais apresentavam concentrações iniciais de 8,3 mg L⁻¹ e 2,2 mg L⁻¹, respectivamente, após a adição da base para produção do óxido adsorvente, passaram a apresentar concentrações residuais bem baixas, as quais, 0,01 mg L⁻¹ e < 0,02 mg L⁻¹, atendendo os padrões de emissão de 2,0 mg L⁻¹ e 0,5 mg L⁻¹ estabelecidos pela legislação.

Outros elementos que tiveram suas concentrações significativamente reduzidas foram manganês, ferro, cádmio, cobre, alumínio, cobalto e bário, com valores de remoção da ordem de 98 – 99%. O elemento cálcio apresentou redução em sua concentração de 69%. Para o parâmetro arsênio foi registrada abatimento da concentração de 355,45 mg L⁻¹ para 25,2 mg L⁻¹; no entanto, esse valor permanece acima do estipulado pela Resolução Conama nº. 430/2011, que é de 0,5 mg As L⁻¹. Foi registrado aumento na concentração de sódio devido ao uso de hidróxido de sódio (NaOH) no processo de obtenção do óxido de ferro.

5.2 Caracterização do óxido de ferro produzido

A compreensão do fenômeno de adsorção requer conhecimento prévio das características e das propriedades físico-químicas do material adsorvente. Nesse sentido, a natureza do adsorvente é um elemento crucial (DOMINGUES, 2005). A Tabela 5.2 resume algumas propriedades físicas do óxido-hidróxido obtido. A distribuição granulométrica e o difratograma obtido por DRX estão apresentados nas Figuras 5.3 e 5.4.

Tabela 5.2 - Características do óxido de ferro produzido.

Propriedade	Óxido de Ferro
Tamanho de partículas	
D ₉₀ (µm)	40,8
D ₅₀ (µm)	13,0
D ₁₀ (µm)	2,7
D _{médio} (µm)	18,28
Massa específica aparente (g cm ⁻³)	1,34
Massa específica real (g cm ⁻³)	1,96
Área superficial (m ² g ⁻¹)	77,675
Fases cristalinas	Não apresentou fase cristalina
Composição qualitativa via FRX (%)	Fe – 41,28 Si – 0,093 Al – 1,02 Mn – 0,292 Ti – 0,019 Ca – 0,114 Mg – 0,230 Na – 3,965 K – 0,092

Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

O óxido-hidróxido apresenta tamanho médio de 18,28 µm, com 90% das partículas com tamanho inferior a 40,8 µm e 10% com tamanho inferior a 2,7 µm. O diâmetro que tem como passante 50% das partículas (D₅₀) é o de 13,0 µm. Os óxidos de ferro empregados em estudos de adsorção de ferro apresentam granulometria abrangente na literatura, passando por nanopartículas (BLANEY et al., 2007). Estudo desenvolvido por Zeng et al. (2004) apresentou tamanho médio de distribuição de partículas igual a 68,6 µm. Também, existem estudos como o realizado por Sibrell et al (2008) e Gustafsson et al. (2008) os quais empregaram uma faixa de distribuição

de 2,0 a 5,0 mm. A massa específica real do óxido de ferro foi determinada em 1,96 g cm⁻³ e a massa específica aparente, em 1,34 g cm⁻³.

A área superficial do óxido de ferro sintetizado totalizou em 77,675 m² g⁻¹. Esse valor é superior ao identificado por Anchieta (2015) e ficou dentro do intervalo de áreas identificados por Cui et al. (2013) e Flores (2012). Além disso, em comparação com estudo desenvolvido por Tu et al. (2014 e 2015) e Zeng, et al. (2004), a área superficial obtida no presente estudo foi superior. A relação de áreas superficiais obtidas para diferentes estudos com óxidos de ferro podem ser observadas na Tabela 5.3.

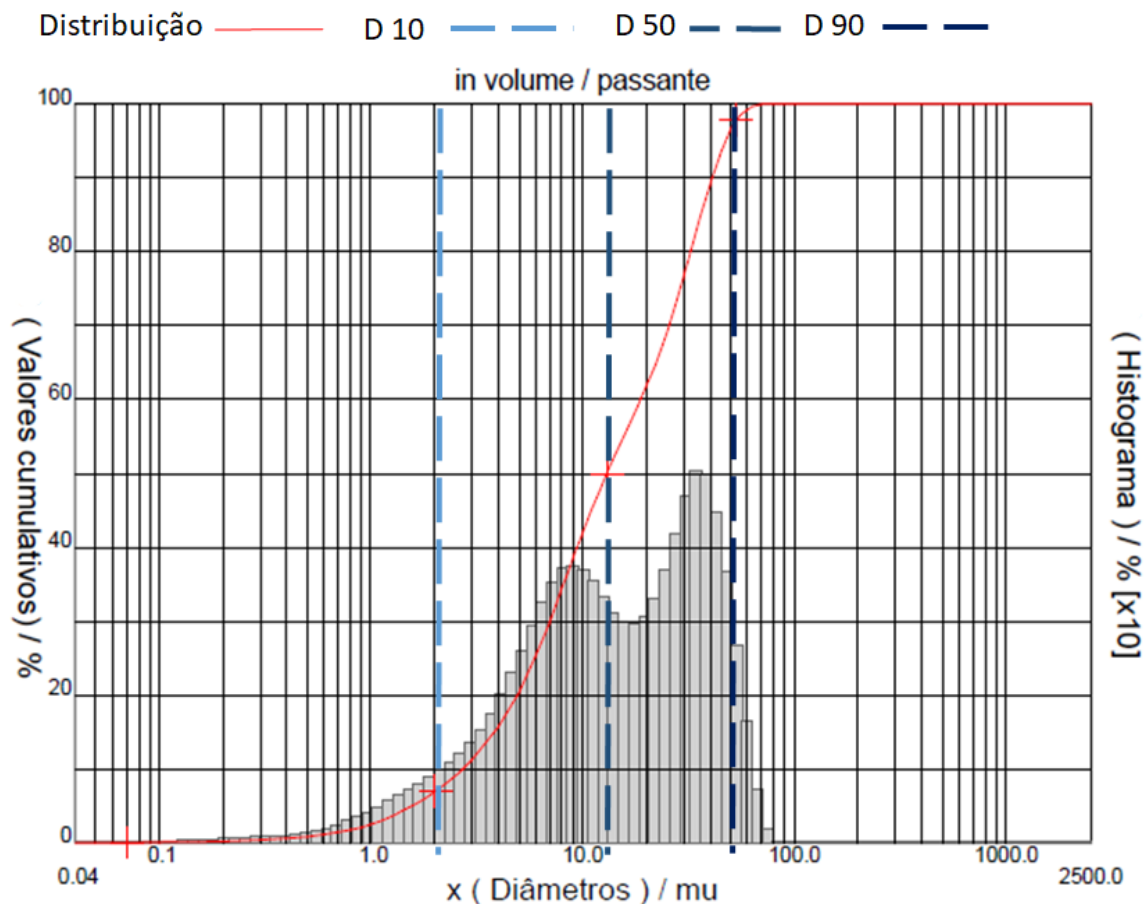
Tabela 5.3 –Relação de áreas superficiais obtidas para diferentes referências

Referência	Adsorvente	Área (m ² g ⁻¹)
Presente Estudo	Óxido-hidróxido de ferro a partir de concentrado de pirita	77,6
Anchieta (2015)	Óxido de ferro obtido rota solvotérmica assistida por microondas	38 a 70
Cui et al (2013)	Óxido de ferro obtido por eletrólise para tratamento de DAM	135,4 e 67,7
Flores (2012)	Óxidos de ferro a partir de DAM	50 – 148
Tu et al (2015)	Sintetizado em laboratório a partir de Fe ₃ O ₄	40,3
Tu et al (2014)	Lodo de resíduo Industrial	69,1
Zeng et al (2004)	Óxido de ferro de resíduo industrial	47,6

Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

Ressalta-se que a área superficial dos óxidos/óxidos-hidróxidos de ferro depende das condições químicas do ambiente de síntese (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003), o que confere alta variabilidade de dados registrados em literatura (FLORES et al., 2012). Assim, a comparação direta de áreas superficiais específicas deve ser feita com cautela. Por se tratar de um fenômeno de superfície, a intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica e inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Partículas maiores apresentam maior resistência à difusão acarretando que a parte interior da partícula não fique disponível para a adsorção, restringindo-se à superfície (SEKAR et al., 2004). Em geral, os óxidos metálicos presentes em drenagens ácidas de minas são amorfos e tendem a apresentar elevadas áreas superficiais específicas (WEI et al., 2008).

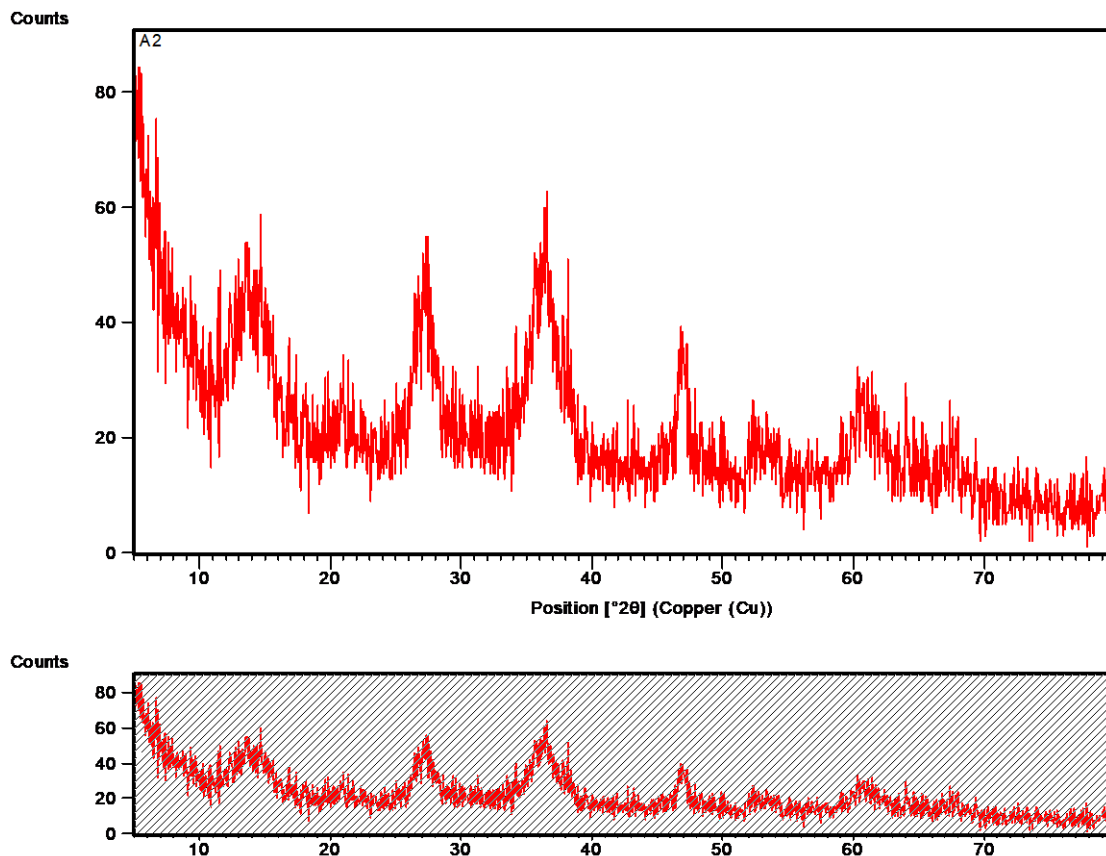
Figura 5.3 - Distribuição granulométrica do óxido de ferro sintetizado a partir do licor de um concentrado de pirita.



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

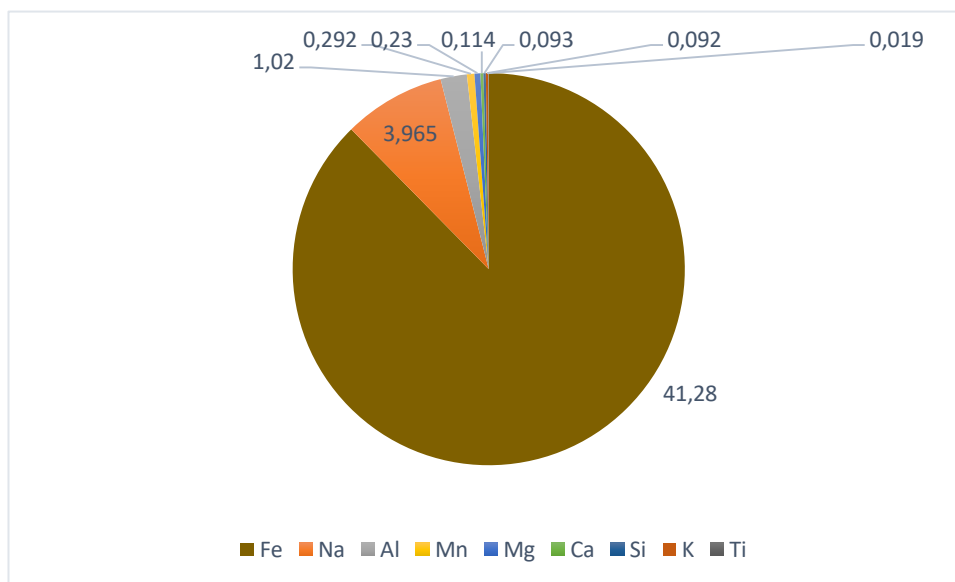
A Figura 5.4 mostra o difratograma do material. O óxido-hidróxido apresentou uma característica amorfa. Esta baixa cristalinidade foi verificada pelo alargamento dos picos e pela baixa contagem. De fato, a difração de raios X é uma técnica indicada para materiais cristalinos. No entanto, podem ser obtidas informações de materiais amorfos também. Neste caso em específico, a amostra, por apresentar um elevado teor de ferro, fluoresce quando analisado com radiação de Cu, a fonte de radiação empregada neste estudo. Mesmo assim, em uma análise aproximada, os picos próximos a 35° e 62° poderiam indicar a presença de 2-ferridrita de baixa ordenação (ZHANG et al., 2009; LU et al., 2015).

Figura 5.4 - Difratoograma de raios x do óxido-hidróxido de ferro sintetizado a partir do licor de um concentrado de pirita.



A composição qualitativa via fluorescência de raios X (Figura 5.5) acusou como componente majoritário o ferro, compondo 41,28% da amostra. O elemento sódio ficou em segundo lugar com 3,96% devido ao hidróxido de sódio utilizado no processo de síntese. O alumínio foi o terceiro elemento mais abundante com 1,02%, seguidos de elementos em menores proporções: manganês (0,292%), magnésio (0,23%), cálcio (0,114%), silício (0,093%), potássio (0,092%) e titânio (0,019%).

Figura 5.5 – Composição qualitativa via fluorescência de FRX do óxido de ferro sintetizado a partir do licor de um concentrado de pirita.



Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

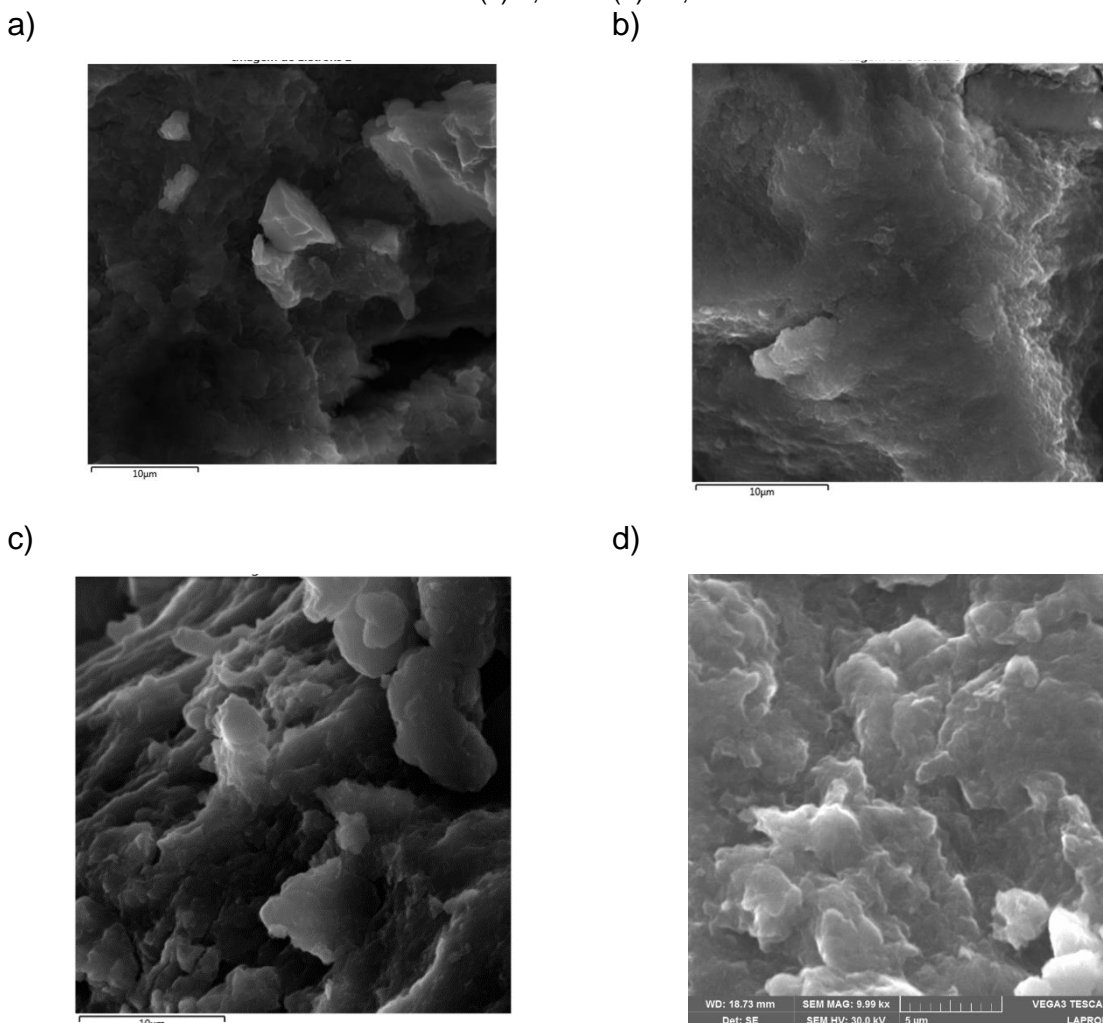
A Tabela 5.4 mostra as análises realizadas por EDS com diferentes aumentos. As imagens submetidas à análise semi-quantitativa encontram-se expostas na Figura 5.6. Os dois elementos mais abundantes foram o ferro e o oxigênio. Os valores de oxigênio variaram de 23,6 a 41,3% e os valores de ferro de 32,5 a 58,4%, sendo que a proporção média O/Fe entre os dois elementos foi de 1,3. Enxofre, zinco e sódio apresentaram percentuais médios de 4,2%; 3,6% e 4,6%. O elemento alumínio foi registrado para as imagens com aumento de 5,59 x e 6,81 x, com valores de 0,65% e 0,98% respectivamente. Na imagem registrada em 5,59 x, registrou-se a presença de carbono (aproximadamente 15%), o que pode estar relacionado à fita de carbono a qual é utilizada como material condutor no equipamento. Arsênio foi identificado para as imagens 5,59x e 7,15x em proporções de 0,68% e 1,09%, respectivamente. Por fim, manganês teve uma distribuição média de 0,5%.

Tabela 5.4 - Composição elemental via EDS (%) do óxido de ferro produzido para os aumentos de 5,59; 6,81; 7,15 e 10,0 vezes

Elemento (%)	5,59 x	7,15 x	6,81 x	10, 0 x
O	41,32	30,26	37,68	23.57
Fe	32,46	55,29	46	58.40
S	3,4	4	5,14	3.00
Zn	2,66	4,39	3,74	3.61
Na	3,63	4,11	5,94	2.93
Al	0,65	-	0,98	0.42
C	14,97	-	-	6.55
As	0,68	1,09	-	1.17
Mn	0,22	0,85	0,52	0.35

A Figura 5.6 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, onde se pode verificar a estrutura amorfa do material para os diferentes aumentos registrados. A morfologia superficial identificada corrobora com os resultados de DRX previamente apresentados e com o estudo elaborado por Lalley et al. (2016).

Figura 5.6 - Imagens obtidas por MEV do óxido de ferro produzido em aumentos (a) 5,59x (b) 6,81x (c) 7,15x e (d) 10,0x

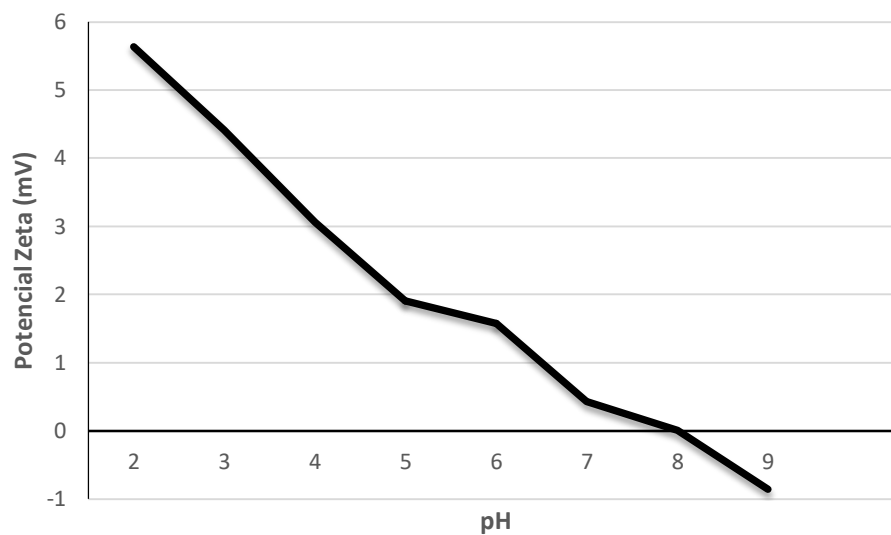


O comportamento eletrocinético das partículas é demonstrado na Figura 5.7, a qual indica que o ponto isoelétrico (PIE) se encontra em pH 8,0. O valor do PIE medido para o óxido-hidróxido de ferro sintetizado neste trabalho é similar ao da goetita (AJMAL et al., 2018) e do óxido amorfo $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que apresentou ponto isoelétrico em pH 8,5 (STUMM, 1992). Além disso, o valor está dentro da faixa de hidróxidos de ferro que varia de 8 a 9 (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003; SPARKS, 2003). O valor do PIE também é coerente com os determinados para óxidos de ferro sintetizado a partir da DAM indicados na literatura (CUI et al., 2013).

Através da análise do resultado do ponto isoelétrico é possível inferir que, quando o óxido-hidróxido de ferro produzido encontra-se em suspensão com valor de pH inferior a 8,0, e considerando-se unicamente o mecanismo eletrostático, que é favorecida a

atração de ânions (o caso dos fosfatos). Em valores de pH acima de 8,0, seria favorecida a atração de cátions.

Figura 5.7 - Potencial Zeta do óxido-hidróxido de ferro sintetizado a partir do licor de um concentrado de pirita.



Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

5.3 Estudos de adsorção de fósforo

As médias e o desvio padrão dos resultados, conduzidos em triplicata para cada condição, expressos em termos da concentração final de fósforo, dos experimentos de adsorção em função do pH e do tempo de contato entre a solução e o óxido de ferro constam na Tabela 5.5.

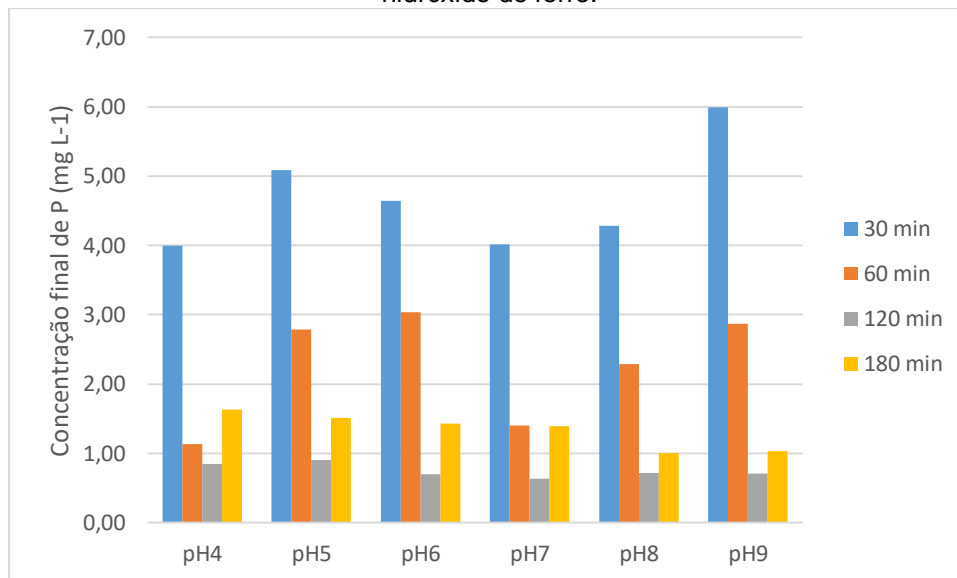
Tabela 5.5 – Médias e desvios padrões das concentrações finais de fósforo nos experimentos de adsorção com o óxido-hidróxido de ferro sintetizado nos tempos 30, 60, 120 e 180 minutos nas condições de pH de 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 e 9,0 com concentração inicial da solução sintética igual a 20 mg L⁻¹ de P.

Tempo	30 (min)		60 (min)		120 (min)		180 (min)	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
pH 4	3,99	0,46	1,13	0,10	0,85	0,37	1,63	0,79
pH 5	5,09	0,80	2,79	0,22	1,76	1,42	1,51	0,38
pH 6	4,64	0,61	3,04	0,47	0,69	0,12	1,43	0,42
pH 7	4,02	0,39	1,40	0,14	0,63	0,33	1,39	0,44
pH 8	4,29	0,82	2,29	1,56	0,72	0,11	1,00	0,14
pH 9	5,99	0,21	2,87	0,55	0,70	0,04	1,03	0,06

Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

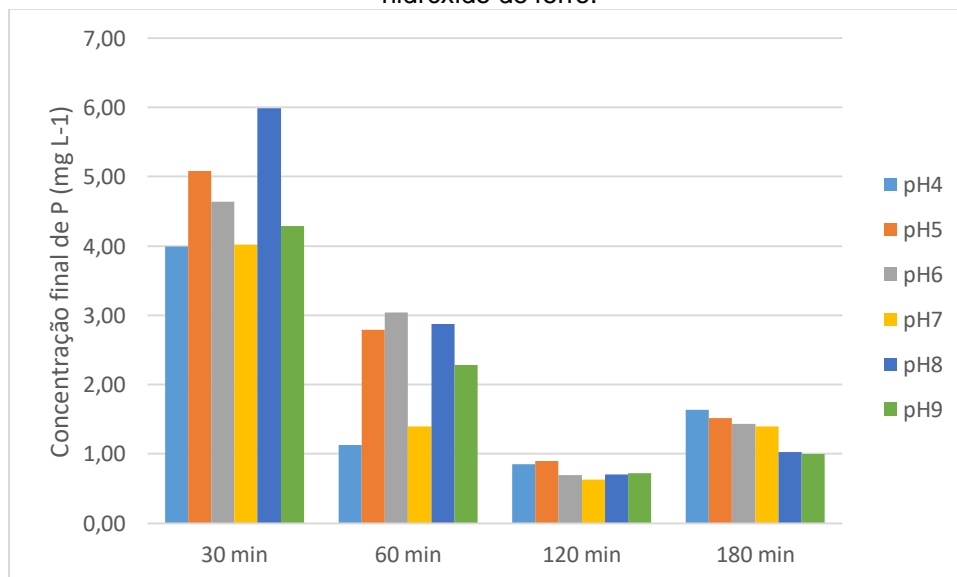
As Figuras 5.8 e 5.9 representam graficamente os valores médios obtidos, podendo-se observar as tendências. A concentração final de fósforo diminui com o aumento do tempo de experimentos, e tende a encontrar um equilíbrio a partir do tempo 120 minutos. Em relação ao pH, não se percebe um efeito marcante. A condição de pH e tempo com a menor concentração de fósforo foi no período de 120 minutos e pH igual a 7,0. Nessa condição os tratamentos atingiram um valor de 0,63 mg L⁻¹ o que representa 94,7% de eficiência.

Figura 5.8 – Concentração final de fósforo após experimentos de adsorção nos pH de 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 e 9,0, com variação de tempos de 30, 60, 120 e 180 minutos. Concentração inicial de fósforo de 20 mg L⁻¹ na solução sintética e aplicação de uma dosagem de 5 g L⁻¹ de óxido-hidróxido de ferro.



Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

Figura 5.9 – Concentração final de fósforo após experimentos de adsorção nos tempos de 30, 60, 120 e 180 minutos com variação de pH de 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 e 9,0. Concentração inicial de fósforo de 20 mg L⁻¹ na solução sintética e aplicação de uma dosagem de 5 g L⁻¹ de óxido-hidróxido de ferro.



Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

Como parte imprescindível do método científico, os grupos controle fornecem uma referência a fim de avaliar os efeitos externos do método a ser avaliado. Nesse estudo, o método avaliado foi a adsorção de fósforo pelo óxido-hidróxido de ferro produzido. Os grupos de controle foram conduzidos empregando-se os mesmos reagentes e procedimentos, contudo sem a presença do óxido de ferro. Assim, a concentração de fósforo identificada para os grupos controle de cada experimento fornece um indicativo do efeito da metodologia sobre a concentração final de fósforo (Tabela 5.6). A concentração da solução sintética de fósforo utilizada nestes experimentos foi de 20 mg L⁻¹ e pode-se observar que há uma diminuição da concentração de fósforo após a execução do experimento mesmo sem a adição do adsorvente. Atribui-se como contribuinte majoritário o procedimento de filtração. Também, podem ocorrer variações, em menor amplitude, decorrentes da elaboração da solução sintética, do procedimento de pesagem e diluição do reagente KH₂PO₄.

Tabela 5.6 – Concentrações de fósforo em mg L⁻¹ dos grupos controle para cada conjunto de experimento com variação de pH e de tempo

pH	30 min	60 min	120 min	180 min
4	10,53	10,30	8,98	13,48
5	8,95	10,18	11,98	14,45
6	9,93	10,07	12,37	13,08
7	10,77	11,17	11,89	10,15
8	11,31	10,24	12,24	13,25
9	11,32	10,75	12,70	13,13

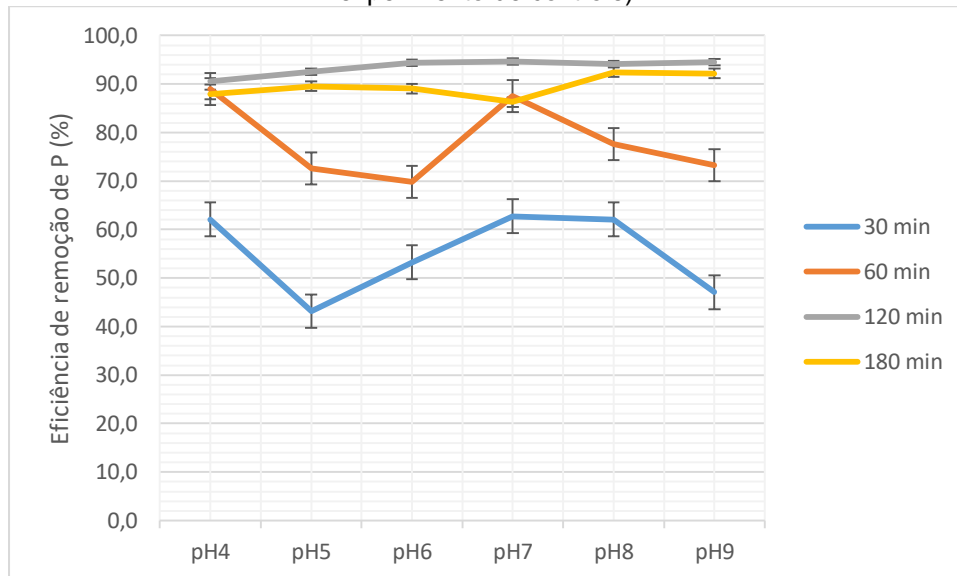
Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

5.3.1 Efeito do pH

O pH da solução é um parâmetro importante que pode alterar a capacidade de adsorção, pois afeta a carga da superfície do adsorvente bem como interação com a água do soluto. A análise de variância para testar a existência de diferenças significativas na concentração final de fósforo para a variável pH dentro de cada tempo de adsorção estudado, revela que o pH da solução de fósforo teve efeito significativo no processo de adsorção para os experimentos realizados dentro do tempo 30 minutos apenas, o que é conferido pelo resultado no pH igual a 5. Já para os experimentos de 60, 120 e 180 minutos a ANOVA não identificou diferença significativa para os valores de pH testados para um nível de confiança de 95%.

Os testes realizados em 120 minutos apresentaram os maiores índices de remoção de fósforo com a menor variância entre as repetições (Figura 5.10). Os experimentos conduzidos em pH 6 e 7, com concentrações finais de $0,69 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,63 \text{ mg L}^{-1}$ representam aproximadamente 95% de eficiência de remoção de fósforo via adsorção. De fato, valores de pH na faixa de 7,0 são mais representativos das condições de tratamento em estações de tratamento de esgoto, onde o pH normalmente encontra-se entre 6,5 a 7,3 (CHITRAKAR et al., 2006).

Figura 5.10 – Eficiência de remoção de fósforo versus pHs 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 e 9,0. Concentração inicial de fósforo de 20 mg L⁻¹ na solução sintética e aplicação de uma dosagem de 5 g L⁻¹ de óxido-hidróxido de ferro. (eficiência calculada levando em conta a concentração final do experimento de controle).



Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

Teoricamente, se o mecanismo de adsorção fosse eletrostático, maiores índices de remoção de fósforo (esses na forma de fosfatos – PO_4^{3-}) seriam esperados em valores abaixo de pH 8,0 (PIE do óxido de ferro), situação onde o adsorvente apresenta carga positiva. Em valores de pH acima de 8,0, além da repulsão eletrostática, poderia haver a competição entre espécies de fosfatos (H_2PO_4 , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) e entre o íon hidroxila (OH^-), reduzindo a adsorção. Contudo, nenhum desses efeitos foi nitidamente observado. Assim, o provável mecanismo de adsorção deve-se a troca de íons hidroxila presentes na superfície do óxido de ferro (ou melhor dizendo um óxido-hidróxido de ferro) por íons PO_4^{3-} . Assim, a adsorção de íons fosfato ocorre em sua maioria pela substituição de grupos hidroxila e pela formação de complexos de esfera interna do óxido.

Esses resultados estão de acordo com o estudo realizado por Mallet et al. (2013), que observaram altas eficiências de remoção em valores próximos e acima do PIE de um óxido de ferro (PIE $8,0 \pm 0,2$). Estudo conduzido por Chitrakar, et al. (2006) também identificaram adsorção de fósforo em faixas de pH variáveis, o que permite uma interpretação similar. Tais constatações permitem interpretar que o processo de adsorção pode não estar relacionado apenas as forças eletrostáticas, mas também a

formação de complexos de esfera interna entre o fósforo e os grupos de superfície do adsorvente.

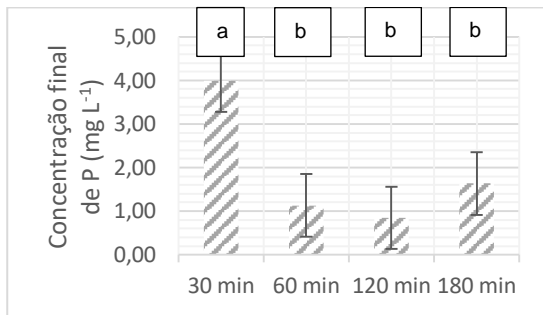
5.3.2. Efeito do tempo de adsorção

O tempo de reação é fundamental em processos de adsorção. No presente caso define os íons de fosfatos e o sólido sorvente entram em equilíbrio, além de descrever a cinética de adsorção. Assim, para investigar o efeito do tempo na adsorção de fosfatos, variou-se o tempo em 30, 60, 120, e 180 minutos utilizando. O conjunto de dados permitiu avaliar a eficiência de remoção nos pHs 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 e 9,0 a 25 °C (Figura 5.11) estatisticamente.

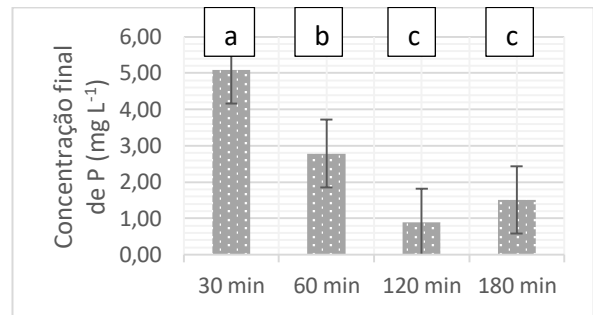
Pode-se observar que, em todos os valores de pH, exceto para pH7, não ocorreram diferenças significativas entre as médias de concentração final de fósforo nos tempos de 120 e 180 min. No caso do pH 7,0 (+/- 0;1), o tempo de adsorção de 30 min resultou em uma concentração final média de P de 4,0 mg L⁻¹. Em 60 min, a concentração residual média passou para 1,40 mg L⁻¹ e, em 120 min, para 0,63 mg L⁻¹ (95% de eficiência de remoção de P). Após 180 min, os valores residuais apresentaram-se um pouco mais altos, com uma média de 1,39 mg L⁻¹.

Figura 5.11 – Concentrações finais médias de fósforo para experimentos realizados em função do tempo com uma dosagem de óxido-hidróxido de ferro de 5 g L^{-1} de óxido de ferro em tempos variáveis (a) pH constante $4,0 \pm 0,1$; (b) pH $5,0 \pm 0,1$; (c) pH $6,0 \pm 0,1$; (d) pH $7,0 \pm 0,1$; (e) pH $8,0 \pm 0,1$; (f) pH $9,0 \pm 0,1$.

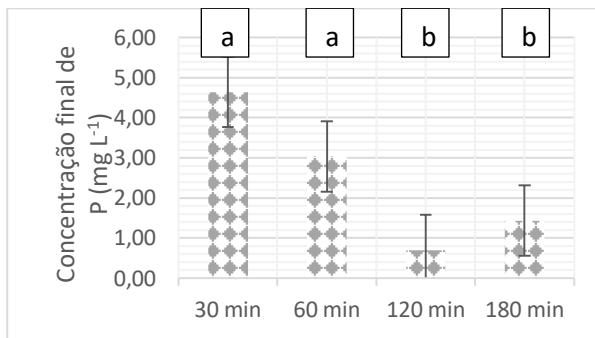
a)



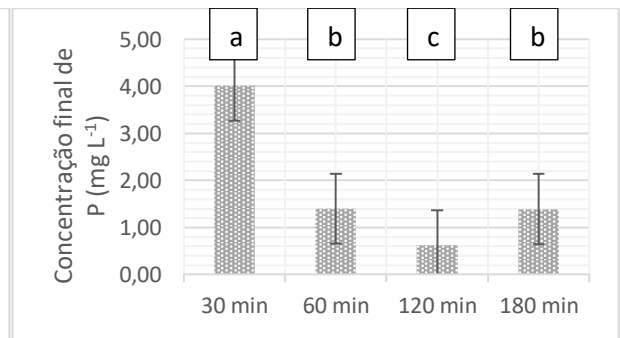
b)



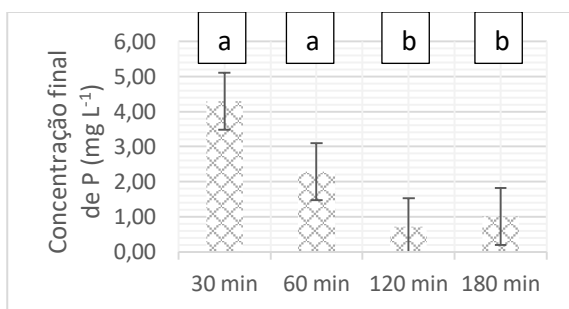
c)



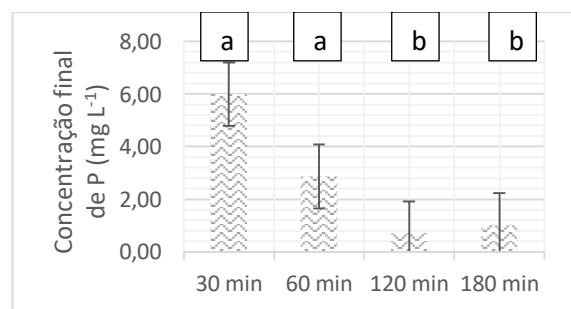
d)



e)



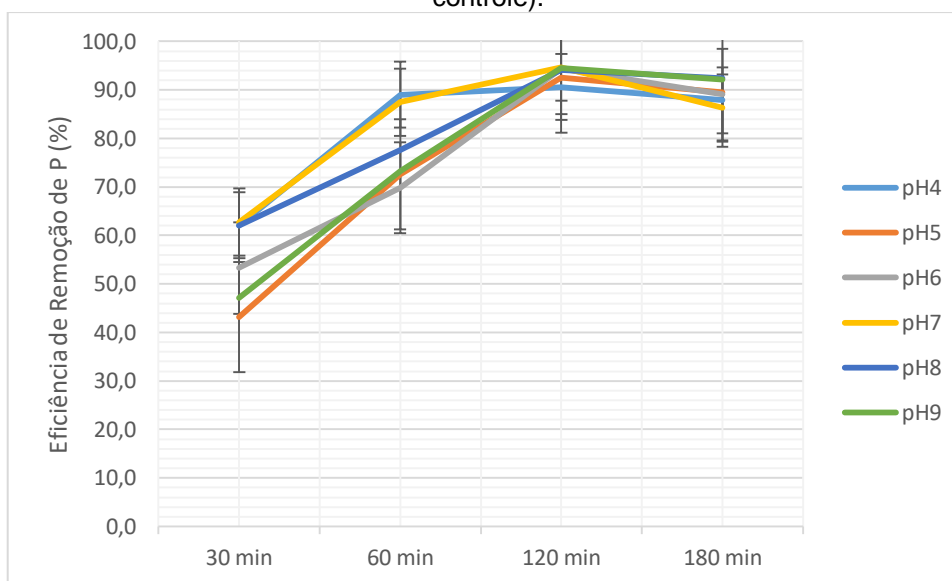
f)



Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

Na Figura 5.12 pode-se verificar o efeito do tempo no aumento da eficiência de remoção de fósforo pela ação da adsorção do óxido de ferro sintetizado. Nos tempos de 30 e 60 minutos o sistema não atingiu o equilíbrio da adsorção de fósforo, o qual é atingido apenas em 120 minutos.

Figura 5.12- Eficiência de remoção de fósforo versus tempos de adsorção de 30, 60, 120, e 180 minutos. Concentração inicial de 20 mg L^{-1} de fósforo na solução sintética e uma dosagem de 5 g L^{-1} de óxido de ferro (eficiência calculada levando em conta a concentração final do experimento de controle).



Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

5.3.3. Efeito da dosagem do adsorvente

Os estudos de adsorção em função da dosagem de adsorvente foram realizados nas dosagens de 5 g L^{-1} e de 10 g L^{-1} do óxido de ferro. Manteve-se como fixos a concentração inicial de P em 20 mg L^{-1} , o tempo de adsorção em 120 min e o pH em $7,0 \pm 0,1$. A aplicação de 10 g L^{-1} de óxido-hidróxido de ferro obteve uma eficiência de remoção de fosfato de 98%, e a aplicação de 5 g L^{-1} , uma eficiência de 94% (Tabela 5.7). A remoção de ânions em qualquer pH tende a aumentar com o aumento da concentração do adsorvente devido a disponibilidade de um maior número de sítios ativos para a adsorção na superfície do adsorvente (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Contudo, a capacidade adsortiva (em mg g^{-1}) foi superior na circunstância de 5 g L^{-1} de adsorvente, pois claramente houve uma maior ocupação dos sítios disponíveis para a adsorção.

Tabela 5.7 – Resultado comparativo entre experimentos com 10 g L⁻¹ e 5 g L⁻¹ de óxido-hidróxido de ferro. Concentração de inicial de 20 mg L⁻¹ de fósforo, tempo de adsorção de 120 minutos e pH 7 +/- 0,1.

Concentração do adsorvente	10 g L ⁻¹			5 g L ⁻¹		
Conc Final Réplicas (mg L ⁻¹)	0,19	0,16	0,17	1,87	1,03	1,39
Conc final Média (mg L ⁻¹)	0,17			0,61		
Acumulação (mg g ⁻¹)	1,08			2,08		
Eficiencia de Remoção (%)	98,43			94,48		

Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

5.3.5 Efeito da concentração inicial de adsorbato

A concentração inicial do adsorbato pode, juntamente com a temperatura, pH, força iônica, velocidade de agitação empregada, concentração e tamanho das partículas, entre outras variáveis, influenciar na velocidade da adsorção. Com maior concentração inicial do soluto, maior será a quantidade de moléculas disponíveis para serem adsorvidas, e o desenvolvimento de um gradiente de concentração que supera a resistência de transferência de massa (YANG et al., 2010). Com menores concentrações do soluto, existe proporcionalmente uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para ocorrer a adsorção (LEAL et al., 2012). Assim, um aumento da concentração do soluto pode acelerar a difusão dos mesmos da solução para a superfície do sólido.

No presente estudo avaliaram se as dosagens de 1 e 20 mg L⁻¹ de fósforo, mantendo-se fixas a dosagem do adsorvente em 5 g L⁻¹, tempo de adsorção em 120 min e o pH em 4,0 +/- 0,1, 7,0 +/- 0,1 e 9,0 +/- 0,1 (Tabela 5.7). A comparação entre os grupos indica que a uma concentração inicial de 1 mg L⁻¹, houve uma concentração final menor de fósforo e uma acumulação de soluto no adsorbato menor.

Tabela 5.8 - Resultado comparativo entre experimentos com concentrações iniciais de fósforo de 20 mg L⁻¹ e 1 mg L⁻¹. Experimentos conduzidos com 5 g L⁻¹ de óxido de ferro, 120 minutos de adsorção em pH 4,0, 7,0 e 9,0 +/- 0,1.

	Conc Inicial 20 mg L ⁻¹		
	pH4	pH7	pH9
Conc final Média (mg L ⁻¹)	0,84	0,63	0,70
Eficiência de Remoção (%)	90,61	94,70	94,46
Acumulação (mg g ⁻¹)	1,63	2,25	2,40
	Conc Inicial 1 mg L ⁻¹		
	pH4	pH7	pH9
Conc final Média (mg L ⁻¹)	0,22	0,22	0,41
Eficiência de Remoção (%)	69,33	70,19	78,27
Acumulação (mg g ⁻¹)	0,10	0,10	0,29

Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

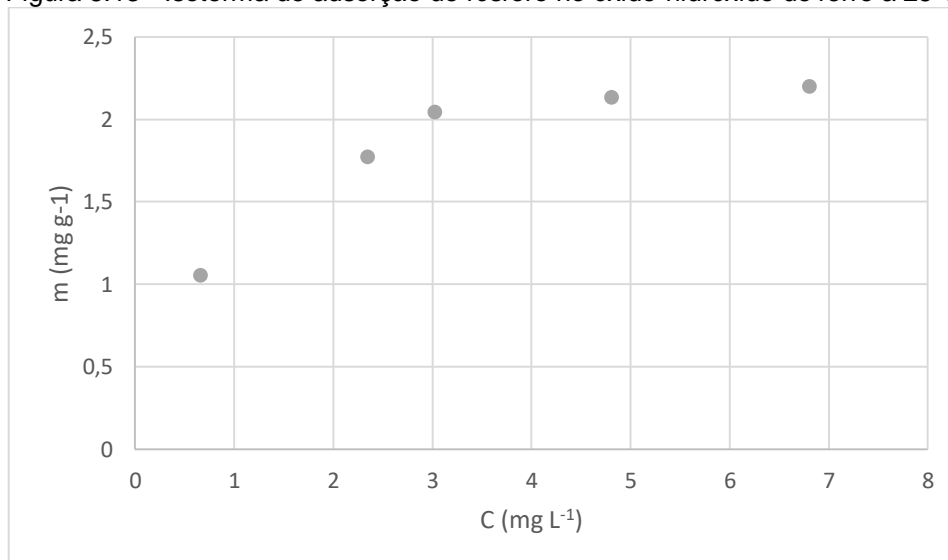
A capacidade de adsorção q (mg.g⁻¹) demonstra uma maior massa adsorvida por massa de adsorvente para a situação de concentração inicial de 20 mg L⁻¹, o que corrobora com a maior taxa de ocupação dos sítios de adsorção em tal circunstância, assunto esse que pode ser melhor desenvolvido a partir da construção de isothermas de adsorção.

5.3.3 Isotermas de adsorção

Os estudos do equilíbrio do processo de adsorção explicam a interação entre o adsorvente e os íons PO_4^{3-} . Assim, a interpretação de isotermas (Figura 5.13) podem ser fundamentais para entender, otimizar e operar os processos de adsorção.

Os dados deste estudo foram ajustados para os modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich, visto que são dois modelos usualmente empregados em estudos desta natureza. A condição escolhida para elaboração das isotermas foi em pH igual a 7, concentração inicial de fosfatos igual a 20 mg L^{-1} , e variação da concentração do adsorvente em (2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e $10,0 \text{ g L}^{-1}$). Os experimentos tiveram 120 minutos de duração.

Figura 5.13 - Isoterma de adsorção de fósforo no óxido-hidróxido de ferro a 25°C .

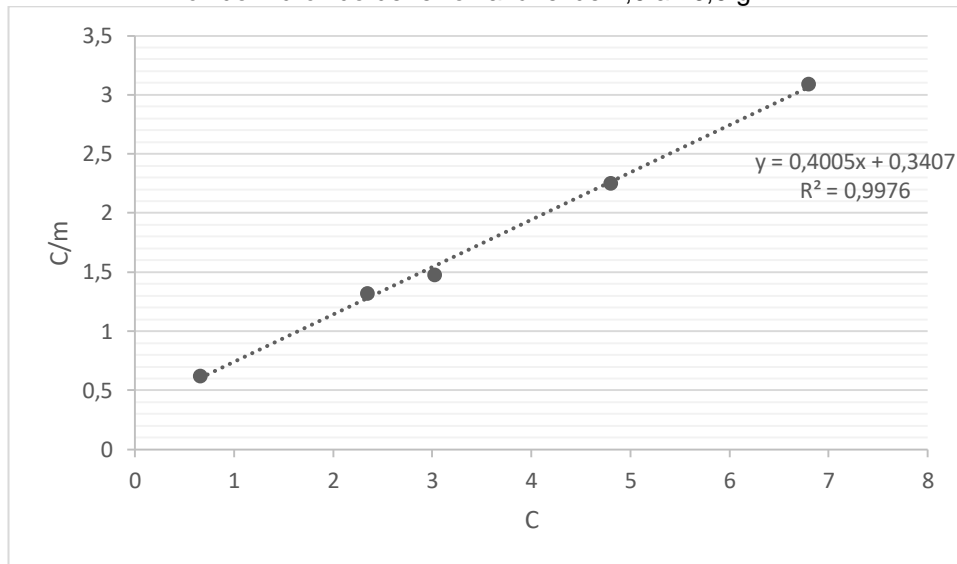


Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

O coeficiente de correlação para o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9976$) indica que o modelo descreve de forma adequada o equilíbrio da adsorção de PO_4^{3-} no óxido de ferro produzido. A isoterma proposta pelo modelo de Langmuir (Figura 5.14) indica que a adsorção ocorre em sítios específicos na superfície do adsorvente, com uma única energia de interação (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). O modelo proposto por Freundlich (Figura 5.15) apresentou um coeficiente de correlação da ordem de ($R^2 = 0,9356$), o que se mostra menos preciso na descrição do fenômeno de adsorção estudado. A

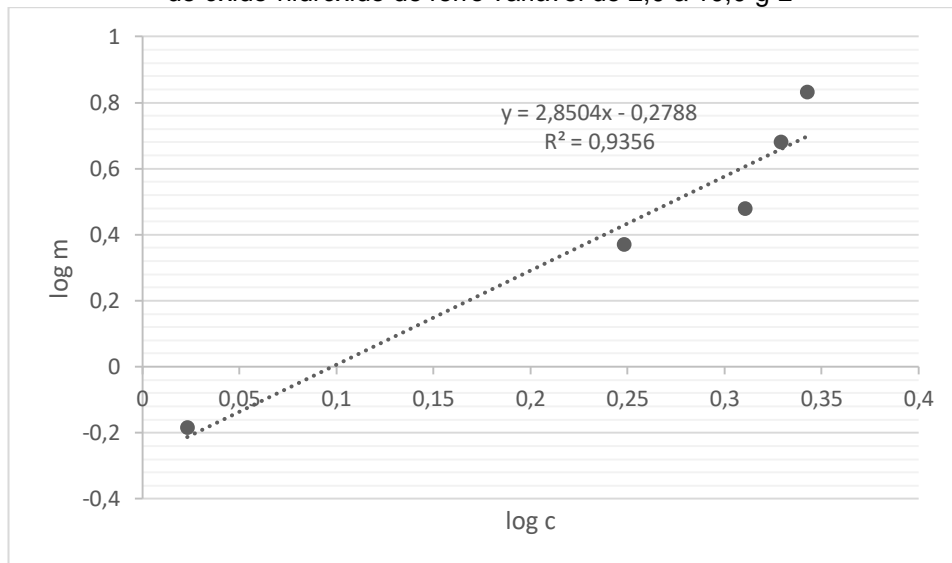
Tabela 5.9 lista os valores das constantes por ambos os modelos. Cabe ressaltar o valor máximo teórico de adsorção q_m estabelecido pelo modelo de Langmuir, de 2,49 mg de P por grama do óxido-hidróxido de ferro.

Figura 5.14. Ajuste para a isoterma do modelo proposto por Langmuir em $T= 25\pm 1$ °C, pH 7,0 +/- 0,1, 120 minutos de adsorção, concentração inicial de fósforo de 20 mg L⁻¹ e concentração de óxido-hidróxido de ferro variável de 2,0 a 10,0 g L⁻¹



Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

Figura 5.15 - Ajuste para a isoterma do modelo proposto por Freundlich em $T= 25\pm 1$ °C, pH 7,0 +/- 0,1, 120 minutos de adsorção, concentração inicial de fósforo de 20 mg L⁻¹ e concentração de óxido-hidróxido de ferro variável de 2,0 a 10,0 g L⁻¹



Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

Tabela 5.9 – Constantes do modelo de Langmuir e Freundlich para a adsorção de fosfatos em T= 25±1 °C, pH 7, 120 minutos, 20 mg L⁻¹ de fósforo inicial e concentração de óxido-hidróxido de ferro variável de 2,0 a 10,0 g L⁻¹

	Langmuir			Freundlich		
	qm (mg g ⁻¹)	KL (L mg ⁻¹)	R ²	qm (mg g ⁻¹)	KL (L mg ⁻¹)	R ²
pH 7	2,49	0,95	0,997	0,35	0,40	0,9356

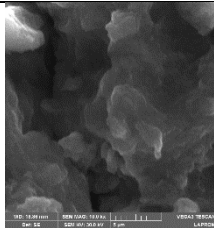
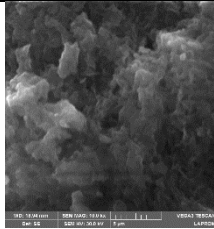
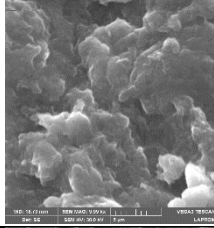
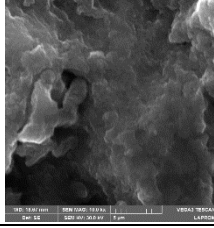
Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

5.3.6 Adsorção em ciclos subsequentes

Essa etapa do trabalho teve por intuito avaliar a eficiência de adsorção de fósforo pelo material adsorvente caso este fosse recuperado e retornado ao processo sem quaisquer tratamentos ao adsorvente. A Tabela 5.9 resume os resultados alcançados, e expressa as médias de concentração da solução sintética tratada com o óxido-hidróxido de ferro e a eficiência desse processo. Além disso, também apresenta a acumulação teórica em cada ciclo, e a sua acumulação ao longo dos ciclos, por fim, dispõe das respectivas imagens obtidas por MEV para cada ciclo de adsorção, nas quais foram feitas as análises semi-quantitativas de fósforo no adsorvente,

A eficiência de remoção de fósforo se manteve similar nas duas primeiras análises de adsorção (96,62% e 91,33%). Já na terceira rodada, a eficiência de remoção de fósforo decaiu para 54,61% e, na quarta, esse valor foi para 35,13%. Além disso, é possível observar o crescimento da porcentagem de Fósforo identificado pela análise semi quantitativa por EDS. Assim, verifica-se uma potencialidade de reaplicação do óxido-hidróxido de ferro, sem necessidade de regeneração ou quaisquer outros procedimentos, pelo menos por algumas vezes. Ainda, a capacidade adsortiva foi diminuindo a medida da passagem dos ciclos, o que indica a ocupação dos sítios disponíveis para a adsorção, resultados similares foram encontrados por Lalley et al. (2016).

Tabela 5.10 – Resultados dos experimentos dos ciclos subsequentes de adsorção de fósforo na condição de 20 mg L⁻¹ iniciais de fósforo em solução sintética, 5 g L⁻¹ de óxido-hidróxido de ferro durante 120 minutos e pH 7,0 +/- 0,1.

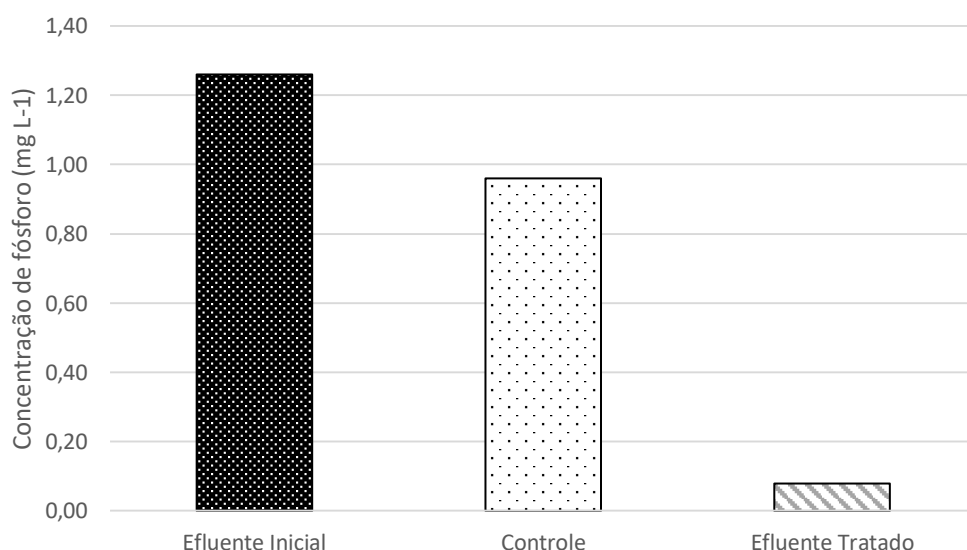
Ciclos de Adsorção	Médias da Concentração Final de P (mg L ⁻¹)	Eficiência de remoção de P (%)	Acumulação teórica para cada ciclo (mg P g ⁻¹)	Acumulação teórica acumulada (mg P g ⁻¹)	P identificada pelo MEV no óxido-hidróxido de ferro (%)	Imagem de MEV
Primeiro Ciclo	0,35	96,62	2	2,0	0,27	
Segundo Ciclo	0,9	91,33	1,2	3,2	0,85	
Terceiro Ciclo	4,69	54,61	1,1	4,3	1,14	
Quarto Ciclo	6,71	35,13	0,73	5,03	1,01	

Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

5.3.7 Adsorção em efluente doméstico

O efluente coletado da estação experimental de tratamento da UFRGS teve como concentração inicial um valor médio de $1,26 \text{ mg L}^{-1}$ de fósforo. Os experimentos de adsorção revelaram uma eficiência de 91,7% de remoção, com base no tratamento controle que apresentou $0,96 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 7. A concentração média final dos tratamentos entre as triplicatas foi de $0,08 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 5.16). A elevada eficiência demonstrada pode indicar que a presença de outras substâncias no efluente não afetou a ação do óxido-hidróxido de ferro na adsorção de fósforo.

Figura 5.16 – Resultado da análise de adsorção de fósforo em efluente doméstico realizado durante 120 minutos com 5 g L^{-1} de óxido-hidróxido de ferro



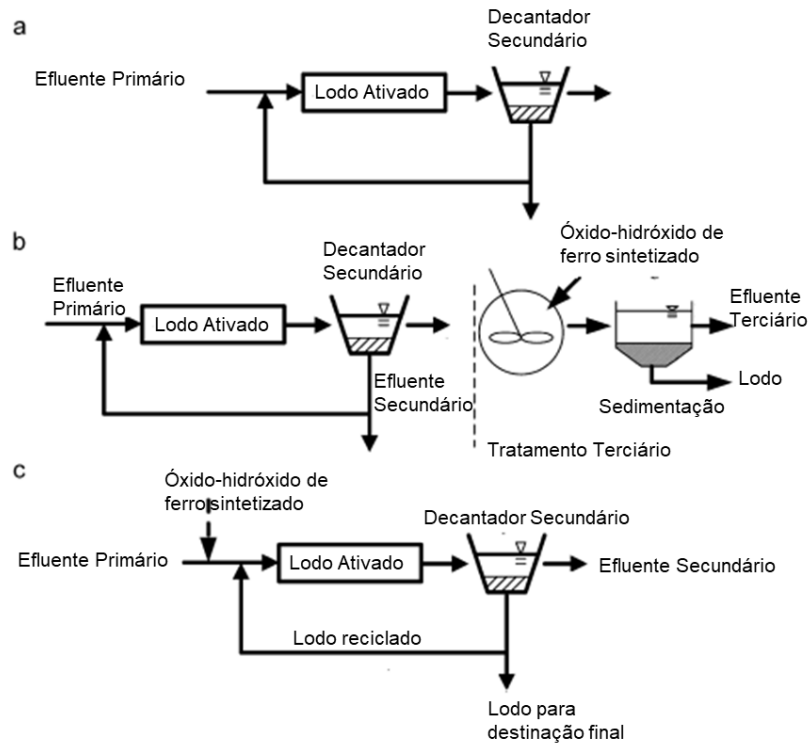
Fonte: Elaborado pela Autora (2020)

5.4 Potencial Aplicação em Tratamento de Efluentes

No contexto de que resíduos industriais têm sido investigados como potenciais matérias primas para a produção de adsorventes (ANJOS et al., 2007; SIBRELL et al., 2009; ANDERSON et al., 2012; MONSALVE-BERNAL, 2012), uma área de estudo para aplicação do óxido-hidróxido de ferro sintetizado é o tratamento de efluentes acoplado ao tradicional método de lodo ativado. Essa modalidade é corriqueiramente identificada em ETEs no Brasil por aliar bom desempenho e custo operacional adequados. Na visão da potencialidade de emprego do óxido-hidróxido de ferro, visualiza-se a sua inserção no tanque de aeração ou reator biológico a fim de acelerar a remoção de fósforo do efluente (Figura 5.17). O óxido-hidróxido de ferro tende a seguir para o tanque de decantação onde irá sedimentar junto da massa biológica a fim de obter a clarificação do efluente. Em vistas ao procedimento operacional regular dos lodos ativados, a recirculação do lodo para o reator biológico se faz providencial em vistas do potencial de reutilização que o óxido-hidróxido de ferro sintetizado neste estudo apresenta. Um aspecto que ainda pode ser investigado é o fato do óxido-hidróxido de ferro acelerar a taxa de sedimentação do lodo e promover a produção de um lodo mais compacto (DOMINGOS, 2018) Nesse sentido, o emprego do óxido-hidróxido de ferro em estações de tratamento de efluentes que originalmente possuem como tratamento majoritário o lodo ativado, os quais não empregam coagulantes a base de ferro e/ou alumínio, pode favorecer a remoção de fósforo em decorrência da afinidade química na adsorção demonstrada nesse estudo.

Adsorventes de rejeitos industriais podem oferecer significativas vantagens sobre os atualmente disponíveis comercialmente carvões ativados, além de contribuírem para minimização de resíduos (AHMARUZZAMAN et al., 2011). No entanto, ressalta-se a necessidade de avaliação de segurança hídrica no que diz respeito a composição elementar do óxido-hidróxido o qual abrange a quantificação de arsênio por exemplo. Ainda, atenta-se que questões de qualidade do efluente podem alterar a eficiência de remoção do fósforo, como a presença de sulfatos e nitratos (RIETRA et al., 1999).

Figura 5.17 – (a) tratamento via lodo ativado convencional (b) adição de óxido-hidróxido de ferro sintetizado a partir do concentrado de lixiviado de pirita adicionado em um sistema típico de crescimento suspenso como um tratamento terciário e (c) integração do tratamento via adsorção através da aplicação óxido-hidróxido de ferro no tratamento secundário de lodos ativados



Fonte: Wei et al. 2008

6 CONCLUSÕES

As principais conclusões do presente trabalho foram:

- O estudo teve como fonte de partida um concentrado de um lixiviado de pirita o qual apresentou um total de $80,8 \text{ g L}^{-1}$ de ferro e pH inicial igual 0,98. Apesar da presença predominante de ferro, a análise elementar também indicou concentrações expressivas de Al, As, Zn, Mn, Mg, Ca, K e Na. A presença dos elementos Cu, Cr, Ni, Cd, Pb, V, Ba e Mo também foi detectada, porém em concentrações mais baixas.
- O método de síntese do óxido-hidróxido de ferro alia o já tradicional método de neutralização da DAM, com a obtenção de um adsorvente com capacidade comprovada de sequestrar de fósforo. O licor do processo de lixiviação da pirita foi submetido ao ajuste de pH a 10,5, através da adição de hidróxido de sódio. Em tal configuração, o sistema foi mantido neste pH durante 24 horas em agitação constante. Posteriormente, o lodo obtido foi lavado, filtrado e seco. O efluente gerado no processo de filtração teve concentrações de diversos metais abatidas como zinco, níquel, chumbo e cádmio os quais se enquadraram nos limites preconizados pela Resolução Conama n. 430 do ano de 2011 para lançamento de efluentes. Valores de manganês, cobre, alumínio, cobalto, bário e arsênio também apresentaram significativa remoção.
- No processo de síntese foi obtido um óxido-hidróxido de ferro amorfo com área superficial igual a $77,6 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho médio de partícula $18,28 \mu\text{m}$, e ponto isoelétrico igual a 8,0, com cerca de 48% de ferro em análise semi-quantitativa.
- O óxido-hidróxido de ferro sintetizado foi empregado na adsorção de fósforo. A adsorção foi efetiva em ampla faixa de pH e o tempo de agitação para atingir o equilíbrio foi de 120 minutos. Estudos de adsorção em soluções sintéticas com concentrações iniciais de fósforo de 20 mg L^{-1} e de 1 mg L^{-1} de fósforo com 5 g L^{-1} de adsorventes indicaram eficiências de remoção da ordem de 90% a 70%, respectivamente. Quanto ao efeito da dosagem do adsorvente, para uma concentração de 20 mg L^{-1} , as eficiências de remoção de fósforo foram similares, com 98% para a condição de 10 g L^{-1} e 95% para 5 g L^{-1} .

- O processo de adsorção de fósforo no óxido-hidróxido de ferro a 25°C se ajustou ao modelo de Langmuir ($R^2 = 0,997$). A adsorção ocorre em sítios específicos com as seguintes constantes do modelo: $q_m - 2,49 \text{ mg kg}^{-1}$ e $KL - 0,95 \text{ L mg}^{-1}$. A adsorção de fósforo ocorre através da formação de complexos de superfície interna, na qual as espécies adsorvidas migram para os poros do adsorvente em vez de permanecer na superfície externa. Esse mecanismo apresenta ligações covalentes e de troca iônicas como ligações preponderantes
- O óxido-hidróxido de ferro pode ser aplicado em uma sequência de ciclos após procedimento de separação e secagem sem um processo de eluição do fósforo. O desempenho foi superior a 90% nos dois primeiros ciclos de adsorção. No terceiro ciclo a eficiência foi de 54% de remoção e no quarto esse valor decaiu para 35%.
- A aplicação do material no efluente proveniente de uma estação de tratamento de esgoto em Porto Alegre após tratamento em reator UASB, comprovou a eficácia do óxido-hidróxido de ferro, com eficiência de 91,7% de remoção de fósforo, partindo de uma concentração inicial igual a $1,26 \text{ mg L}^{-1}$ para uma concentração final média igual a $0,08 \text{ mg L}^{-1}$.
- O investimento em pesquisas na síntese de produtos a partir de resíduos pode ser atraente. O estudo pode contribuir para a ampliação da sustentabilidade do setor de mineração de carvão, quando demonstra a possibilidade de conversão de um poluente ambiental, isto é, o lixiviado de um concentrado de drenagem ácida de minas, em um óxido-hidróxido de ferro, o qual apresenta empregabilidade na adsorção de fósforo, elemento de grande preocupação a ser removido nas estações de tratamento de esgoto devido a ocorrência da eutrofização de corpos hídricos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados deste trabalho, sugerem-se os seguintes estudos futuros:

- Aplicação do óxido-hidróxido de ferro pós adsorção de fósforo como uma fonte de ferro e fósforo para solos.
- Estudos de eluição de fósforo do óxido-hidróxido de ferro para recuperação do fósforo e regeneração do adsorvente.
- Avaliação da qualidade do efluente tratado em termos dos constituintes do adsorvente
- Testar diferentes alcalinizantes (NH_4OH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$) para síntese de óxidos de ferro no contexto de adsorção de fósforo.
- Aplicar o adsorvente em plantas de tratamento esgoto, por exemplo em sistema de lodos ativados, avaliando o seu desempenho na remoção de fósforo e no aumento da velocidade de sedimentação dos sólidos suspensos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGYEI, N. M.; STRYDOM, C. A.; POTGIETER, J. H. An investigation of phosphate ion adsorption from aqueous solution by fly ash and slag. **Cement and concrete research**, v. 30, n. 5, p. 823-826, 2000.
- AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in colloid and interface science**, v. 166, n. 1-2, p. 36-59, 2011.
- AJMAL, Zeeshan et al. Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: adsorption, desorption and regeneration characteristics. **Journal of colloid and interface science**, v. 528, p. 145-155, 2018.
- ANCHIETA, Chayene Gonçalves et al. SÍNTESE DE FERRITA DE ZINCO (ZnFe₂O₄) POR DIFERENTES ROTAS E SEU USO NA REAÇÃO HETEROGÊNEA DE FOTO-FENTON. 2015.
- ANJOS, D. A.; PERUCH, M. G. B.; CASARIL, L.; MADEIRA, V. S.; JOSÉ, H.. Synthesis, characterization and adsorption Properties of Iron Oxide Nanoparticles obtained from Acid Mine Drainage. *NanoSMatConference*, v. 1, p. 01-08, 2007.
- ARIAS, Carlos A.; DEL BUBBA, Massimo; BRIX, Hans. Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds. **Water research**, v. 35, n. 5, p. 1159-1168, 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT. Água-determinação de fosforo. 1992.
- ASTM D 2854-09, 2009. Standard test method for apparent density of activated carbon. ASTM Stand. 96, 1–3.
- BALLARD, R.; FISKELL, John GA. Phosphorus retention in coastal plain forest soils: I. Relationship to soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, v. 38, n. 2, p. 250-255, 1974.
- BANDARA, J.; MIELZCARSKI, J.; KIWI, J. Molecular mechanism of surface recognition during the adsorption/degradation of organic compounds on iron oxides. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier, 2000. p. 2177-2182.
- BARTHÉLÉMY, K. et al. Carbonated ferric green rust as a new material for efficient phosphate removal. **Journal of colloid and interface science**, v. 384, n. 1, p. 121-127, 2012.
- BARTRAM, Jamie; CHORUS, Ingrid. **Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management**. CRC Press, 1999.
- BRATBY, John. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. IWA publishing, 2016.
- BLANEY, Lee M.; CINAR, Suna; SENGUPTA, Arup K. Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. **Water research**, v. 41, n. 7, p. 1603-1613, 2007.
- BOELEE, N. C. et al. Nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater effluent using microalgal biofilms. **Water research**, v. 45, n. 18, p. 5925-5933, 2011.
- BORNE, Karine E. Floating treatment wetland influences on the fate and removal performance of phosphorus in stormwater retention ponds. **Ecological engineering**, v. 69, p. 76-82, 2014.
- BOYER, Treavor H. et al. Comparison of low-cost and engineered materials for phosphorus removal from organic-rich surface water. **Water research**, v. 45, n. 16, p. 4803-4814, 2011.
- BRASIL, MMA. Resolução CONAMA nº 357 de 2005. **Diário Oficial da União (da) República Federativa do Brasil**, 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430/2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **DOU**, n. 92, 2011.

BROOKINS, Douglas G. **Eh-pH diagrams for geochemistry**. Springer Science & Business Media, 2012.

BUNCE, Joshua T. et al. A review of phosphorus removal technologies and their applicability to small-scale domestic wastewater treatment systems. **Frontiers in Environmental Science**, v. 6, p. 8, 2018.

CAMENAR, E. L. et al. Síntese e caracterização de hidróxidos e óxidos mistos Fe (III): Al com potencial aplicação como pigmentos obtidos a partir da mistura dos géis de goethita e boehmita. **Cerâmica**, v. 64, n. 371, p. 331-340, 2018.

CHEN, Baoliang; CHEN, Zaiming; LV, Shaofang. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. **Bioresource technology**, v. 102, n. 2, p. 716-723, 2011.

CHILDERS, Daniel L. et al. Sustainability challenges of phosphorus and food: solutions from closing the human phosphorus cycle. **Bioscience**, v. 61, n. 2, p. 117-124, 2011.

CHITRAKAR, Ramesh et al. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. **Journal of colloid and interface science**, v. 298, n. 2, p. 602-608, 2006.

CHITRAKAR, Ramesh et al. Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide. **Journal of colloid and interface science**, v. 297, n. 2, p. 426-433, 2006.

CHUBAR, N. I. et al. Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 255, n. 1-3, p. 55-63, 2005.

CORNELL, Rochelle M.; SCHWERTMANN, Udo. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. John Wiley & Sons, 2003.

CUI, Mingcan et al. Removal of dissolved Zn (II) using coal mine drainage sludge: Implications for acidic wastewater treatment. **Journal of environmental management**, v. 116, p. 107-112, 2013.

CURIA, Ana Cristina et al. Application of pilot-scale-constructed wetland as tertiary treatment system of wastewater for phosphorus and nitrogen removal. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 218, n. 1-4, p. 131-143, 2011.

DAOU, T. J. et al. Phosphate adsorption properties of magnetite-based nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 18, p. 4494-4505, 2007.

DEVI, Parmila; SAROHA, Anil K. Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 578, p. 16-33, 2017.

DICK, Deborah Pinheiro. **Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B latossólicos**. UFRGS, 1986.

DODDS, Walter K.; SMITH, Val H. Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams. **Inland Waters**, v. 6, n. 2, p. 155-164, 2016.

DOYLE, J. D. et al. Struvite formation and the fouling propensity of different materials. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 3971-3978, 2002.

DRIZO, Aleksandra et al. Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite. **Water research**, v. 40, n. 8, p. 1547-1554, 2006.

ELLIOTT, Herschel Adams et al. Influence of water treatment residuals on phosphorus solubility and leaching. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, n. 4, p. 1362-1369, 2002.

- ESSINGTON, Michael E. **Soil and water chemistry: an integrative approach**. CRC press, 2015.
- ESTEVEES, F. Fundamentos da liminologia. rio de Janeiro: Interciência. 1998.
- EVANGELOU, V. P^{††}; ZHANG, Y. L. A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 25, n. 2, p. 141-199, 1995.
- FERIS, Liliana Amaral. Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD. 2001.
- FILIPPELLI, Gabriel M. The global phosphorus cycle. **Reviews in mineralogy and geochemistry**, v. 48, n. 1, p. 391-425, 2002.
- FLORES, Rubia Gomes et al. Catalisadores e adsorventes produzidos a partir da drenagem ácida de mina de carvão e aplicação ao tratamento de efluentes líquidos. 2012.
- FRAGA, Anderson de Oliveira et al. Caracterização e processamento de carepas de decapagem mecânica de aços carbono para aproveitamento como pigmentos em tintas. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 11, n. 3, p. 210-215, 2014.
- GARBRECHT, Jürgen; SHARPLEY, Andrew N. Sediment-phosphorus relationships in watersheds. In: **Workshop Sediment Quality (Proceedings of the 5th International Symposium on River Sedimentation, Karlsruhe 1992)**, UNESCO, Parijs. 1993. p. 54-63.
- GENZ, Arne; KORNMÜLLER, Anja; JEKEL, Martin. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide. **Water research**, v. 38, n. 16, p. 3523-3530, 2004.
- GUAN, Xiao-hong; CHEN, Guang-hao; SHANG, Chii. Adsorption behavior of condensed phosphate on aluminum hydroxide. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 3, p. 312-318, 2007.
- GUSTAFSSON, Jon Petter et al. Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment. **Water research**, v. 42, n. 1-2, p. 189-197, 2008.
- HERNÁNDEZ, J.; MEURER, E. J. Adsorção de fósforo e sua relação com formas de ferro em dez solos do Uruguai. **Revista brasileira de ciência do solo**, v. 22, n. 2, p. 223-230, 1998.
- IAWQ (1995). Activated sludge model No.2. IAWQ Scientific and Technical Reports.
- JARVIE, Helen P. et al. Quantifying phosphorus retention and release in rivers and watersheds using extended end-member mixing analysis (E-EMMA). **Journal of environmental quality**, v. 40, n. 2, p. 492-504, 2011.
- JAYAWEERA, M. W.; KASTURIARACHCHI, J. C. Removal of nitrogen and phosphorus from industrial wastewaters by phytoremediation using water hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms). **Water Science and Technology**, v. 50, n. 6, p. 217-225, 2004.
- JENNE, Everett A. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides.
- JEPPESEN, Erik et al. Lake responses to reduced nutrient loading—an analysis of contemporary long-term data from 35 case studies. **Freshwater Biology**, v. 50, n. 10, p. 1747-1771, 2005.
- KEFENI, Kebede K.; MSAGATI, Titus M.; MAMBA, Bhekhe B. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles and study their removal capacity of metals from acid mine drainage. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 222-231, 2015.
- KHELIFI, Olfa et al. Nutrients adsorption from seawater by new porous carrier made from zeolitized fly ash and slag. **Marine pollution bulletin**, v. 45, n. 1-12, p. 311-315, 2002.

LALLEY, Jacob et al. Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: kinetics, equilibrium, and column tests. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1386-1396, 2016.

LARENTIS, Dante et al. Modelo de qualidade de água para planejamento em grandes bacias. **XV Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, 2003.

LEAL, P. V. B. et al. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. *Journal of Biotechnology and Biodiversity*, v. 3, n. 4, p. 166-171, 2012.

LI, Heng et al. Removal of phosphate from polluted water by lanthanum doped vesuvianite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 326-330, 2009.

LOGANATHAN, Paripurnanda et al. Removal and recovery of phosphate from water using sorption. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 847-907, 2014.

LONG, Fei et al. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe–Zr binary oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 448-455, 2011.

LONG, Fei et al. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe–Zr binary oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 448-455, 2011.

LOPES, Fabrício Abella. Produção hidrometalúrgica de óxidos magnéticos a partir de concentrado de pirita proveniente de rejeitos da mineração de carvão. 2017.

LU, Jianbo et al. Phosphate removal from aqueous solutions by a nano-structured Fe–Ti bimetal oxide sorbent. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 93, p. 652-661, 2015.

MAKRIS, Konstantinos C. et al. Physicochemical properties related to long-term phosphorus retention by drinking-water treatment residuals. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 11, p. 4280-4289, 2005.

MALLET, M. et al. Investigation of phosphate adsorption onto ferrihydrite by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of colloid and interface science**, v. 407, p. 95-101, 2013.

METCALF & EDDY (1991). *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. Metcalf & Eddy, Inc. 3. Ed. 1334 p.

METCALF & EDDY (2003). *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. Metcalf & Eddy, Inc. 4. Ed. 1819 p.

MEURER, Egon José et al. Fundamentos de química do solo. **Porto Alegre: Evangraf**, v. 6, 2017

MOLLAH, Mohammad Y.A. et al., Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 114, n. 1-3, p. 199-210, Oct. 2004

MOLLAH, Mohammad Y.A. et al., Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 114, n. 1-3, p. 199-210, Oct. 2004

MONSALVE-BERNAL, Paola Andrea et al. Obtenção, caracterização e aplicação de óxidos de ferro como adsorventes para a remoção de contaminantes dissolvidos em água. 2011.

MURPHY, JAMES; RILEY, John P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica chimica acta**, v. 27, p. 31-36, 1962.

NBR, N. M. 52: Agregado miúdo-Determinação da massa específica e massa específica aparente. **Referências. Rio de Janeiro**, 2009.

NETO, R. R. et al. Utilização do Lodo de uma Estação de Tratamento de Drenagens Ácida de Minas em Materiais Cerâmicos. **XXI ENTMME–Natal-RN**, 2005.

ODUM, Eugene Pleasants. **Ecology and our endangered life-support systems**. Sinauer Associates, 1989.

PENN, Chad J. et al. Removing dissolved phosphorus from drainage ditch water with phosphorus sorbing materials. **Journal of Soil and Water Conservation**, v. 62, n. 4, p. 269-276, 2007.

PETERS, S. R. et al. Adsorção de azul de metileno em partículas de endocarpos de butiás. in Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, pp.1282-1290.

POWELL, Nicola et al. Factors influencing luxury uptake of phosphorus by microalgae in waste stabilization ponds. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 16, p. 5958-5962, 2008.

QUANTACHROME. **An Introduction to BET Theory**.2000

REDDY, K. Ramesh; DELAUNE, R.; CRAFT, C. B. Nutrients in wetlands: Implications to water quality under changing climatic conditions. **Final Report submitted to US Environmental Protection Agency**, 2010.

REN, Zongmin; SHAO, Lina; ZHANG, Gaosheng. Adsorption of phosphate from aqueous solution using an iron–zirconium binary oxide sorbent. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 7, p. 4221-4231, 2012.

RIETRA, René PJJ; HIEMSTRA, Tjisse; VAN RIEMSDIJK, Willem H. Sulfate adsorption on goethite. **Journal of colloid and interface science**, v. 218, n. 2, p. 511-521, 1999.

RIO GRANDE DO SUL. Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA. Resolução nº 355 de 13 de julho de 2017. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Diário Oficial do Estado, Rio Grande do Sul, 19 jul. Disponível em: . Acesso em: 15 jan. 2020.

SCHWERTMANN, Udo; CORNELL, Rochelle M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. John Wiley & Sons, 2008.

SCHWERTMANN, Ugo. Solubility and dissolution of iron oxides. **Plant and soil**, v. 130, n. 1-2, p. 1-25, 1991.

SKOUSEN, J., ZIEMKIEWICZ, P.F., McDONALD, L.M. Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. **The Extractive Industries and Society**, v. 6, p. 241-249, 2019.

SEIDA, Yoshimi; NAKANO, Yoshio. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. **Water Research**, v. 36, n. 5, p. 1306-1312, 2002.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of colloid and interface science**, v. 279, n. 2, p. 307-313, 2004.

SIBRELL, Philip L. **Method of removing phosphorus from wastewater**. U.S. Patent n. 7,294,275, 13 nov. 2007.

SIBRELL, Philip L. et al. Removal of phosphorus from agricultural wastewaters using adsorption media prepared from acid mine drainage sludge. **Water research**, v. 43, n. 8, p. 2240-2250, 2009.

SILVA, Rodrigo de Almeida. Recuperação hidrometalúrgica de metais da drenagem ácida de minas por precipitação seletiva. 2010.

SIMATE, Geoffrey S.; NDLOVU, Sehliselo. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1785-1803, 2014.

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.

SMITH, Val H.; SCHINDLER, David W. Eutrophication science: where do we go from here?. **Trends in ecology & evolution**, v. 24, n. 4, p. 201-207, 2009.

SPARKS, Donald L. **Environmental soil chemistry**. Elsevier, 2003.

SPOSITO, Garrison. **The chemistry of soils**. Oxford university press, 2008.

STRAŠKRABA, M.; TUNDISI, J. G. Reservatórios como ecossistemas. **Diretrizes para o gerenciamento de lagos. São Carlos: Rima**, p. 41-106, 2000.

STUMM, Werner et al. **Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems**. John Wiley & Son Inc., 1992.

SYERS, J. K. et al. Phosphate sorption parameters of representative soils from Rio Grande do Sul, Brazil. **Soil Science**, v. 112, n. 4, p. 267-275, 1971.

TANADA, Seiki et al. Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide. **Journal of colloid and interface science**, v. 257, n. 1, p. 135-140, 2003.

TIAN, Senlin et al. Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1-3, p. 141-148, 2009.

TU, Yao-Jen et al. Application of magnetic nano-particles for phosphorus removal/recovery in aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 46, p. 148-154, 2015.

TU, Yao-Jen; YOU, Chen-Feng. Phosphorus adsorption onto green synthesized nano-bimetal ferrites: equilibrium, kinetic and thermodynamic investigation. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 285-292, 2014.

TUNDISI, José Galizia. Recursos hídricos no futuro: problemas e soluções. **Estudos avançados**, v. 22, n. 63, p. 7-16, 2008.

U. Schwertmann, Solubility and dissolution of iron oxides, *Plant Soil* 130

UCHIYAMA, Hiroyuki et al. Acid mine drainage treatment through a two-step neutralization ferrite-formation process in northern Japan: Physical and chemical characterization of the sludge. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 14, p. 1309-1314, 2007.

VILLALOBOS, Mario; LECKIE, James O. Surface complexation modeling and FTIR study of carbonate adsorption to goethite. **Journal of colloid and interface science**, v. 235, n. 1, p. 15-32, 2001.

VOGEL, Arthur I. Química analítica quantitativa. 5 edição. **Rio de Janeiro. Editora Livros Técnicos e**, 1981.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. v. 1, Belo Horizonte: Ed. 2017.

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

VYMAZAL, Jan. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. **Science of the total environment**, v. 380, n. 1-3, p. 48-65, 2007.

WANG, Shan-Li et al. Phosphate removal from water using lithium intercalated gibbsite. **Journal of hazardous materials**, v. 147, n. 1-2, p. 205-212, 2007.

WEI, Xinchao; VIADERO JR, Roger C.; BHOJAPPA, Shilpa. Phosphorus removal by acid mine drainage sludge from secondary effluents of municipal wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 42, n. 13, p. 3275-3284, 2008.

YANG, Xiao-e et al. Mechanisms and assessment of water eutrophication. **Journal of Zhejiang University Science B**, v. 9, n. 3, p. 197-209, 2008.

YANG, Chunping et al. Biosorption of zinc (II) from aqueous solution by dried activated sludge. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 5, p. 675-680, 2010.

ZENG, Le; LI, Xiaomei; LIU, Jindun. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. **Water research**, v. 38, n. 5, p. 1318-1326, 2004.

ZHANG, Gaosheng et al. Removal of phosphate from water by a Fe–Mn binary oxide adsorbent. **Journal of colloid and interface science**, v. 335, n. 2, p. 168-174, 2009.

ZHANG, Jianda et al. Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum (III) doped mesoporous silicates material. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 4, p. 507-511, 2010.