

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MINAS, METALÚRGICA E MATERIAIS

IVONE VANESSA JURADO DAVILA

Adsorção de Fosfato com Dolomita Natural, Modificada por Tratamentos
Térmico e Ultrassônico e Hidrotalcita Sintetizada

Tese de doutorado

Porto Alegre 2022

IVONE VANESSA JURADO DAVILA

Adsorção de Fosfato com Dolomita Natural, Modificada por Tratamentos
Térmico e Ultrassônico e Hidrotalcita Sintetizada

Trabalho apresentado como requisito para obtenção do título
de Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais
Área de concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e
Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider
Co-Orientadora: Profa. Dra. Liliana Amaral Féris

Porto Alegre 2022

CIP - Catalogação na Publicação

Jurado Davila, Ivone Vanessa

Adsorção de Fosfato com Dolomita Natural, Modificada por Tratamentos Térmico e Ultrassônico e Hidrotalcita Sintetizada / Ivone Vanessa Jurado Davila. -- 2022.125 f.

Orientador: Ivo André Homrich Schneider.

Coorientadora: Liliana Féris.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do RioGrande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. Adsorção. 2. Fosfato. 3. Poluentes. 4. Água. 5. Dolomita. I. Homrich Schneider, Ivo André, orient.
II. Féris, Liliana, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

IVONE VANESSA JURADO DAVILA

Adsorção de Fosfato com Dolomita Natural, Modificada por Tratamentos Térmico e Ultrassônico e Hidrotalcita Sintetizada

Esta tese de doutorado foi analisada e julgado adequada para a obtenção do título de doutor e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação do programa de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Comissão Examinadora:

Dra. Tatiana Calvete (DEQUI/UFRGS)

Prof. Dr. Elvis Carissimi (UFSM)

Cardoso Estumano (UFPA)

Sumário

1. Introdução.....	15
2. Objetivos	18
2.1. Objetivo geral	18
2.2. Objetivos específicos.....	18
3. Revisão Bibliográfica	19
3.1. Química do fósforo.....	19
3.2. Contaminação por nutrientes em corpos de água: Eutrofização	20
3.3. Adsorção.....	23
3.4. Materiais adsorventes	25
3.4.1. Carvão ativado.....	25
3.4.2. Zeólitas	26
3.4.3. Hidrotalcitas	26
3.5. Dolomita.....	28
3.6. Modificação dos sólidos adsorventes	31
3.6.1. Calcinação	31
3.6.2. Ultrassom.....	32
3.7. Cinética de adsorção	33
3.7.1. Modelo de pseudo-primeira-ordem	34
3.7.2. Modelo de pseudo-segunda-ordem.....	34
3.8. Isotermas de adsorção.....	35
3.8.1. Isoterma de Langmuir.....	36
3.8.2. Isoterma de Freundlich	37
3.8.3. Isoterma de Redlich- Peterson.....	37
3.9. Termodinâmica de adsorção.....	38
4. Materiais e métodos.....	40
4.1. Sólidos adsorventes	40
4.1.1. Dolomita Natural.....	40
4.1.2. Dolomita calcinada.....	40
4.1.3. Dolomita modificada com ultrassom.....	41
4.1.4. Modificação química da dolomita-Síntese de hidrotalcita (CaMgAl-HDL).....	42
4.2. Caracterização	44
4.3. Ensaio de adsorção de fosfato.....	46
4.4. Experimentos de adsorção de fosfato (método de superfície de resposta)	47
4.5. Cinética de adsorção.....	47

4.6.	Isotermas de equilíbrio de adsorção	48
4.7.	Termodinâmica de adsorção	48
5.	Resultados e discussão.....	49
5.1.	Obtenção e caracterização dos materiais adsorventes	49
5.1.1.	Obtenção da dolomita Calcificada	51
5.1.2.	Obtenção da dolomita tratada com ultrassom.....	53
5.1.3.	Obtenção da hidrotalcita CaMgAl – HDL (HDL).....	53
5.2.	Caracterização dos sólidos adsorventes.....	55
5.2.1.	Medida de área específica e tamanho de poros (BET/BJH)	55
5.2.2.	Difração de raios X (DRX).....	58
5.3.	Experimentos de adsorção	62
5.3.1.	Efeito do pH	62
5.3.2.	Efeito da concentração do sólido adsorvente.....	66
5.3.3.	Efeito do tempo de residência para a remoção de fosfato	70
5.4.	Planejamento experimental-DOE para a remoção de fosfato.....	73
5.4.1.	Planejamento experimental DOE para a dolomita natural	73
5.4.2.	Planejamento experimental DOE para a dolomita calcificada	76
5.4.3.	Planejamento experimental DOE para a dolomita modificada com ultrassom	80
5.4.4.	Planejamento experimental DOE para a hidrotalcita CaMgAl-HDL	85
5.5.	Cinética de adsorção.....	89
5.6.	Isotermas de adsorção.....	93
5.7.	Estudo termodinâmico.....	103
7.	Análise do sólido adsorvente mais promissor na remoção de fosfato	109
8.	Aproveitamento Industrial	111
9.	Conclusões.....	114
10.	Trabalhos futuros.....	115
11.	Referências Bibliográficas.....	116

Lista de tabelas

Tabela 1. Caracterização área superficial (BET) e tamanho do poro (BJH). Fonte: este trabalho.	56
Tabela 2. Análise de variância (ANOVA) para a superfície de resposta do planejamento experimental (DOE) com análise em compósito central para a remoção de fosfato em dolomita natural	75
Tabela 3. Valores críticos para superfície de resposta do planejamento experimental (DOE) com análise em compósito central para a remoção de fosfato em dolomita natural	76
Tabela 4. Análise de variância (ANOVA) para a superfície de resposta do planejamento experimental (DOE) com análise em compósito central para a remoção de fosfato em dolomita calcinada	79
Tabela 5. Valores críticos para superfície de resposta do planejamento experimental (DOE) com análise em compósito central para a remoção de fosfato em dolomita calcinada	80
Tabela 6. Análise de variância (ANOVA) para a superfície de resposta do planejamento experimental (DOE) com análise em compósito central para a remoção de fosfato em dolomita modificada com modificada com ultrassom ..	83
Tabela 7. Valores críticos para superfície de resposta do planejamento experimental (DOE) com análise em compósito central para a remoção de fosfato em dolomita modificada com ultrassom.....	84
Tabela 8. Análise de variância (ANOVA) para a superfície de resposta do planejamento experimental (DOE) com análise em compósito central para a remoção de fosfato em a hidrotalcita CaMgAl-HDL	87
Tabela 9. Valores críticos para superfície de resposta do planejamento experimental (DOE) com análise em compósito central para a remoção de fosfato em a hidrotalcita CaMgAl-HDL.....	88
Tabela 10. Parâmetros calculados para os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda- ordem	90
Tabela 11. Parâmetros das isotermas para os modelos de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson para o estudo da remoção de fosfato na dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e HDL	102
Tabela 12. Parâmetros termodinâmicos no estudo da remoção de fosfato usando como sólidos adsorventes dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e a hidrotalcita CaMgAl-HDL	104
Tabela 13. Resultados gerais da remoção de fosfato usando dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e HDL.....	109
Tabela 14. Limite de fósforo permitido.....	113

Lista de Figuras

Figura 1. Corpo hídrico eutrofizado. Fonte: este trabalho.....	20
Figura 2. Diagrama das principais causas da eutrofização. Fonte: modificado de Oliveira et al., 2012	21
Figura 3. Diagrama geral do processo de adsorção. Fonte: Este trabalho.	24
Figura 4. Dolomita (esferas vermelhas= átomos de oxigênio, esferas alaranjadas=átomos de carbono, octaedro azul=átomos de cálcio, octaedro laranja=átomos de magnésio). Fonte: Este trabalho.....	29
Figura 5. Sistema de classificação das isothermas. Fonte: modificação de Giles, Smith and Huitson, 1974	35
Figura 6. Métodos de modificação para a obtenção de materiais adsorventes a partir da dolomita natural. Fonte: este trabalho.....	40
Figura 7. Mufla utilizada para calcinação da dolomita. Fonte: Este trabalho.	41
Figura 8. Modificação da dolomita com ultrassom. Fonte: este trabalho.....	42
Figura 9. Fluxograma para síntese de HDL. Fonte: Este trabalho.....	44
Figura 10. Métodos de caracterização dos materiais adsorventes. Fonte: este trabalho.....	45
Figura 11. Agitador de Wagner utilizado no estudo de adsorção de fosfato. Fonte: este trabalho.....	46
Figura 12. Agitador utilizado na metodologia para a determinação de isothermas de adsorção de fosfato. Fonte: este trabalho.....	48
Figura 13. Obtenção e caracterização dos materiais adsorventes. Fonte: Este trabalho.....	50
Figura 14. Curva de TGA para a dolomita natural. Fonte: este trabalho.....	51
Figura 15. Padrões de raios-X para a dolomita natural e calcinada. Fonte: este trabalho.	58
Figura 16. Padrões de raios-X para a dolomita tratada com ultrassom a uma temperatura ambiente (TA) e de 45 °C. Fonte: este trabalho.....	60
Figura 17. Padrões Raios-X para HDL (CP=método de coprecipitação; US-15 min, US-30 min e US-60 min= HDL obtidas pelo método assistido com ultrassom). Fonte: este trabalho.....	61
Figura 18. Efeito do pH na remoção de fosfato para a dolomita natural, calcinada e modificada com ultrassom. Condições: 1g do sólido, tempo de 60 min, concentração inicial de fosfato de 10 mg L ⁻¹ . Fonte: este trabalho.....	63
Figura 19. Espécies iônicas de fosfato em função do pH. Fonte: Jurado et al., 2021	65
Figura 20. Efeito do pH na remoção de fosfato para CaMgAl-HDL. Condições: 0.5 g do sólido, tempo de 60 min, concentração inicial de fosfato de 15 mg L ⁻¹ . Fonte: este trabalho.	65

Figura 21. Efeito da concentração da dolomita natural e calcinada na remoção de fosfato. Condições: pH 11, tempo de contato 60 min, concentração inicial de fosfato de 10 mg L ⁻¹ . Fonte: este trabalho.....	67
Figura 22. Efeito da concentração da dolomita modificada com ultrassom na remoção de fosfato. Condições: pH 9, tempo de 60 min, concentração inicial de fosfato de 10 mg L ⁻¹ . Fonte: este trabalho.	68
Figura 23. Efeito da concentração da hidrotalcita CaMgAl-HDL na remoção de fosfato. Condições: pH natural, tempo de contato 60 min, concentração inicial de fosfato de 18 mg L ⁻¹ . Fonte: este trabalho.....	69
Figura 24. Efeito do tempo de residência na remoção de fosfato em dolomita natural e calcinada. Condições: pH 11, 30 g L ⁻¹ do sólido, concentração inicial de fosfato de 10 mg L ⁻¹ . Fonte: este trabalho.	70
Figura 25. Efeito do tempo de residência na remoção de fosfato em dolomita modificada com ultrassom. Condições: pH 9, 20 g L ⁻¹ do sólido, concentração inicial de fosfato de 15 mg L ⁻¹ . Fonte: este trabalho.	71
Figura 26. Efeito do tempo de residência na remoção de fosfato em a hidrotalcita CaMgAl-HDL. Condições: pH natural, 2 g L ⁻¹ do sólido, concentração inicial de fosfato de 15 mg L ⁻¹ . Fonte: este trabalho.	72
Figura 27. Remoção de fosfato usando dolomita natural em função do pH vs. Dosagem (A), pH vs. Tempo de contato (B) e tempo de contato vs. Dosagem do sólido. Fonte: este trabalho.....	74
Figura 28. Remoção de fosfato usando dolomita calcinada em função do pH vs. Dosagem (A), pH vs. Tempo de contato (B) e tempo de contato vs. Dosagem do sólido. Fonte: este trabalho.	78
Figura 29. Remoção de fosfato usando dolomita modificada com ultrassom em função do pH vs. Dosagem (A), pH vs. Tempo de contato (B) e tempo de contato vs. dosagem do sólido. Fonte: este trabalho.	82
Figura 30. Remoção de fosfato usando a hidrotalcita CaMgAl-HDL em função do pH vs. Dosagem (A), pH vs. Tempo de contato (B) e tempo de contato vs. Dosagem do sólido. Fonte: este trabalho.	86
Figura 31. Cinética de adsorção de fosfato usando a dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e a hidrotalcita CaMgAl-HDL	91
Figura 32. Isotermas de adsorção para a remoção de fosfato em Dolomita natural em diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328 K). Fonte: este trabalho.....	94
Figura 33. Isotermas de adsorção para a remoção de fosfato em Dolomita calcinada em diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328 K). Fonte: este trabalho.....	95
Figura 34. Isotermas de adsorção para a remoção de fosfato em Dolomita modificada com ultrassom a diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328 K). Fonte: este trabalho.....	98

Figura 35. Isotermas de adsorção para a remoção de fosfato na hidrotalcita a diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328 K). Fonte: este trabalho.	100
Figura 36. Espectro FTIR para a dolomita natural, calcinada e modificada com ultrassom antes e após da adsorção de fosfato. Fonte: este trabalho.	106
Figura 37. Espectro FTIR para a CaMgAl-HDL antes e após da adsorção de fosfato. Fonte: este trabalho.....	108
Figura 38. Esquema proposto para o tratamento hipotético de efluente contaminado com fosfato. Fonte: este trabalho.	112

Resumo

A dolomita - ou carbonato de Ca e Mg - é uma rocha sedimentar/metamórfica considerada como uma alternativa para ser utilizada como sólido adsorvente no tratamento de efluentes líquidos. Sua cristalinidade e natureza alcalina a tornam um material promissor para a retenção de diferentes poluentes ácidos, como os ânions (fosfato, nitrato e outros). Porém, sua baixa área de superfície específica e tamanho de poro consistem em fatores limitantes para sua aplicação no processo de adsorção. A fim de melhorar as propriedades da dolomita para adsorção, o presente estudo teve como objetivo a aplicação de métodos químicos e físicos para melhoria das propriedades do sólido para seu uso no processo de remoção de fosfato de soluções aquosas. O fosfato foi selecionado como poluente de estudo devido à sua natureza ácida e por ser uma fonte conhecida de eutrofização dos corpos de água quando presente em excesso. No presente estudo, os métodos utilizados para a modificação da dolomita, foram a calcinação e ultrassom. Além foi realizada uma síntese de um hidróxido duplo lamelar ou hidrotalcita (HDL). Os sólidos foram caracterizados aplicando técnicas como adsorção/dessorção de N_2 , tamanho dos poros (BET/BJH), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Foram estudados como parâmetros de adsorção o pH, dosagem dos sólidos adsorventes e tempo de contato, a fim de avaliar a capacidade de adsorção de fosfato em cada tipo de sólido produzido. Ainda, a cinética e a termodinâmica do processo foram avaliadas. Os resultados da caracterização mostraram que todos os métodos melhoraram as propriedades físico-químicas da dolomita de acordo com a seguinte ordem: HDL > ultrassom > calcinada > dolomita natural - com fatores de aumento da área superficial de 34.2; 3.3; 2.7 vezes maior, respectivamente, em relação à dolomita natural. Os resultados de adsorção mostraram 70 e 90 % de remoção de fosfato usando dolomita natural e calcinada, respectivamente, nas condições experimentais de pH 11, 60 min e 30 g L^{-1} dos sólidos. Os melhores parâmetros operacionais para dolomita tratada com ultrassom foram pH 9, massa de 18 g L^{-1} e 55 min de tempo de contato, com remoção de fosfato em aproximadamente 90 %. Finalmente, a HDL obtida da dolomita permitiu remoção de fosfato acima de 94 % em pH natural, 50 min e $2 \text{ L}^{-1}\text{g}$ de sólido. Os resultados mostraram que a dolomita natural

apresentou levemente um aumento da área superficial induzida pelo efeito de calcinação e cavitação causada pelo tratamento térmico e pelo ultrassom, respectivamente. No entanto, a obtenção da HDL partir da dolomita apresentou propriedades físico-químicas significativamente melhoradas o que resultou em maior capacidade de adsorção, tornando o material mais promissor para uso na imobilização de fosfato. O estudo da cinética de adsorção de fosfato seguiu o modelo de pseudo-segunda-ordem para a dolomita natural, calcinada e a hidrotalcita. Para a dolomita modificada com ultrassom, o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que apresentou melhor ajuste. No estudo das isotermas, o modelo de Redlich-Peterson apresentou os melhores ajustes aos dados experimentais para todos os sólidos estudados, ainda a isoterma de Langmuir apresentou um bom ajuste junto com o modelo de Redlich-Peterson para a dolomita calcinada. Os parâmetros termodinâmicos sugeriram um processo espontâneo, endotérmico e favorável.

Abstract

Dolomite - or Ca and Mg carbonate - is a sedimentary/metamorphic rock considered as an alternative to be used as an adsorbent solid in the treatment of liquid effluents. Its crystallinity and alkaline nature make it a promising material for the retention of different acid pollutants, such as anions (phosphate, nitrate, and others). However, its low specific surface area and pore size are limiting factors for its application in the adsorption process. In order to improve the properties of dolomite for adsorption, the present study aimed to apply chemical and physical methods to improve the properties of the solid for its use in the process of phosphate removal in aqueous solutions. Phosphate was selected as the study pollutant because of its acidic nature and because it is considered a known source of eutrophication of water bodies when present in excess. In the present study, the methods used for the modification of dolomite were calcination, ultrasound and the synthesis of a lamellar double hydroxide or hydrotalcite (HDL). The solids were characterized by applying techniques such as N₂ adsorption/desorption, pore size (BET/BJH), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The adsorption parameters pH, dosage of adsorbent solids and contact time were studied as adsorption parameters in order to evaluate the phosphate adsorption capacity of each type of solid produced. Also, the kinetics and thermodynamics of the process were evaluated. The characterization results showed that all methods improved the physicochemical properties of dolomite according to the following order: HDL > ultrasonic > calcined > natural dolomite - with surface area increase factors of 34.2; 3.3; 2.7 times higher, respectively, compared with natural dolomite. The adsorption results showed 70 and 90 % phosphate removal using natural and calcined dolomite, respectively, under the experimental conditions of pH 11, 60 min and 30 g L⁻¹ of the solids. The best operating parameters for ultrasound treated dolomite were pH 9, mass 18 g L⁻¹, and 55 min contact time, with phosphate removal of about 90 %. Finally, the HDL obtained from dolomite allowed phosphate removal above 94 % at natural pH, 50 min and 2 g L⁻¹ of solid. The results showed that the natural dolomite showed a slight increase in surface area induced by the effect of calcination and cavitation caused by heat treatment and ultrasound, respectively. However, obtaining HDL from dolomite showed significantly improved physicochemical properties which resulted in higher adsorption capacity, making the material more promising for use in phosphate

immobilization. The study of phosphate adsorption kinetics followed the pseudo-second order model for natural, calcined and hydrotalcite dolomite. For the dolomite modified with ultrasound, the pseudo-first-order model was the one that presented the best fit. In the study of isotherms, the Redlich-Peterson model showed the best fits to the experimental data for all solids studied, yet the Langmuir isotherm showed a good fit along with the Redlich-Peterson model for calcined dolomite. The thermodynamic parameters suggested a spontaneous, endothermic and favorable process.

1. Introdução

O descarte de efluentes em corpos receptores consiste em uma das principais causas da contaminação ambiental. As fontes de água sofrem deterioro causado pelas diversas atividades humanas, onde o aumento da indústria e a população, influenciam negativamente na geração de contaminantes do médio ambiente.

Além disso, dentre os contaminantes que tem impacto negativo nos recursos hídricos, também as elevadas concentrações de nutrientes, como o fósforo, podem ser consideradas poluentes, devido a que causa deterioro dos recursos hídricos. Quando o fósforo é descartado no médio ambiente, geralmente, encontra-se na forma de fosfato e, o aumento da concentração de fosfato em corpos de água residuais acarreta na eutrofização do sistema, gerando um aumento gradativo de plantas aquáticas e algas (Roy-Poirier et al., 2010).

A fonte de fosfato em tais efluentes e corpos de água podem ser oriunda de atividades domésticas pelo uso de detergentes, da lixiviação de rochas enriquecidas com minerais, de atividades agrícolas devido ao uso de fertilizantes e além, de atividades industriais (Beqqour et al., 2019; Hakkou et al., 2016; Ruthrof et al., 2018; Yu et al., 2015). As fontes de água em condições naturais possuem uma concentração de fosfato em equilíbrio onde a massa do poluente é próxima aos requerimentos do sistema ecológico, embora a medida estimada de aporte de fosfato a água residual seja de 2-3 g por cada pessoa por dia e quando a entrada de fosfato aos efluentes é maior; é assimilado pelos organismos vivos sendo produzido um excesso de fosforo (C R, 2012). Além do impacto ecológico que gera o descarte de fosfato em efluentes, esse tipo de poluente pode causar um risco à saúde humana e dos animais. Estudos revelam as numerosas relações de causa e efeito entre o consumo de águas contaminadas por fosfato e o aumento de doenças (Roy-Poirier et al., 2010).

Neste contexto, o conselho Nacional do Meio Ambiente do Brasil (CONAMA), mediante a legislação 430/2011 que regulamenta que os efluentes não devem causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Assim, ficam estabelecidos concentrações

máximas de fosfato total que podem ser despejadas diretamente em redes coletoras de esgotos sanitários conectadas a estações de tratamento, de 0.031 mg/L., portanto, é importante a procura de novas metodologias eficientes para seu tratamento.

Existe uma variedade muito grande de tratamentos dos efluentes dependendo do tipo de contaminante presente. Os métodos de tratamento que podem ser utilizados incluem os processos de ozonização (Spiliotopoulou et al., 2018), eletrocoagulação (Hashim et al., 2019), filtração (W. Wang et al., 2016), separação por membranas (Furuya et al., 2017), troca iônica (Zhan et al., 2017), entre outros. Torna-se importante observar que alguns desses métodos têm limitações na eliminação dos poluentes, devido aos elevados custos e complexidade (Nguyen & Juang, 2013). Da mesma forma, os métodos convencionais de tratamento biológico, físico e químico têm desvantagens, como a baixa eficiência na degradação completa de alguns compostos (Grassi et al., 2012). Com base nessas considerações, uma das técnicas que tem merecido destaque é a adsorção, que é um processo simples e de alta eficácia.

A adsorção é um fenômeno superficial que implica o aumento da concentração de um determinado composto na superfície de um sólido, onde a eficiência da remoção dos poluentes pode ser influenciada por uma série de fatores tais como: área superficial, estrutura dos poros, distribuição granulométrica do sólido sorvente, assim como também a natureza do poluente (Feris, 2001; Rasamimanana et al., 2016; Low et al., 2018). Portanto, a escolha do material adsorvente é um fator importante no estudo do mecanismo de adsorção, pois uma variedade de sólidos porosos oferece a possibilidade de separação e purificação de compostos químicos, devido a sua alta atividade e seletividade, entretanto, esses adsorventes apresentam diferenças nas suas capacidades de adsorção.

O investimento na procura por metodologias e adsorventes para tratamentos de efluentes mais eficazes para remoção de diferentes poluentes é cada vez maior. Para tal é necessário que a relação custo/eficiência para a utilização de um adsorvente seja baixa para ser economicamente viável. Um dos minerais que aparece como alternativa em potencial para esta aplicação é a dolomita; carbonato duplo de cálcio e magnésio ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), que pode ser encontrado na natureza e que, junto com a

calcita, e são os principais componentes das rochas de carbonato (Karimi Shahraki et al., 2009). Devido a que a dolomita apresenta na sua estrutura os metais de Ca e Mg, apresenta uma alta alcalinidade, e portanto, lhe confere a capacidade de remover poluentes de natureza ácida como o caso do fosfato.

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi estudar a remoção de fosfato usando a dolomita modificada com a aplicação de técnicas envolvendo calcinação, ultrassom e obtenção de uma hidrotalcita a partir da dolomita natural. A avaliação dos adsorventes foi realizada levando em consideração a busca pela seletividade na remoção de poluentes como fator mais importante na melhora dos sistemas de tratamento de água, o baixo custo de reagentes e baixo gasto de energia, além da melhora das propriedades físico-químicas dos sólidos, eficiência na remoção do poluente e possibilidades de reutilização.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral da presente tese consistiu em avaliar a remoção de fosfato em solução aquosa via adsorção usando como sólidos adsorventes dolomita natural e modificada com métodos físicos (calcinação e ultrassom) e químicos (síntese de hidróxido duplo lamelar-HDL).

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos constituíram-se em:

- modificar a dolomita natural avaliando suas propriedades físico-químicas através de métodos físicos como tratamento térmico e ultrassom;
- modificar a dolomita natural por métodos químicos usando-a como base para a síntese de um hidróxido duplo lamelar (hidrotalcita) e comparando a eficiência do método convencional por coprecipitação e um método alternativo assistido com ultrassom para sua obtenção;
- caracterizar os sólidos adsorventes mediante as técnicas de termogravimetria (TGA), difração de raios X (DRX), medidas de área específica (área BET), tamanho de poros (BHJ), e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- avaliar o efeito do pH, dosagem dos sólidos adsorventes, tempo de contato na remoção do fosfato em solução aquosa via adsorção em batelada;
- avaliar as isotermas de adsorção para a remoção do fosfato com os sólidos adsorventes obtidos e ajustar os resultados experimentais aos modelos matemáticos de isotermas existentes;
- avaliar a cinética de adsorção do processo de remoção do fosfato com os sólidos adsorventes;
- avaliar a termodinâmica do processo de adsorção do fosfato para os diferentes sólidos;
- determinar o sólido com as melhores características físicas e morfológicas para a remoção do fosfato.

3. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos julgados relevantes para o entendimento e para o desenvolvimento do trabalho realizado. Sendo assim, os princípios e definições dos processos são apresentados visando à compreensão do presente estudo.

3.1. Química do fósforo

O fósforo é um não-metal que, em seu estado puro, é incolor que quando entra em contato com o oxigênio na atmosfera, se oxida, emitindo luz devido a um fenômeno de fosforescência.

É um elemento de vital importância no crescimento e saúde dos animais, participando tanto da estrutura quanto das diversas funções bioquímicas e fisiológicas das células. Sua principal função no organismo é de formação da estrutura óssea na construção e manutenção do esqueleto animal dando suporte aos órgãos e músculos argila (Oliveira et al., 2012).

O fósforo faz parte de um ciclo biogeoquímico pelo qual esse nutriente passa pelo solo, água e organismos (litosfera, hidrosfera e biosfera, respectivamente) uma após a outra. Uma vez no solo, o fósforo entra na biosfera quando é absorvido pelas plantas e microrganismos, retornando ao solo mediante a decomposição da matéria orgânica oriunda das plantas, animais e microrganismos. Nessa condição pode ser reabsorvido pelas plantas ou ligar-se a minerais de argila (Oliveira et al., 2012; Kobetičová & Černý, 2019). No entanto, podem ocorrer perdas para fora do sistema, seja nas águas de drenagem, seja por exportação das colheitas. Dentre os mecanismos de movimentação do fósforo no ciclo biogeoquímico, a absorção pelas plantas é o mais importante como forma de entrada dele na biosfera. Por outro lado, a decomposição/mineralização da matéria orgânica representa o mecanismo mais importante de saída do elemento da biosfera para o compartimento abiótico (Kobetičová & Černý, 2019).

Entre os ciclos biogeoquímicos, o do fósforo apresenta-se como o mais simples em termos de número de compartimentos e vias de entradas e saídas. É importante ressaltar que esse processo não envolve a transformação biogeoquímica do elemento, mas apenas mecanismos físicos de transporte associados à circulação do ar. É conveniente definir as formas nas quais o elemento evolui dentro do

ciclo. Uma diferença clara que sobressai em relação aos outros elementos, é que o fósforo não passa pela forma elementar (P), como acontece com o N, C, S e O. Seu percurso através do ciclo é feito sob a forma de ânions fosfato: H_2PO_4 monovalente, HPO_4^{-2} divalente e íons PO_4^{-3} trivalentes (Oliveira et al., 2012).

3.2. Contaminação por nutrientes em corpos de água: Eutrofização

Figura 1. Corpo hídrico eutrofizado. Fonte: este trabalho.



Os nutrientes como nitrogênio e fósforo são os principais elementos nutricionais essenciais para o crescimento de micro-organismos e plantas. O alto conteúdo destes íons pode causar a eutrofização que é um processo de enriquecimento de solos e águas por estes nutrientes, o que pode levar a um aumento da biomassa, e ainda as propriedades físico-químicas do ambiente podem ser alteradas, o que pode resultar em hipóxia e diminuição da biota viva (Kobetičová & Černý, 2019). Assim, os rios ou lagoas que sofrem eutrofização quando suas águas apresentam elevadas concentrações de nutrientes, causam o crescimento abundante de algas que, portanto, geram turvação, donde as algas e outros microrganismos, quando são

Embora a produção de algas seja necessária como um primeiro elo na cadeia alimentar do ecossistema aquático, o crescimento excessivo em condições eutróficas pode eventualmente levar a uma deterioração significativa do corpo de água (Boeykens et al., 2017).

3.2.1. Tratamento para a remoção de fosfato nos recursos hídricos

O fósforo é um dos recursos mais importantes na natureza e pode ser encontrado em forma do ânion fosfato (PO_4^{3-}) , íon que é frequentemente o principal fator da produção de fitoplâncton em lagos e as suas concentrações em excesso, podem resultar na geração de algas perigosas (Xie et al., 2014). A comunidade científica tem abordado a questão da remediação da eutrofização para diminuir as entradas de fosfato nos corpos de água a partir de efluentes residuais de descargas municipais, agrícolas e industriais. Assim, existem muitas metodologias estudadas para a remoção do fosfato.

Segundo Metcalf & Eddy, (2007), a remoção de fósforo pode ser realizada pela adição de sais dos íons metálicos multivalentes, que são precipitados de sais de fosfato moderadamente solúveis. Os íons metálicos multivalentes usados com mais frequência são cálcio, alumínio e ferro. A precipitação de fósforo pode ser classificada como (1) pré-precipitação - a adição de um reagente químico para precipitação em tanques primários de sedimentação, (2) co-precipitação - a adição de produtos químicos para formar precipitados que são removidos com lodo biológico residual, e (3) pós-precipitação - a adição de produtos químicos ao efluente secundário para remoção em instalações subsequentes de sedimentação ou filtração.

Dura & Breslin (2019) estudaram a remoção de fosfato via eletrocoagulação usando ânodos de Al-Mg onde a máxima eficiência de remoção foi atingida num pH final de 7.5. O modelo de isoterma que foi ajustado aos dados experimentais foi Freundlich, com a capacidade de adsorção de 146 mg g^{-1} .

Liu et al (2019) avaliaram a mitigação capacitiva de fosfato mediante a técnica de ultrafiltração e separação por membrana baseada usando uma estrutura metal-orgânica, onde encontraram que a membrana exibiu uma permeabilidade relativamente alta e bom desempenho “antifouling”. A

separação exibiu grande potencial para aumentar a rejeição seletiva de íons fosfato em baixos níveis, mantendo alta permeabilidade da membrana e diminuindo o tempo de tratamento.

Kirk et al (1988) estudaram a remoção de fósforo por pré-precipitação onde a adição química foi realizada em um tratamento de esgoto a larga escala. Os resultados da remoção de fosforo por pré-precipitação foram contrastados com sedimentação primária normal realizada em paralelo. Os autores conseguiram remoções de fósforo de até 89 % foram produzidas pela adição de sulfato de alumínio e um eletrólito aniônico.

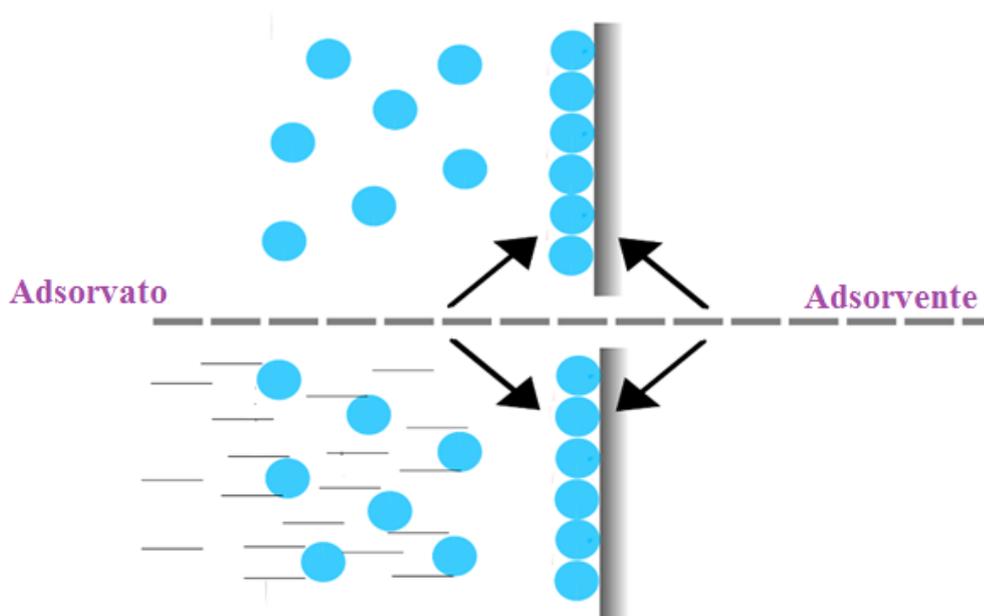
Elazzouzi et al (2017) investigaram a remoção de fosfato e outros contaminantes de águas residuais urbanas mediante eletrocoagulação-floculação combinada. O floculante utilizado foi extraído de *Opuntia ficus*, foi comparando-o com um floculante industrial (poliacrilamida aniônica). Em condições ótimas do processo foram atingidas altas eficiências de remoção, com valores de 63 % para Nitrogênio, 73 % nitritos e 99 % fósforo.

Embora as técnicas apresentadas sejam capazes de fornecer bons resultados, têm desvantagens, como a geração de importantes quantidades de lodo, problemas secundários de poluição, elevado custo econômico, alto investimento de energia e difícil operação.

3.3. Adsorção

A adsorção é uma operação de separação na qual pode ser separado um componente dissolvido num meio gasoso ou líquido, mediante a retenção numa superfície sólida (Figura 3). A adsorção é um fenômeno superficial que implica o aumento da concentração de um determinado composto na superfície de um sólido.

Figura 3. Diagrama geral do processo de adsorção. Fonte: Este trabalho.



Na Figura 3 é possível observar como acontece a transferência de componentes da fase fluida para a superfície do sólido adsorvente, ocorrendo apenas um fenômeno físico de separação mediante transferência de massa. Quando ocorre o contato entre as duas fases, o adsorvato desloca-se por difusão da fase fluida até a interface líquido-sólido, devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Após atingir a superfície, o soluto difunde-se através dos poros do adsorvente e finalmente, é adsorvido pelos sítios ativos.

Existem dois tipos principais de adsorção, a fisiosorção, que é um fenômeno reversível que ocorre por forças de atração de van der Waals entre o adsorvente e o adsorvato, e a quimissorção, que é um processo irreversível que ocorre quando as moléculas do adsorvato que são ligadas à superfície do adsorvente por ligação química. Portanto, o método é considerado uma técnica adequada para remover uma variedade de poluentes da água, mesmo em uma concentração muito baixa, com baixo consumo de energia e uma ampla disponibilidade de materiais para serem usados como adsorventes.

A capacidade de adsorção depende das características da superfície adsorvente e de como interagem com os poluentes específicos a serem adsorvidos. Os sólidos de elevada área superficial apresentam maiores índices de sorção, já que possuem maior área disponível para reações entre os

sítios superficiais e os poluentes em solução. No caso dos adsorventes não porosos, a área superficial aumenta consideravelmente com a diminuição do tamanho de partícula. De forma semelhante, a estrutura dos poros é fator de importância, já que somente aqueles que possuem diâmetro superior ao tamanho molecular do sorvato serão efetivos no processo. No entanto, é essencial a escolha de um adsorvente adequado para o poluente de interesse, já que uma morfologia razoável e seletiva aumenta a eficiência do processo.

3.4. Materiais adsorventes

Existem diferentes tipos de materiais adsorventes utilizados para remover contaminantes presentes na água. Dentre os materiais com maior destaque se pode encontrar o carvão ativado, bioadsorventes, zeólitas, hidrotalcitas e minerais (e.g. dolomita).

3.4.1. Carvão ativado

O carvão ativado se caracteriza por ter uma estrutura muito porosa com uma grande área superficial interna que pode variar dentre 500-2.000 m² g⁻¹; o qual faz do carvão ativado um material com boa capacidade de adsorção (Suhas et al., 2007). Os autores tem reportado a alta eficiência na aplicação do carvão ativado como sólido adsorvente de uma ampla variedade de poluentes como ânions, metais, fármacos e corantes (Djilani et al., 2015; Hydari et al., 2012; Luján-Facundo et al., 2019; Sánchez-Polo et al., 2006).

No estudo da remoção de fosfato o carvão ativado tem sido amplamente investigado. Ouakouak et al (2017) estudaram a adsorção de fosfato em águas naturais usando carvão ativado granular (GAC), como material adsorvente onde foram avaliadas diferentes condições operacionais tais como o efeito do tempo de contato, pH, concentração inicial de fosfato e dosagem do adsorvente e ainda a cinética e as isotermas de adsorção foram estudadas. Os autores reportaram uma máxima quantidade adsorvida de 2.82 mg g⁻¹ e foi atingida após 30 min, onde a adsorção melhorou com o aumento dos valores de pH, concentração inicial e dosagem do adsorvente. Além disso, os autores reportaram aproximações aos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem e à difusão intrapartícula, e, ainda, foi a isoterma de Langmuir foi o modelo que melhor descreveu os dados experimentais.

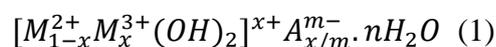
3.4.2. Zeólitas

As zeólitas são materiais que podem ser encontrados de forma natural ou também podem ser sintetizados; são sólidos microporosos considerados como adsorventes seletivos devido a que, além da sua capacidade de adsorção, também apresentam propriedades de troca iônica, porém, as zeólitas naturais geralmente apresentam baixa área de superficial. Na sua aplicação para a remoção de contaminantes das águas residuais, na literatura, é possível encontrar uma ampla diversidade de poluentes eliminados eficientemente utilizando zeólitas, como por exemplo: metais pesados, bisfenol e compostos orgânicos (Hong et al., 2019; Li et al., 2014; Rasamimanana et al., 2016).

As zeólitas também têm sido um material de interesse para remoção de fosfato. Hermassi *et al* (2016) estudaram zeólitas em pó sintetizadas a partir de cinzas na sua forma natural e modificada com cálcio, como materiais adsorventes para a remoção de fosfato em águas residuais. Os autores realizaram experimentos de equilíbrio de sorção variando as condições experimentais de pH, concentração de fosfato e ainda avaliaram a presença de íons competidores. Os resultados indicaram que as máximas capacidades de sorção de fosfato foram 57 e 203 mg P-PO₄ g⁻¹ para zeólita natural e modificada com cálcio, respectivamente, para um pH ótimo de 8.

3.4.3. Hidrotalcitas

As hidrotalcitas são hidróxidos duplos lamelares os quais são considerados uma classe de argilas aniônicas com camadas carregadas positivamente e ânions. Sua estrutura geral pode ser expressa pela seguinte fórmula:



Onde M²⁺ é um cátion divalente, M³⁺ é um cátion trivalente, A^{m-} é um ânion intercalado com carga m, x é a razão de cátions divalentes e trivalentes e, n é o número de moles de água.

Diversos estudos têm se dedicado à investigação da capacidade das hidrotalcitas para remover diferentes compostos da água contaminada, nos quais a adsorção e a troca aniônica têm demonstrado grande potencial para esse fim (Jurado Dávila et al., 2020; Rosset et al., 2019; Shan et al., 2015).

Além dos materiais já mencionados, vários tipos de sólidos têm sido testados dependendo de

sua potencial capacidade de adsorção, portanto, pesquisas anteriores mostraram que há um interesse crescente em procurar uma variedade de materiais como adsorventes desse ânion.

López et al (2019) estudaram a capacidade de adsorção de um produto residual de hidrato de silicato de cálcio para remover o fosfato de estações de tratamento de esgoto. O processo descreveu os modelos cinéticos de difusão intrapartícula e pseudo-segunda-ordem, e a equação de Freundlich previu com sucesso a adsorção de fosfato em condições de equilíbrio. Os resultados dos experimentos de sorção demonstraram que a retenção de fosfato foi controlada principalmente por processos de adsorção e precipitação.

Asaoka & Yamamoto (2010) avaliaram desempenho da remoção de fosfato de água de mar usando cinza de carvão granulado (GCA). O processo de remoção foi descrito pela cinética de pseudo-segunda-ordem e a isoterma de adsorção revelou que o GCA poderia remover efetivamente o fosfato da água do mar acima de uma concentração de $1,7 \mu\text{mol L}^{-1}$. Portanto, os autores concluem que o GCA pode reduzir efetivamente a concentração de fosfato na água do mar sob condições anóxicas, e o sólido poderia potencialmente ser usado para adsorver fosfato no sedimento enriquecido organicamente.

He et al (2017) prepararam um adsorvente de óxido de lantânio incorporado a uma zeólita porosa (La-Z). Os autores encontraram que o sólido apresentou resultados favoráveis em condições alcalinas para a remoção do fosfato. A adsorção foi ajustada pelo modelo de pseudo-segunda-ordem e o processo foi controlado, principalmente, pela difusão intra-partícula. Além disso, o modelo de Langmuir foi o mais adequado, exibindo uma capacidade de adsorção de 17.2 mg g^{-1} com porcentagens de remoção acima de 95 % com uma concentração do sólido de 2 g L^{-1} . Concluindo que o óxido de lantânio poroso suportado por zeólita pode servir como um adsorvente promissor para remoção de fosfato.

Seftel et al (2018) estudaram a captação de fosfato por hidróxidos duplos lamelares ZnAl ($\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$) nas lamelas tipo brucita. Os autores observaram que a adsorção de fosfato no sólido ocorreu através do mecanismo de troca aniônica e no sólido calcinado foi predominante o mecanismo

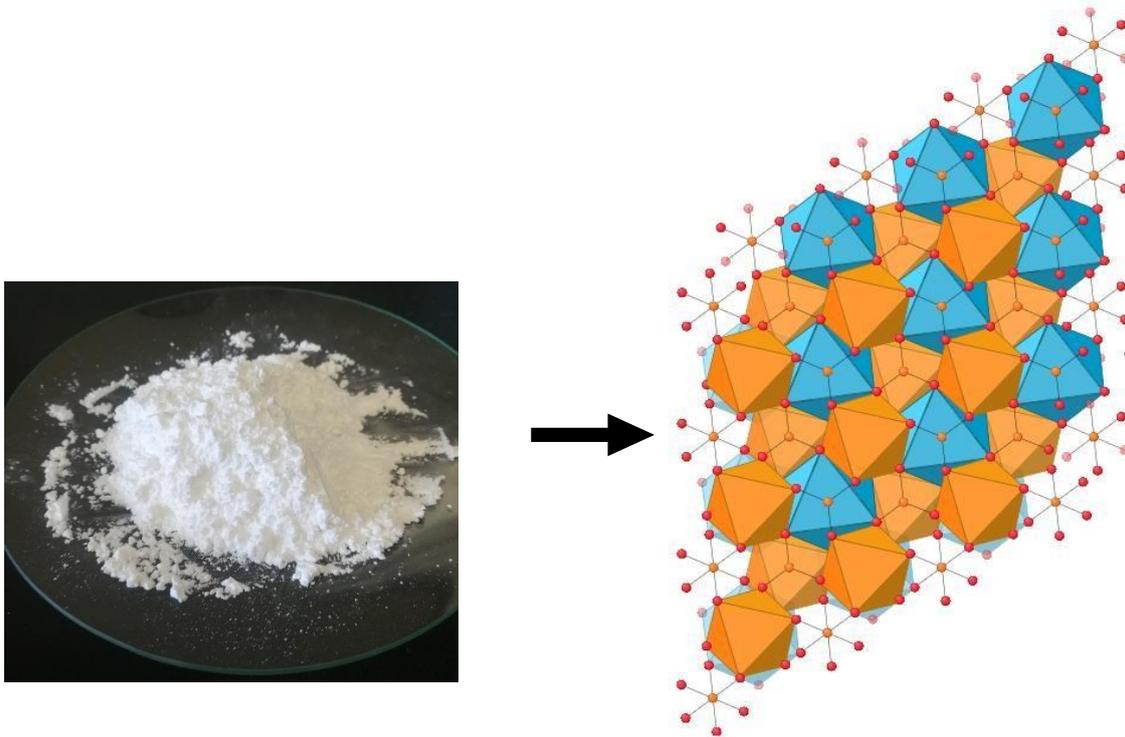
de adsorção com precipitação, segundo uma cinética de pseudo-segunda-ordem e a isoterma de Langmuir. Os resultados obtidos sugerem que o sólido é adequado para a recuperação ou remoção de fosfato do meio aquoso nos processos de tratamento de águas residuais.

Lin et al (2017) avaliaram os comportamentos e mecanismos de adsorção de fosfato em óxido de zircônio hidratado (HZO) na ausência e presença de Ca^{2+} . Os dados de adsorção foram ajustados à isoterma de Langmuir e o modelo de pseudo-segunda-ordem. A adsorção na ausência de Ca^{2+} mostrou baixa dependência de pH na faixa de 4-6 e na presença de Ca^{2+} uma baixa dependência na faixa de 4–9. A presença de Ca^{2+} aumentou significativamente a adsorção de fosfato no HZO com formação de espécies de fosfato de Ca^{2+} na solução o qual desempenhou o papel fundamental no aprimoramento da adsorção de fosfato pela coexistência de Ca^{2+} .

3.5. Dolomita

A dolomita é um mineral muito comum em rochas, onde pode ser encontrado em camadas. Forma-se pela ação de fontes de água com alto conteúdo de magnésio (processo denominado dolomitização), mas também pode ser formada por atividade hidrotérmica (Kell-Duivestein et al., 2019). Esse mineral é composto por carbonato duplo de magnésio e cálcio $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ e tem uma estrutura similar à descrita na Figura 4.

Figura 4. Dolomita (esferas vermelhas= átomos de oxigênio, esferas alaranjadas=átomos de carbono, octaedro azul=átomos de cálcio, octaedro laranja=átomos de magnésio). Fonte: Este trabalho.



Como pode ser observado na reação química a seguir, a dolomita (carbonato duplo) é formada por uma reação de substituição e intercâmbio iônico de um cátion de Ca^{2+} por outro cátion de Mg^{2+} nos carbonatos cálcicos.



Uma das propriedades deste mineral é que quando é submetido a alta temperatura ($>700\text{ }^\circ\text{C}$) pode ocorrer calcinação do sólido onde é gerada uma eliminação de CO_2 (Sasaki et al., 2013). A dolomita calcinada pode, portanto, consistir em MgO , CaO , CaCO_3 e MgCO_3 e suas proporções variarão dependendo da temperatura de calcinação. No entanto, a dolomita calcinada pode ser considerada uma fonte potencial de misturas dos óxidos MgO-CaO (Gu et al., 2014).

Na indústria, a dolomita é usada como suporte em catálise heterogênea (Korkut & Bayramoglu, 2016), como sorvente (Zhang et al., 2018), como retardante de chama (Gillani et al., 2016) e, recentemente, a dolomita tem sido considerada como fonte de Mg na síntese de hidróxidos duplos lamelares ou hidrotalcitas (HDL) (Mao et al., 2018) os quais, normalmente, são preparados mediante os métodos hidrotérmicos (Tang et al., 2018) e co-precipitação (Perez-Lopez et al., 2006) usando misturas de sais de metais de interesse; mas o parâmetro de custo-eficiência na síntese é muito importante.

Ao ser constituído por duas espécies de metais alcalinos lhe confere a propriedade de neutralizar e remover com facilidade diferentes tipos de substâncias com forte acidez como por exemplo a causada por arsênio (Salameh et al., 2015), estrôncio e bário (Ghaemi et al., 2011), fluor (Sasaki et al., 2013) e cromo (Albadarin et al., 2012). Assim, devido a sua abundância e propriedades físico-químicas como alta basicidade, além do baixo custo e menor toxicidade, o uso da dolomita como material adsorvente é de bastante interesse.

Boucif et al (2021) estudaram a eficiência da dolomita tratada a 900 °C na adsorção do corante laranja I em solução aquosa. Os autores reportaram que para uma concentração inicial de 200 mg L⁻¹, pH de 5, concentração do sólido de 3 g L⁻¹, e temperatura de 55 °C, foi possível remover uma quantidade de 36.8 mg g⁻¹ do corante. Os dados de equilíbrio de adsorção ajustaram-se ao modelo Redlich-Peterson, e os parâmetros termodinâmicos mostram que o processo de adsorção foi espontâneo e favorável.

Dong et al (2018) avaliaram a adsorção de Sr²⁺ usando dolomita no método de adsorção por batelada. Os autores reportaram que a dolomita foi eficaz na remoção do metal com uma porcentagem de remoção do 86 %. A adsorção foi maior com o aumento do pH inicial e menor com o aumento da força iônica. O modelo cinético reportado com melhor ajuste foi o modelo de pseudo-segundo ordem, as isotermas apresentaram bom ajuste para os modelos de Langmuir e Freundlich.

Mehrnoush Mohammadi et al (2012) estudaram o comportamento de adsorção de cádmio utilizando pó de dolomita natural. Os autores reportaram que os dados apresentaram o melhor ajuste

aos modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir e Dubinin-Radushkevich. A capacidade de adsorção reportada foi de 1.46 e 1.70 mg g⁻¹ para cádmio e níquel, respectivamente. Ainda o modelo cinético que descreveu os dados experimentais foi o modelo de pseudo-segundo ordem e os resultados da análise termodinâmica indicaram o processo favorável para a adsorção dos metais.

3.6. Modificação dos sólidos adsorventes

Existem várias técnicas que podem ser implementadas para alterar as propriedades físico-químicas dos sólidos adsorventes a fim de aumentar a capacidade de remoção de poluentes melhorando a seletividade do material, área superficial, tamanho do poro ou incorporando grupos funcionais que facilitem as ligações entre o soluto e o solvente. Este tipo de técnicas pode incluir métodos como calcinação, tratamento com ultrassom ou ainda a utilização do sólido como precursor de um material diferente.

3.6.1. Calcinação

A calcinação é um processo no qual uma amostra sólida é submetida a altas temperaturas na presença ou ausência de oxigênio. O material pode ser de natureza inorgânica ou orgânica; mas, especialmente, é utilizado para minerais, óxidos ou argilas (García et al., 2020; Sobczak-Kupiec & Wzorek, 2012; Teklay et al., 2014).

Quando a calcinação é realizada sob correntes de ar, diz-se que ocorre em uma atmosfera oxigenada; no qual o vácuo não pode ser aplicado. Quando é aplicado o tratamento térmico até a calcinação, o material pode aumentar sua área superficial e, ainda, a porosidade, o que permite que alguns adsorventes incrementem o número sítios ativos e, portanto, sua capacidade para adsorção de poluentes seja maior e mais eficiente.

Existe uma ampla variedade de trabalhos em que os pesquisadores reportam incremento nas propriedades dos materiais adsorventes para remover diferentes tipos de poluentes. Köse & Kivanç (2011) estudaram a remoção de fosfato de soluções aquosas usando resíduo da casca de ovo calcinado como adsorvente. Os autores reportaram que as propriedades do material como volume do poro, área

superficial, distribuição de tamanho de poro; melhoraram após do processo de calcinação. Em quanto aos estudos de adsorção em batelada; a máxima porcentagem de adsorção de fosfato no material calcinado foi de 99 % na faixa de pH de 2 a 10.

Lee et al (2018) avaliaram a adsorção de As (V) e Sb (V) em hidróxido duplo estratificado de Mg/Al calcinado (hidrotalcita) e verificaram que o processo de calcinação da hidrotalcita aumentou consideravelmente a capacidade de adsorção de As (V) e Sb (V). Os resultados indicaram uma máxima capacidade de adsorção de As (V) e Sb (V) de 102.9 mg g⁻¹ e 303.3 mg g⁻¹, respectivamente.

Xu et al (2010) estudaram um lodo de galvanoplastia bruto e calcinado para seu uso na adsorção do níquel do efluente real de galvanoplastia. Os adsorventes apresentaram um bom ajuste na isoterma de Langmuir, os valores de máxima capacidade de adsorção do Níquel foram maiores para o lodo calcinado em comparação com o lodo sem calcinar reportando valores de 210.9 e 163.6 mg g⁻¹, respectivamente, indicando que o processo de calcinação melhorou as propriedades do lodo como material para a adsorção do Níquel.

3.6.2. Ultrassom

O ultrassom é um método que tem se tornado interessante para modificar as propriedades dos materiais adsorventes, devido a não requerer reagentes adicionais e envolver apenas energia sonora (X. Wang et al., 2017). O tratamento ultra-sônico gera dois fenômenos físicos: ativação específica de cavitação acústica e *streaming* acústico (Ambedkar et al., 2011) o qual permite a quebra das ligações entre as moléculas e forma espaços de superfície maiores devido à cavitação, portanto, tem sido usados para gerar novos materiais ou modificar suas propriedades para seu uso em diferentes aplicações.

O ultrassom tem sido usado para melhorar as propriedades de vários materiais. Por exemplo, Low et al (2018) estudaram o efeito do pré-tratamento de ultrassom no adsorvente para uso na remoção de corantes. Os autores reportaram que foi criada uma estrutura mais porosa na amostra pré-tratada com ultrassom, o qual foi uma característica que favoreceu o processo de remoção dos corantes.

Dotto et al (2015) realizaram a modificação da superfície da quitina usando ultrassom para

adsorção de cobalto, onde foi reportado que as características das partículas de quitina, como área de superficial, volume de poro e porosidade foram melhoradas pelo tratamento de ultrassom. Os autores indicaram que o ultrassom foi uma alternativa para modificar a superfície da quitina e melhorar suas características de adsorção.

Franco et al., (2017) avaliaram a adsorção de Co (II) em solução aquosa usando casca de arroz modificada por ultrassom. Os autores também relataram que a tecnologia assistida por ultrassom foi adequada para melhorar as características da casca de arroz para fins de adsorção.

3.7. Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção é essencial para prever a taxa de remoção de poluentes, estabelecer a dependência de tempo do adsorvido residual em solução e revelar os mecanismos (físicos ou químicos) envolvidos no processo de adsorção (Guo & Wang, 2019).

É necessário estabelecer as taxas de interações adsorvente-adsorvato para entender o mecanismo pelo qual o soluto se acumula na superfície de um sólido e é adsorvido na superfície. Portanto, o estudo da cinética fornece uma visão do possível mecanismo de adsorção, juntamente com as vias de reação. O tempo residência de um soluto na superfície adsorvente é importante para determinar se o processo atinge o equilíbrio ou não, e também para estimar a taxa de adsorção total (Sen Gupta & Bhattacharyya, 2011).

Diferentes modelos e equações teóricas são usadas para a obtenção do melhor ajuste dos dados experimentais e determinar a cinética apropriada para o processo de adsorção. Entre os modelos mais estudados se podem encontrar: modelo de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem. A determinação dos parâmetros de adsorção a partir dos modelos permite otimizar as vias do mecanismo de adsorção, expressar a dependência das propriedades da superfície do adsorvente aos resultados da sorção.

3.7.1. Modelo de pseudo-primeira-ordem

Este modelo, descrito pela Equação 2 (Lagergren, 1898), assume que a quantidade de remoção do adsorvato é diretamente proporcional à diferença da quantidade adsorvida e ao número de sítios ativos do sólido adsorvente e, geralmente, se ajusta a processos onde a etapa determinante é a difusão superficial.

$$q_t = q_1(1 - e^{(-k_1t)}) \quad (2)$$

Onde q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a adsorção no tempo t (min), q_1 é a quantidade adsorvida ($\text{mg}\ \text{g}^{-1}$), k_1 (min^{-1}) é a constante de pseudo-primeira-ordem.

3.7.2. Modelo de pseudo-segunda-ordem

Este modelo descrito pela Equação 3 (Ho & McKay, 1999) e se baseia na capacidade de adsorção da fase sólida, além prevê o comportamento do todo o tempo estudado e indica que a quimiossorção é a etapa determinante do processo.

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + (t/q_2)} \quad (3)$$

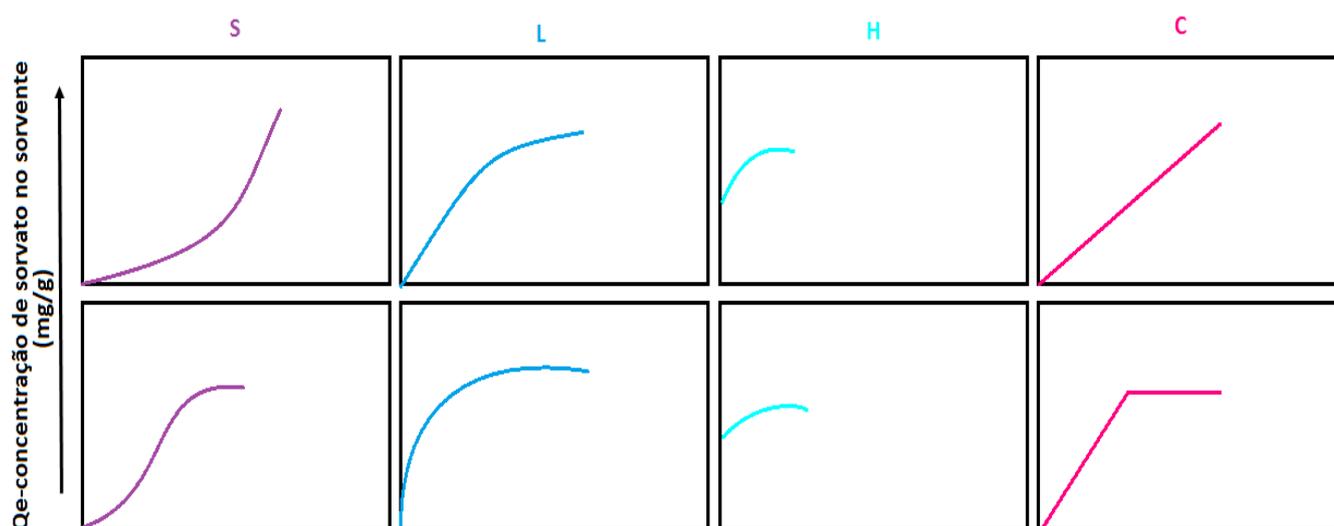
Onde q_t ($\text{mg}\ \text{g}^{-1}$) é a adsorção no tempo t (min), q_2 é a quantidade adsorvida ($\text{mg}\ \text{g}^{-1}$), k_2 ($\text{g}\ \text{mg}^{-1}\ \text{min}^{-1}$) é a constante de pseudo-segunda-ordem.

3.8. Isotermas de adsorção

Para avaliar adequadamente um sistema de adsorção é importante estabelecer a correlação mais apropriada para as curvas de equilíbrio. Informações importantes em relação a como as moléculas se distribuem entre a fase líquida e a fase sólida, quando o equilíbrio é alcançado, podem ser interpretadas baseando-se na isoterma de adsorção (Giles et al., 1974).

Segundo Giles, Smith and Huitson (1974), o sistema de classificação para isotermas de sorção em solução aquosa, dividido em quatro classes principais de acordo com a natureza da inclinação da porção inicial da curva, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5. Sistema de classificação das isotermas. Fonte: modificação de Giles, Smith and Huitson, 1974



As quatro classes de isotermas propostas por (Giles, Smith and Huitson, 1974) podem ser definidas assim:

1. Isotherma “S”: é caracterizada por uma inclinação inicial com tendência à verticalização como aumento da concentração de soluto na solução e consequente aumento das moléculas sorvidas, o que sugere que a afinidade entre o sorvente e o sorvato a baixas concentrações é menor que a afinidade entre o soluto e solvente;
2. Isotherma “L” (Langmuir): é caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração de soluto na solução, o que indica alta afinidade do sorvente pelo soluto a

baixas concentrações e a diminuição da superfície livre do sorvente. As moléculas são sorvidas na superfície, às vezes os íons sorvidos apresentam atração intermolecular particularmente forte;

3. Isoterma “H” (High affinity): é caracterizada por uma inclinação inicial muito grande (vertical) seguida por uma região quase horizontal, o que indica alta afinidade do sorvente pelo soluto, muitas vezes dada por solutos sorvidos como micelas iônicas. Portanto, existem diferentes modelos empregados para avaliar as isotermas de adsorção, alguns dos mais importantes são os modelos de isotermas Langmuir, Freundlich, e Redlich- Peterson.
4. Isoterma “C” (Partição constante): é caracterizada por uma inclinação constante indicando que o soluto é sorvido mais rapidamente que o solvente.

Os dados experimentais dos experimentos de adsorção podem ser ajustados a diferentes modelos de isotermas para estudar o equilíbrio do sistema e, entre os principais modelos podem-se encontrar: Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

3.8.1. Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir é muito utilizada para a descrição de dados experimentais de adsorção. O modelo de Langmuir supõe a adsorção de moléculas sob um número fixo bem definido e localizado de sítios, todos energeticamente equivalentes, com capacidade de adsorver apenas uma molécula por vez, e sem que esta interaja com as demais adsorvidas pelos sítios vizinhos, o que equivale a considerar o mesmo calor de sorção para todos os centros ativos da superfície (Langmuir, 1918).

$$q_e = qm k_L \frac{C_e}{1+k_L C_e} \quad (4)$$

Onde q_e (mg g^{-1}) é a máxima quantidade adsorvida, qm é a máxima capacidade de adsorção (mg g^{-1})

¹); K_L é a constante de Langmuir ($L\ mg^{-1}$) e C_e é a concentração dos íons em equilíbrio ($mg\ L^{-1}$).

3.8.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich tem ampla aplicação em sistemas heterogêneos. O modelo de Freundlich leva em consideração as interações entre o substrato e o substrato adsorvido, tendo em conta a heterogeneidade da superfície do material adsorvente (Rad et al., 2015).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde q_e ($mg\ g^{-1}$) é a quantidade adsorvida no equilíbrio, K_F ($mg^{1-n}\ L^n\ g^{-1}$) e n é o coeficiente de afinidade de Freundlich e C_e é a concentração dos íons em equilíbrio ($mg\ L^{-1}$).

3.8.3. Isoterma de Redlich- Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é usada para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações e pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos (Wu et al., 2010).

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + aR C_e^\beta} \quad (6)$$

Onde q_e ($mg\ g^{-1}$) é a máxima quantidade adsorvida no equilíbrio, K_R é a constante de Redlich- Peterson ($L\ mg^{-1}$), aR é a constante de Redlich-Peterson e C_e é a concentração dos íons em equilíbrio ($mg\ L^{-1}$).

3.9. Termodinâmica de adsorção

O estudo da termodinâmica de adsorção envolve a determinação de parâmetros: a energia livre de Gibbs, a entalpia e entropia do sistema de adsorção. A estimativa desses parâmetros termodinâmicos é muito importante, já que permitem determinar se o processo é espontâneo ou não, exotérmico ou endotérmico, além de indicar a natureza física ou química do processo de adsorção.

A energia livre de Gibbs (ΔG) indica a espontaneidade do processo; quando o valor do ΔG é negativo, o processo é espontâneo, favorável e o adsorvato apresenta alta afinidade com pelo sólido adsorvente. A entalpia do sistema de adsorção (ΔH) indica se o processo libera ou absorve energia onde para valores positivos de ΔH indicam que o processo é endotérmico e para valores negativos exotérmico. A entropia do sistema (ΔS) indica o comportamento da interface adsorvente/adsorvato, onde valores positivos de indicam que há um aumento da desorganização na interface.

Para estudar a termodinâmica do processo de adsorção é importante considerar a terceira lei da Termodinâmica (*Equação 9*), que estabelece um limite inferior fundamental para a temperatura da matéria chamado zero absoluto, e brinda informação para medir ou calcular a entropia absoluta de uma substância (Laughlin & Soffa, 2018). Ao combinar a equação da terceira lei da termodinâmica com a equação da energia livre de Gibbs (*Equação 7*); leva à equação de Van't Hoff (*Equação 10*) que mede as mudanças do equilíbrio com a variação da temperatura, e utilizada para o cálculo de parâmetros termodinâmicos nos processos de adsorção (Lima et al., 2019).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e^\circ \quad (7)$$

$$K_e^\circ = \frac{1000K_R[\text{adsorbate}]^\circ}{\gamma} \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

$$\ln K_e^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (10)$$

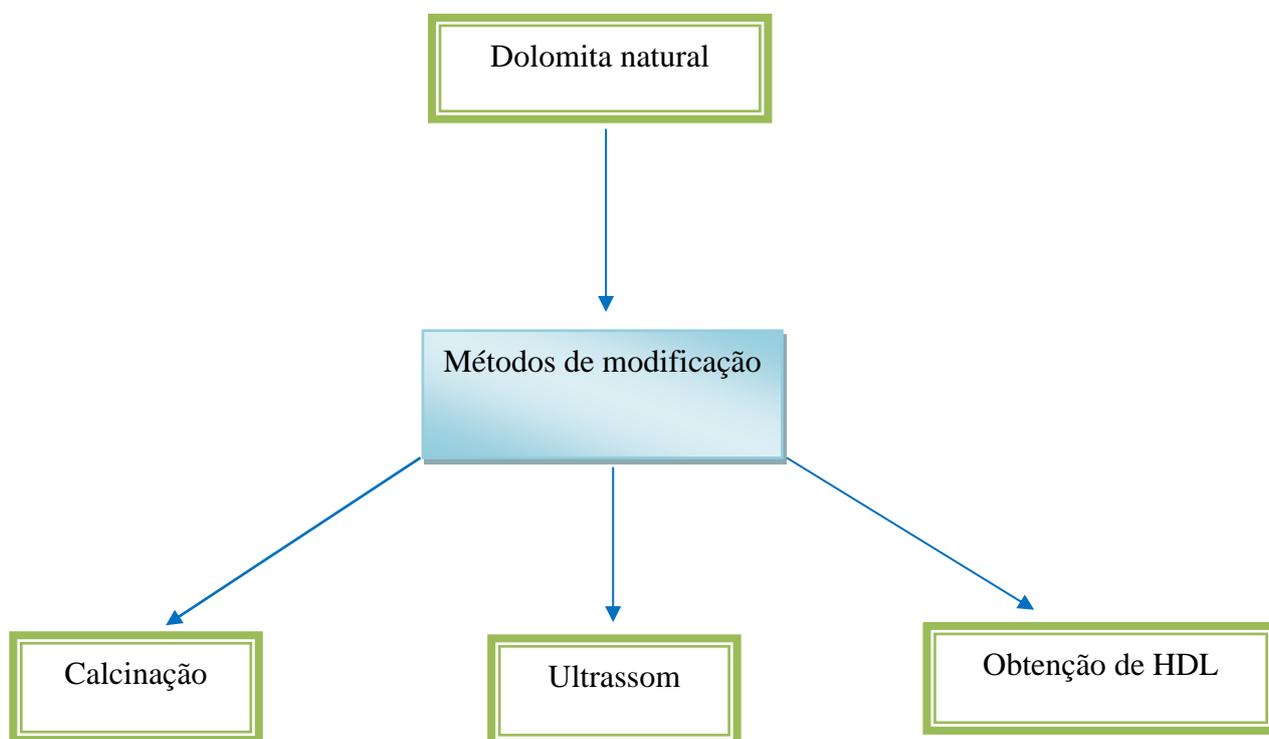
Onde ΔG° é a energia livre de Gibbs, R é a constante universal dos gases ideais ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T é a temperatura em K, γ é o coeficiente de atividade (1 para soluções diluídas), $[\text{adsorvato}]^\circ$ é a concentração do adsorvato em (mol L^{-1}), K_R é a constante das isotermas, K_e° é a constante do equilíbrio termodinâmico (adimensional), ΔH° é a entalpia e ΔS° a entropia do processo.

4. Materiais e métodos

4.1. Sólidos adsorventes

A Figura 6 ilustra os métodos utilizados para a modificação da dolomita natural com o objetivo de obter novos materiais adsorventes para sua aplicação na remoção de fosfato em solução aquosa. Os materiais adsorventes de interesse foram: a dolomita natural, a dolomita submetida ao tratamento térmico (calcinação), a dolomita modificada com ultrassom e, por fim, a dolomita como precursor de um hidróxido duplo lamelar (argila HDL).

Figura 6. Métodos de modificação para a obtenção de materiais adsorventes a partir da dolomita natural.
Fonte: este trabalho



4.1.1. Dolomita Natural

A dolomita natural com 98 % de pureza foi fornecida pela TemSuplemento (São Paulo-Br).

4.1.2. Dolomita calcinada

O sólido calcinado foi preparado por tratamento térmico em uma mufla Quimis modelo Q318S (Figura 7). A temperatura e o tempo de calcinação foram determinados pelo análise de termogravimetria

TGA. A dolomita natural foi analisada por TGA com o objetivo de determinar sua temperatura de decomposição que foi determinada a 800 ° C e um tempo de 4 h-parâmetros utilizados para calcinar o sólido utilizando a mufla.

Figura 7. Mufla utilizada para calcinação da dolomita. Fonte: Este trabalho.



4.1.3. Dolomita modificada com ultrassom

O sólido modificado por ultrassom foi preparado utilizando um banho de ultrassom UNIQUE, 40kHz – 250W, USC-1600A. Foram preparados diferentes sólidos variando os parâmetros onde foi modificada a temperatura do banho de ultrassom (temperatura ambiente e 45 ° C) e o tempo de sonicação (15, 30 e 60 min), para um total de 6 sólidos obtidos (três amostras a temperatura ambiente variando o tempo de sonicação e outras três obtidas a 45 ° C).

As amostras foram preparadas pela adição de 10,0 g de dolomita natural em 200 mL de água deionizada, posteriormente, cada amostra foi submetida a banho de ultrassom, como indicado na Figura 8. Para cada teste a massa de sólido e o volume de água foi constante, posteriormente, a soluções foram filtradas e levadas a secagem para sua posterior caracterização.

Figura 8. Modificação da dolomita com ultrassom. Fonte: este trabalho.



4.1.4. Modificação química da dolomita-Síntese de hidrotalcita (CaMgAl-HDL)

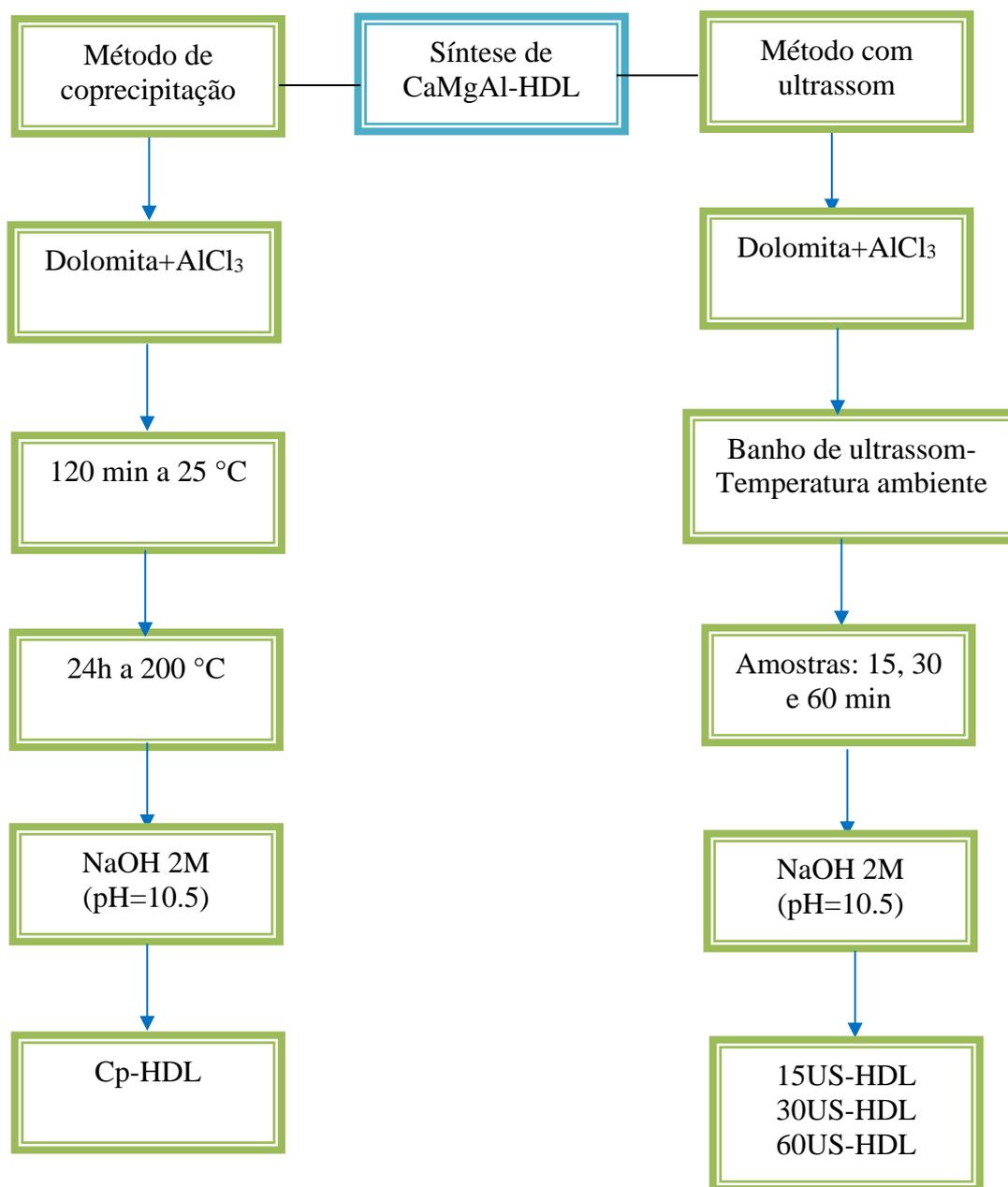
A dolomita natural foi utilizada como precursora de uma argila do tipo hidrotalcita denominada CaMgAl-HDL. A hidrotalcita foi obtida aplicando o método convencional de coprecipitação para a síntese de hidrotalcitas e, também, foi aplicado um método assistido por ultrassom mediante a metodologia conforme apresentada no fluxograma da Figura 9.

O método convencional de coprecipitação foi realizado de acordo com Mao et al (2018) com algumas adaptações metodológicas. Uma solução de dolomita foi preparada misturando 10.0 g de dolomita em 200 mL de água deionizada, posteriormente foi adicionada uma solução de alumínio a qual foi preparada dissolvendo 10.75 g de AlCl_3 (99.99%) em 100 mL de água deionizada ((Ca + Mg): Al = 1). As soluções de dolomita e alumínio foram misturadas e agitadas por 120 min a 25 °C. Em seguida, as amostras foram filtradas e os precipitados foram submetidos a tratamento hidrotérmico usando um banho de água a 200 °C por 24h em estufa de agitação. Na sequência, adicionou-se uma solução de NaOH concentração 2 mol L^{-1} até ajustar o pH a 10.5 sob agitação à temperatura ambiente durante 2h. O precipitado sólido foi filtrado,

lavado com água deionizada e levado à secagem durante a noite a 80 °C. O precipitado final foi identificado como Cp-HDL.

A CaMgAl-HDL obtida pelo método assistido por ultrassom foi preparado nas mesmas condições do método convencional de coprecipitação. Foi misturado 10.0 g de dolomita em 200 mL de água deionizada, e ainda uma solução de 10.75 g de AlCl₃ em 100 mL de água deionizada foi adicionada. A amostra foi sonicada usando banho de ultrassom (40 kHz – 250 W, USC – 1600A, UNIQUE). Foram realizados testes modificando o tempo sonicado (15, 30 e 60 min) em temperatura ambiente. Após o processo de cavitação, foi adicionado NaOH 2 mol L⁻¹ para ajuste do pH a 10.5. Os precipitados sólidos foram separados, lavados e levados a secagem. Os sólidos precipitados foram identificados como 15US-HDL, 30US-HDL e 60US-HDL.

Figura 9. Fluxograma para síntese de HDL. Fonte: Este trabalho.



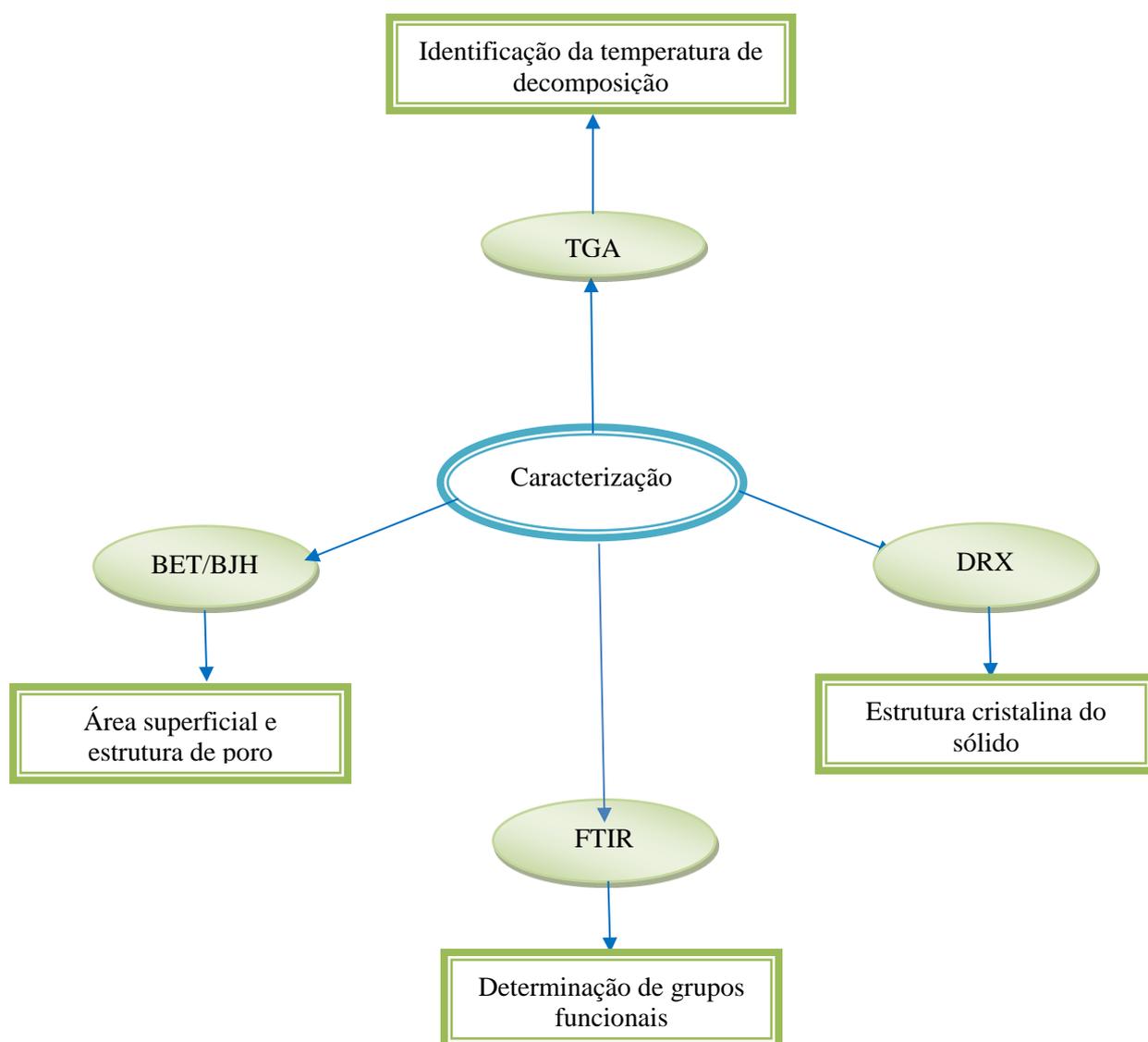
4.2. Caracterização

A Figura 10 indica os métodos utilizados para a caracterização dos sólidos adsorventes e o principal parâmetro para análise obtido em cada um deles. Os sólidos foram caracterizados por análises de termogravimetria (TGA), difração de raios X (DRX), medidas de área específica e tamanho de poros (BET/BJH) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

A análise TGA foi realizado usando um equipamento SDT modelo Q600 da TA - Instruments-

Waters. A determinação da área superficial e tamanho do poro foi realizado por a metodologia BET-BJH usando um equipamento Nova Station A com nitrogênio como gás inerte. Os difratogramas dos materiais foram obtidos utilizando um difratômetro de raios-X Bruker modelo D2 Phaser, usando radiação Cu- α , empregando-se o método do pó avaliado para o ângulo de difração 2θ , onde θ é o ângulo de incidência da radiação medido em graus ($^{\circ}$), entre 5 e 70° . Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier foram realizados usando um espectrofotômetro de absorção no infravermelho, modelo Frontier marca Perkin (as análises foram realizadas antes e após da adsorção).

Figura 10. Métodos de caracterização dos materiais adsorventes. Fonte: este trabalho.



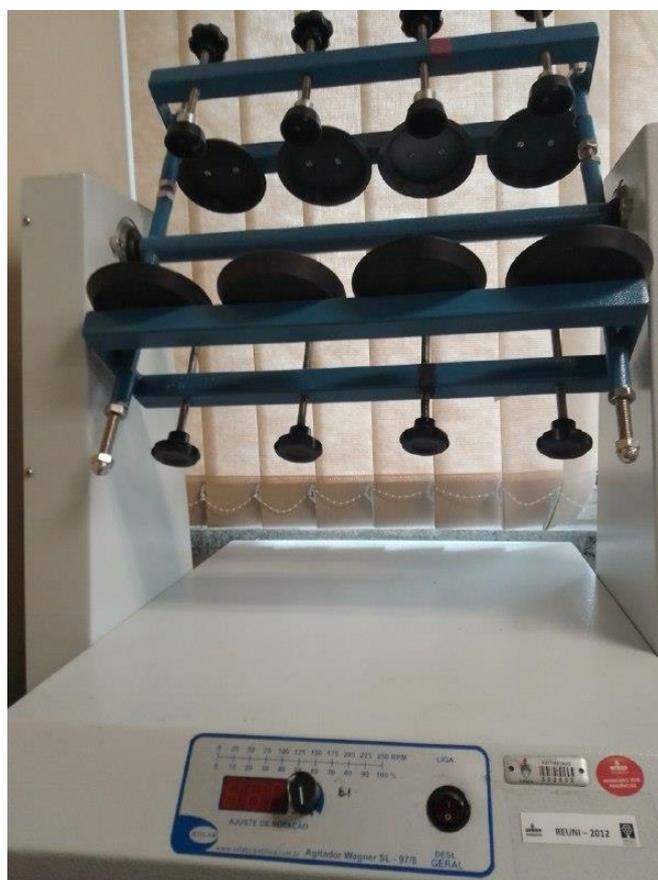
4.3. Ensaios de adsorção de fosfato

Os ensaios de adsorção de fosfato para os sólidos adsorventes de interesse (dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e hidrotalcita) foram feitos usando um agitador de Wagner e frascos Schott (Figura 11). Os testes foram realizados com uma solução “stock” de fosfato (10 mg L^{-1}) com um volume de 100 mL. Em cada ensaio, o adsorvente foi introduzido na solução e se avaliaram os parâmetros de interesse (pH, concentração do sólido e tempo de contato).

O efeito do pH foi realizado em uma faixa de 3-11, num tempo de contato de 60 min e uma concentração dos sólidos adsorventes de $1 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$. O efeito da concentração do sólido adsorvente foi realizado usando diferentes massas dos sólidos (0.5-5 g), o tempo de contato usado foi de 60 minutos e o pH utilizado foi o valor mais eficiente determinado no ensaio anterior.

Posteriormente, analisou-se o tempo de residência usando os parâmetros de concentração e pH mais adequados obtidos nos ensaios anteriores. Estudaram-se diferentes períodos de tempo (5-300 min).

Figura 11. Agitador de Wagner marca Solab utilizado no estudo de adsorção de fosfato. Fonte: este trabalho.



Todos os experimentos de adsorção de fosfato com os diferentes sólidos foram realizados em triplicata utilizando o tamanho de partícula <0.355 mm. O teor de fosfato foi determinado através do método de azul de molibdênio (Caspers, 1985). As amostras foram analisadas num espectrofotômetro modelo T-80-PG Instruments, no comprimento de onda de 420 nm. A quantidade de fosfato adsorvida nos sólidos foi calculada usando a *Equação 11*.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (11)$$

Onde q_t (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida no tempo t , C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial do fosfato, C_t (mg L^{-1}) é a concentração do fosfato no tempo t , V (L) é o volume da solução de fosfato, m (g) é a massa do sólido adsorvente.

4.4. Experimentos de adsorção de fosfato (método de superfície de resposta)

Para a otimização dos parâmetros de adsorção obtidos nos experimentos anteriormente descritos, realizou-se um planejamento experimental (DOE) com o objetivo de obter a superfície de resposta e prever as condições ótimas para o processo de adsorção de fosfato com os diferentes sólidos. O planejamento DOE foi efetuado com análise em composto central (projeto Box-Behnken de 3 fatores/1 bloco/15 execuções). As variáveis estudadas foram pH, dosagem de sólidos e tempo de contato, enquanto a porcentagem de remoção de fosfato foi selecionada como função de resposta. Esses parâmetros e suas faixas de variação foram avaliados em 3 níveis onde as condições experimentais de adsorção foram obtidas por meio de experimentos em batelada usando uma solução de fosfato de 15 mg L^{-1} . A concentração residual de fosfato foi analisada pelo método azul de molibdênio (Caspers, 1985) usando um espectrofotômetro modelo T80-PG Instruments, a 420 nm.

4.5. Cinética de adsorção

Para o estudo da cinética de adsorção do fosfato usando dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e HDL como sólidos adsorventes foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem (Equação 2) e pseudo-segunda-ordem (Equação 3). Os dados experimentais obtidos a partir dos estudos de tempo de contato foram usados para analisar o mecanismo da cinética de sorção

usando as equações descritas no item 3.7.

4.6. Isotermas de equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção foram construídas usando as melhores condições experimentais obtidas para pH, concentração dos sólidos e de tempo de contato, através da realização de experimentos onde foi variada a concentração da solução de fosfato ($10\text{-}250\text{ mg L}^{-1}$). Os experimentos foram realizados em quatro diferentes temperaturas 298, 308, 318 e 328 K, utilizando um agitador com controle de temperatura (Figura 12). Os dados experimentais da concentração do fosfato sorvido na fase sólida em função da concentração de equilíbrio na fase fluida foram ajustados aos modelos de Langmuir (Equação 4), Freundlich (Equação 5) e Redlich-Peterson (Equação 6), conforme foi descrito no item 3.8.

Figura 12. Agitador marca Newlab utilizado para a determinação de isotermas de adsorção de fosfato. Fonte: este trabalho.



4.7. Termodinâmica de adsorção

Com os resultados das isotermas de adsorção nas diferentes temperaturas testadas foram determinados os parâmetros termodinâmicos a partir da equação da energia livre de Gibbs (Equação 7) e a equação de Van't Hoff (Equação 9), conforme à informação descrita no item 3.9.

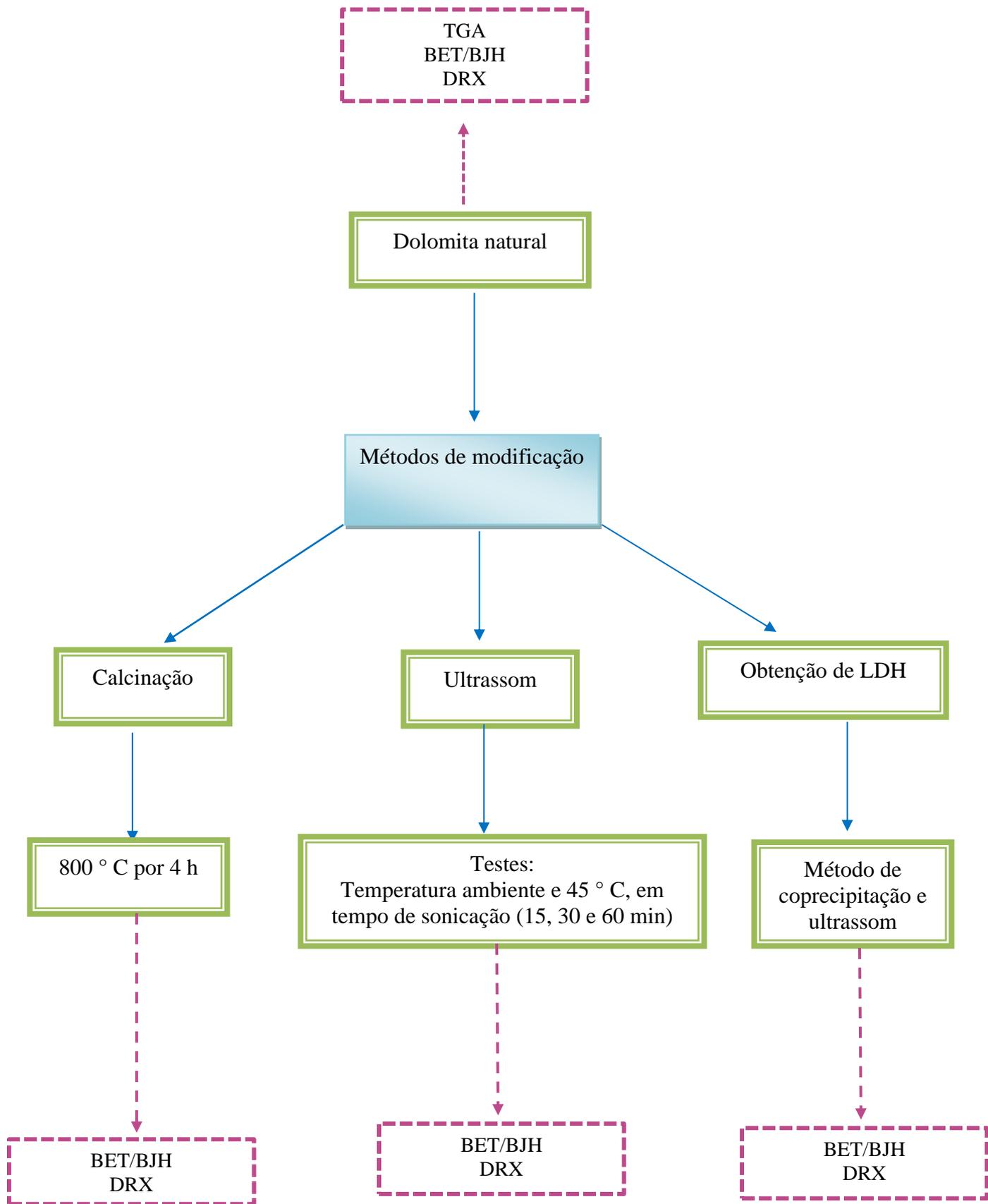
5. Resultados e discussão

A dolomita foi modificada utilizando diferentes técnicas: calcinação, banho de ultrassom e ainda foi usada como principal precursor na obtenção de uma argila lamelar tipo hidrotalcita. O objetivo das modificações foi melhorar as propriedades adsorventes da dolomita no seu uso na remoção de fosfato. Os sólidos obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas, como se pode observar na Figura 13. Posteriormente, foi testada a capacidade de remoção de fosfato onde foram avaliadas três variáveis: pH, tempo de contato e concentração do sólido adsorvente. Sequencialmente, os dados experimentais foram ajustados a modelos cinéticos e isotérmicos. A termodinâmica do processo também foi estudada. No presente capítulo, apresentam-se os resultados e a discussão acerca dos mesmos.

5.1. Obtenção e caracterização dos materiais adsorventes

A Figura 13 indica os diferentes métodos e materiais adsorventes obtidos para estudar sua aplicação na remoção de fosfato em solução aquosa. Incluem-se também os métodos de caracterização implementados em cada caso.

Figura 13. Obtenção e caracterização dos materiais adsorventes. Fonte: Este trabalho.

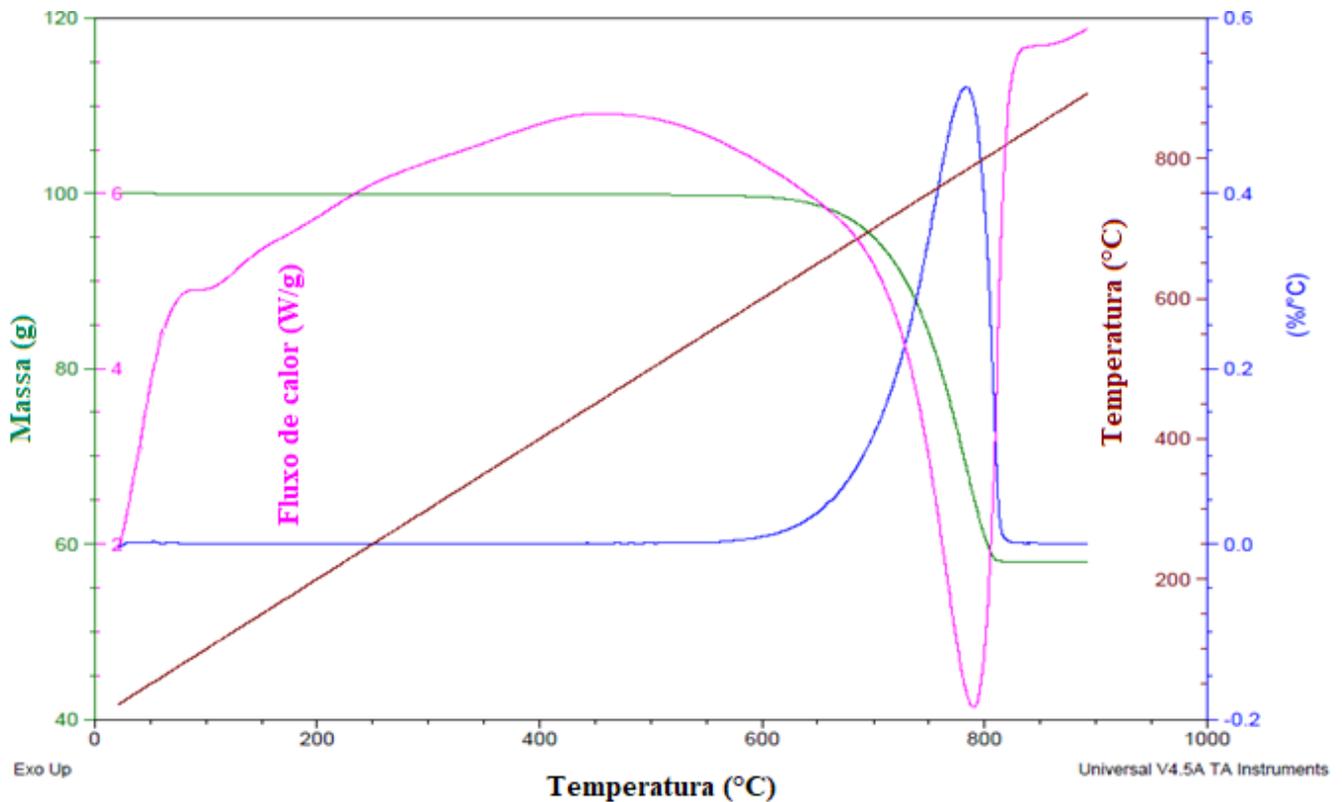


5.1.1. Obtenção da dolomita Calcificada

A dolomita calcificada foi obtida a partir da dolomita natural submetida a tratamento térmico. Este método foi implementado pois a dolomita natural pode ser convertida em óxidos de cálcio e magnésio quando é submetida a calcinação. Nesse caso, a análise de TGA foi realizado com o objetivo de determinar a temperatura adequada de decomposição da dolomita e sua conversão dos óxidos.

O gráfico do análise TGA para a amostra de dolomita natural se apresenta na Figura 14.

Figura 14. Curva de TGA para a dolomita natural. Fonte: este trabalho.

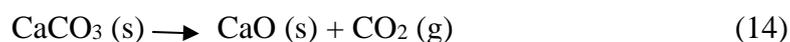
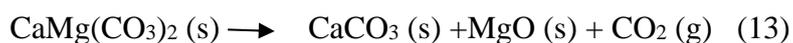
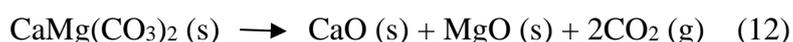


A Figura 14 indica o perfil característico da decomposição do carbonato em óxido após a calcinação. De acordo com Barcina et al (1997), neste processo ocorre uma transformação do tipo CaCO_3/CaO que facilita a mobilização do magnésio com uma cinética favorável e, portanto, a formação de CO_2 que encontra-se associada também à formação de MgO . A curva TGA apresentada na Figura 14, mostra que a dolomita natural usada neste trabalho começa a fase de decomposição em aproximadamente 600 °C e é concluída em 800 °C, onde pode ser evidenciada uma perda de massa de ~40 %. Este valor é menor do que o valor estequiométrico teórico de 47.8 % que deveria ter perdido a dolomita durante a calcinação, o qual indica que

o processo de decomposição do sólido não foi concluído completamente. Portanto, para a obtenção da dolomita calcinada para seu uso como material adsorvente no presente trabalho, foi utilizada a temperatura obtida do TGA da dolomita natural (800 °C), embora os resultados indiquem que o processo não foi concluído totalmente, nessa temperatura foi possível calcinar ~90 % da dolomita.

Comparando os valores de temperatura de decomposição obtidos com outros estudos, foi encontrado que vários autores reportam diferentes temperaturas de calcinação para a dolomita com uma faixa de calcinação variável entre 750 e 1000 °C (Correia et al., 2015; Sasaki et al., 2013; K. Wang et al., 2015). Esta variação de temperatura pode ser explicada em termos da complexidade do processo e fatores como a taxa de aquecimento, tamanho da partícula, quantidade de amostra e condições atmosféricas. Além disso, uma lenta liberação de CO₂ na amostra durante o tratamento térmico pode alterar a pressão parcial do gás e afetar a temperatura de calcinação (García et al., 2020).

De acordo com K. Wang et al (2015), a decomposição da dolomita por tratamento térmico pode seguir uma rota de decomposição de um estágio; onde CaO e MgO são formados de acordo com a Equação 12. No entanto, Lavat & Grasselli (2015) mostraram que o processo de decomposição da dolomita ocorre ao longo de várias fases, onde a primeira etapa inclui a liberação de energia livre e absorção de água numa temperatura aproximada de 100 °C; a segunda etapa envolve a decomposição endotérmica da dolomita em 780 °C, onde o carbonato duplo é primeiro decomposto para MgO e CaCO₃ (Equação 13); e finalmente, a terceira fase envolve a decomposição endotérmica da calcita em torno a 815 °C, onde o CaCO₃ é decomposto em CaO (Equação 14). Ambos mecanismos descritos pelos autores mencionados mostram que a decomposição da dolomita produz os óxidos de cálcio e magnésio e, ainda, dióxido de carbono.



5.1.2. Obtenção da dolomita tratada com ultrassom

A dolomita foi submetida a modificação utilizando o método físico de ultrassom. Nesse processo, foi avaliada a hipótese se as ondas de cavitação causadas pelo ultrassom podem influenciar a geração de novos sítios ativos na dolomita com o fim de aumentar sua capacidade como adsorvente. Para tal fim, foram testadas várias condições, como variação da temperatura do banho de ultrassom e do tempo de sonicação.

Como pode ser observado na Tabela 1, os resultados sobre as condições de tempo e temperatura estudadas para a modificação, mostram que a área superficial do sólido aumentou com a aplicação do ultrassom. O sólido tratado a 45 °C por 30 min de tempo de cavitação apresentou uma área de superfície maior do que as outras amostras tratadas nas diferentes condições avaliadas.

Esses resultados confirmaram a hipótese levantada, já que o efeito causado pelo banho de ultrassom na superfície da dolomita foi devido ao fenômeno da cavitação e às ondas sônicas, onde é possível formar facilmente bolhas, as quais podem colapsar causando a formação de novos sítios ativos e aumentando sua superfície e, portanto, o material é modificado melhorando suas propriedades como adsorvente (descrito e analisado com profundidade no item 5.2. Caracterização dos materiais adsorventes).

5.1.3. Obtenção da hidrotalcita CaMgAl – HDL (HDL)

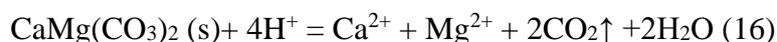
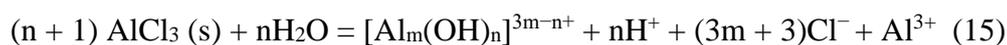
A dolomita é um mineral interessante na obtenção de argilas porque é um carbonato duplo de Ca e Mg [CaMg(CO₃)₂], que pode ser usado como fonte de baixo custo para obter materiais do tipo hidrotalcita que são hidróxidos duplos lamelares promissórios na imobilização de contaminantes, como descrito anteriormente.

A Figura 9 mostra as duas metodologias utilizadas neste trabalho para obter CaMgAl–HDL. Ambas as metodologias são baseadas na coprecipitação de HDL, porém diferem no meio para fornecer energia ao processo.

O método convencional de coprecipitação envolve uma etapa de dissolução sob agitação, seguido de um tratamento hidrotérmico a alta temperatura e com agitação prolongada (200 °C/24h), onde finalmente, a

HDL é coprecipitada em pH básico. Em comparação com o método de coprecipitação, neste trabalho foi proposto um método de obtenção da HDL usando ultrassom, com o objetivo de substituir a agitação e o tratamento hidrotérmico.

Para a obtenção da HDL foi necessária a reação entre AlCl_3 e dolomita, a qual pode ser expressa pelas seguintes equações (Mao et al., 2018):



Onde AlCl_3 é um ácido de Lewis que pode ser hidrolisado para dar cátions polinucleares de hidroxialumínio $[\text{Al}_m(\text{OH})_n]^{(3m-n)+}$ e H^+ como é mostrado no primeiro estágio (Turner, 1976).

Os íons H^+ reagem para dissolver a dolomita (sob agitação no método convencional e sonicação no método assistido por ultrassom), onde as soluções finais contêm Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} fornecidos pela mistura entre a dolomita e AlCl_3 . Este é um passo importante para a troca do cátion pelos prótons, para assim incorporar outros íons de metal no material.

Para a síntese pelo método convencional de coprecipitação, diversos autores reportam que o tratamento hidrotérmico é uma importante etapa antes da coprecipitação de HDL, por melhorar o a dissolução dos cátions na solução (Gerds et al., 2012; Mao et al., 2018; Tsyganok & Sayari, 2006). No método assistido por ultrassom, foi substituída a agitação e o tratamento hidrotérmico pela sonicação, devido a que o ultrassom gera dois fenômenos físicos: ativação específica da cavitação acústica e *streaming* acústico (Ambedkar et al., 2011), assim, a cavitação pode quebrar ligações entre as moléculas e gerar a estrutura da HDL rapidamente. Portanto, nesse método, a síntese ocorre em um curto período de tempo e menor temperatura (menor gasto energético), melhorando as condições do processo.

5.2. Caracterização dos sólidos adsorventes

Os sólidos foram caracterizados por análises de difração de raios X (DRX), medida de área específica e tamanho de poros (BET/BJH).

5.2.1. Medida de área específica e tamanho de poros (BET/BJH)

A Tabela 1 indica os resultados da área superficial (BET), volume de poro e diâmetro de poro (BJH) para a dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e HDL.

Tabela 1. Caracterização área superficial (BET) e tamanho do poro (BJH). Fonte: este trabalho.

	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Volume do Poro (mL g ⁻¹)	Raio do Poro (nm)
Dolomita Natural	2.350	0.003	2.154
Dolomita Calcinada	6.229	0.004	1.121
Ultrassom 25°C	4.361		1.98
15 min	4.410	0.004	2.44
30min	3.803		2.03
60min			
Ultrassom 45°C	5.293	0.003	1.97
15 min	7.563	0.004	2.48
30min	6.370	0.003	2.36
60min			
Hidrotalcita	55.51	0.320	6.16
Cp-HDL	61.20	0.345	7.22
15US-HDL	77.52	0.405	8.82
30US-HDL	78.40	0.470	8.01
60US-HDL			

Na Tabela 1 se pode observar que a dolomita calcinada possui uma área superficial 2.7 vezes maior, quando comparada com a dolomita natural (6.229 m² g⁻¹ a 2.350 m² g⁻¹) e, ainda, apresentou um ligeiro aumento no volume do poro (0.004 a 0.003 mL g⁻¹). Quanto ao diâmetro dos poros, os sólidos apresentaram valores de 1.213 e 2.154 nm para a dolomita calcinada e natural, respectivamente,

os quais indicam que são materiais de natureza principalmente microporosa.

O aumento evidenciado na área de superfície para o sólido calcinado pode ser atribuído à decomposição do carbonato e a formação dos óxidos CaO e MgO. A diminuição do diâmetro do poro sugere um rearranjo cristalino, assim como também a formação de óxidos microcristalinos (K. Wang et al., 2015). Os resultados mostraram que a calcinação da dolomita aumentou a área de superfície do sólido tornando-o um material mais adequado para uso na imobilização de poluentes como o caso do fosfato.

Para o caso da dolomita modificada com banho de ultrassom, pode-se observar que os sólidos exibem características de estrutura mesoporosa porque os valores de diâmetro dos poros são maiores do que 2 nm, o qual indica que o ultrassom gerou uma mudança no tipo do poro em comparação com a dolomita natural. Ainda, é possível verificar que nas diferentes condições estudadas que a área superficial aumenta quando a dolomita é tratada com ultrassom em comparação com a dolomita natural, sendo que o sólido tratado a 45 ° C por 30 min de tempo de cavitação, foi o que apresentou uma área superficial maior. O material mostrou uma propriedade de superfície melhorada induzida pelo tratamento de ultrassom, que aumentou três vezes mais a área superficial específica do sólido natural.

O efeito causado pelo banho de ultrassom na superfície sólida da dolomita é devido ao fenômeno da cavitação e da onda sônica aplicada no meio líquido, causando a formação de novos poros na superfície. Este fenômeno ocorre porque a cavitação gerada pelo ultrassom causa um alto efeito de cisalhamento e forte fluxo acústico no meio líquido; colapsando violentamente nas partículas sólidas, resultando em poros profundos na superfície do material (Low et al., 2018; Sun et al., 2015).

Quanto aos resultados de medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio para a HDL, na Tabela 1 é possível observar que as HDL obtidas foram de natureza principalmente mesoporosa, o qual é semelhante aos dados reportados para outros tipos de hidrotalcitas como ZnMgAl-LDHs (Tao et al., 2018).

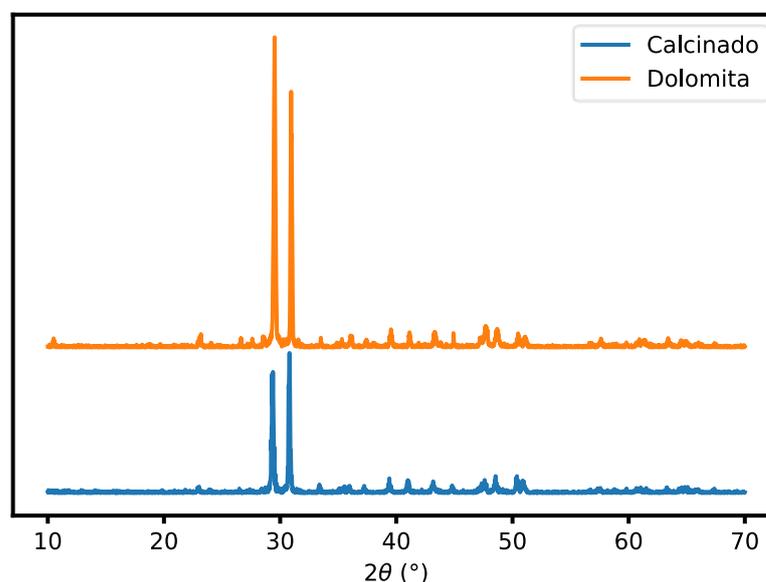
As HDLs produzidas pelo método assistido por ultrassom apresentaram características

melhoradas em relação ao sólido obtido pelo método convencional. Além disso, os resultados sobre as diferentes condições estudadas mostraram que os materiais exibiram uma área semelhante e valores ligeiramente superiores quando expostos ao tempo de cavitação prolongado onde, com um tempo de 15 minutos de ultrassom, houve um aumento de 10% na área superficial e, com 30 minutos, de 39 %. Ainda, com 15 min de ultrassom, houve um aumento de 17 % no tamanho médio dos poros e, com 30 min, o aumento foi de 43 %, quando comparado com a Cp-HDL. Esses fatos são importantes porque reduzem o tempo de síntese e, portanto, o gasto energético no processo. Além da importância para melhorar a síntese de HDL, esses resultados são relevantes para uso em adsorção, pois a capacidade de remoção do soluto também está relacionada à área de superfície disponível no adsorvente sólido e ao tamanho da molécula do adsorvato.

5.2.2. Difração de raios X (DRX)

A Figura 15 mostra os padrões DRX para a dolomita natural e calcinada.

Figura 15. Padrões de raios-X para a dolomita natural e calcinada. Fonte: este trabalho.



Pode-se observar na Figura 15 que tanto a dolomita natural quanto a calcinada são materiais cristalinos e apresentam diversos picos de difração. Esses sinais foram atribuídos à fase carbonato da dolomita $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ localizada em 31°, 35°, 41°, 45°, 50° e 51°. Além disso, as amostras mostram um

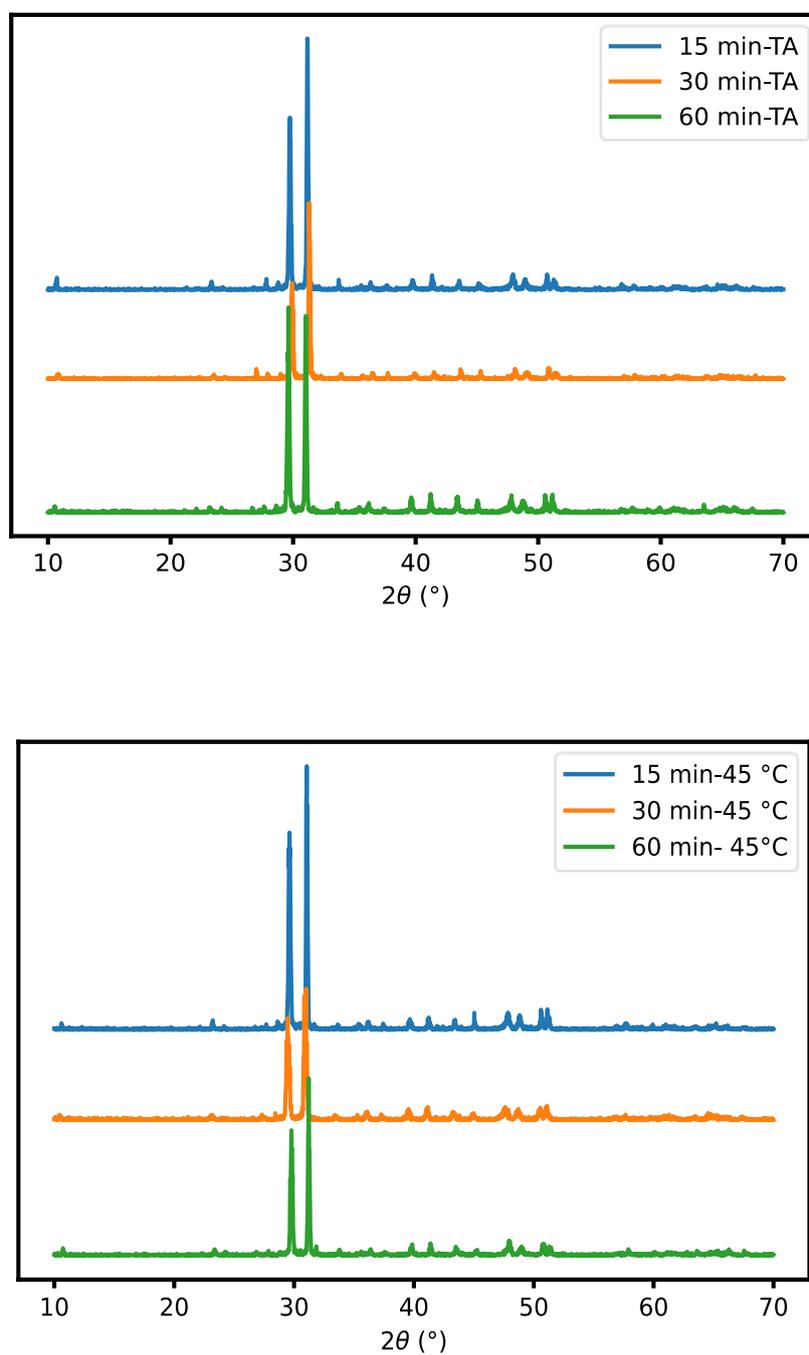
sinal principal em 29° correspondendo à fase de calcita.

Para o sólido calcinado, é observado que o tratamento térmico diminui significativamente a magnitude dos picos correspondentes ao carbonato de cálcio e magnésio (sinal 31°) e carbonato de cálcio (sinal 29°) na dolomita calcinada em comparação com a dolomita natural, o qual verifica os resultados obtidos no TGA que mostram uma decomposição incompleta da dolomita, sugerindo a presença da fase carbonática na amostra após calcinação. No entanto, a redução significativa dos sinais após a calcinação pode ser causada pela decomposição e a formação dos óxidos dos metais, ou seja, os sinais de características de espécies de carbonato diminuem devido à liberação na forma de CO₂ durante o tratamento térmico. Além disso, os sinais em 36° e 39° são características para CaO, e o sinal em 43° pode ser atribuído ao MgO (Correia et al., 2015). Os resultados obtidos são similares aos reportados na literatura por outros estudos (Correia et al., 2015; Lavat & Grasselli, 2015; Rives et al., 2013).

Para os sólidos obtidos pela modificação com ultrassom a temperatura ambiente (TA) e a 45 °C, em diferentes tempos, o perfil de DRX pode ser observado na Figura 16.

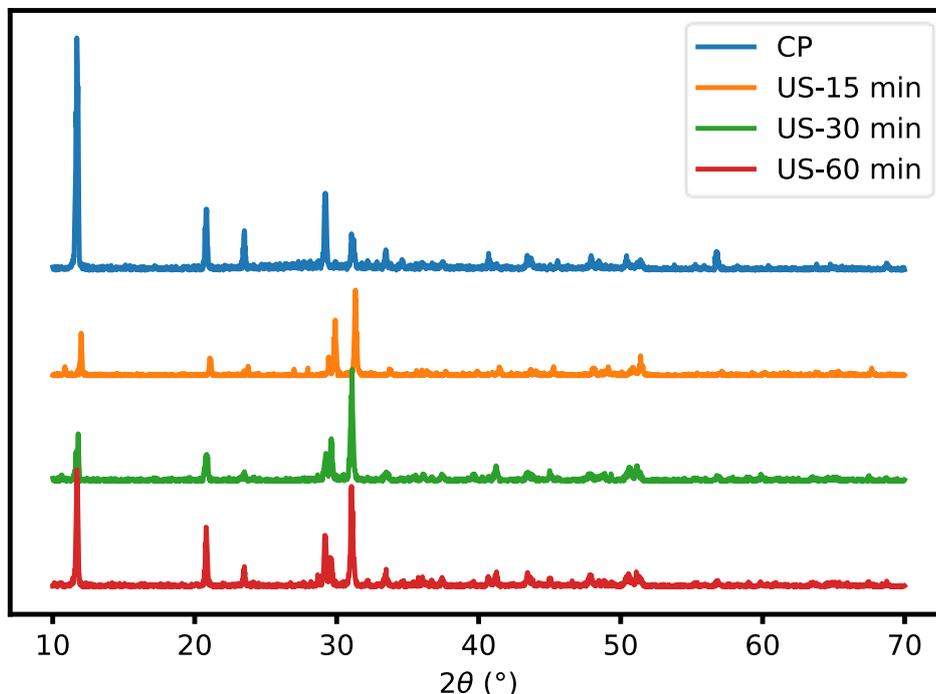
Os resultados mostraram que os sólidos exibiram alta cristalinidade com dois picos de difração importantes que foram atribuídos à fase carbonato [CaMg(CO₃)₂] em 31° e a fase de calcita em 29°. No entanto, os padrões de DRX não foram um parâmetro relevante para avaliar as condições de ultrassom aplicadas para a modificação da dolomita, pois todos os sólidos apresentaram picos de cristalinidade e difração semelhantes.

Figura 16. Padrões de raios-X para a dolomita tratada com ultrassom a uma temperatura ambiente (TA) e de 45 °C. Fonte: este trabalho.



A Figura 17 mostra os padrões DRX para HDL obtida pelo método de coprecipitação, e pelo método assistido por ultrassom em diferentes instantes de tempo.

Figura 17. Padrões Raios-X para HDL (CP=método de coprecipitação; US-15 min, US-30 min e US-60 min= HDL obtidas pelo método assistido com ultrassom). Fonte: este trabalho.



A Figura 17 mostra os padrões DRX para HDL. Os sólidos apresentaram três principais picos de reflexão em aproximadamente 11° , 22° , 35° cujos sinais correspondem à difração por planos (003), (006) e (009) e representam as separações entre camadas que caracterizam os materiais tipo hidrotalcita (Vicente, 2002). Esses sólidos apresentam características comuns, como a presença de sinais intensos e nítidos para valores de ângulos baixos, e sinais menos intensos para valores de ângulos maiores (Cavani et al., 1991).

Os resultados mostram que as HDL sintetizadas apresentaram uma boa cristalização e uma estrutura entre camadas semelhantes às das hidrotalcitas reportadas na literatura (Gerds et al., 2012; Mao et al., 2018), ainda a característica da presença de sinais nítidos e simétricos, indicam que a obtenção de sólidos foi de alta pureza. Também pode ser visto que com o aumento do tempo de sonicação aumenta a cristalinidade do material obtido, o que pode indicar que possivelmente haja uma ruptura das ligações fracas na superfície do sólido pelo colapso das bolhas geradas pela cavitação, o qual pode eliminar

radicais na superfície do sólido tornando a estrutura mais cristalina.

Em termos de comparação dos métodos de síntese, mesmo que o padrão DRX da HDL obtido pelo método convencional de coprecipitação tenha sinais semelhantes aos do HDL obtido pelo método assistido por ultrassom, pode-se observar que o sólido sintetizado aos 15 min de sonicação já apresenta os principais sinais de hidróxido duplo lamelar (HDL), isso indica que a síntese para obter a HDL é eficiente mesmo em um curto período de sonicação, o qual melhora significativamente as condições de síntese.

5.3. Experimentos de adsorção

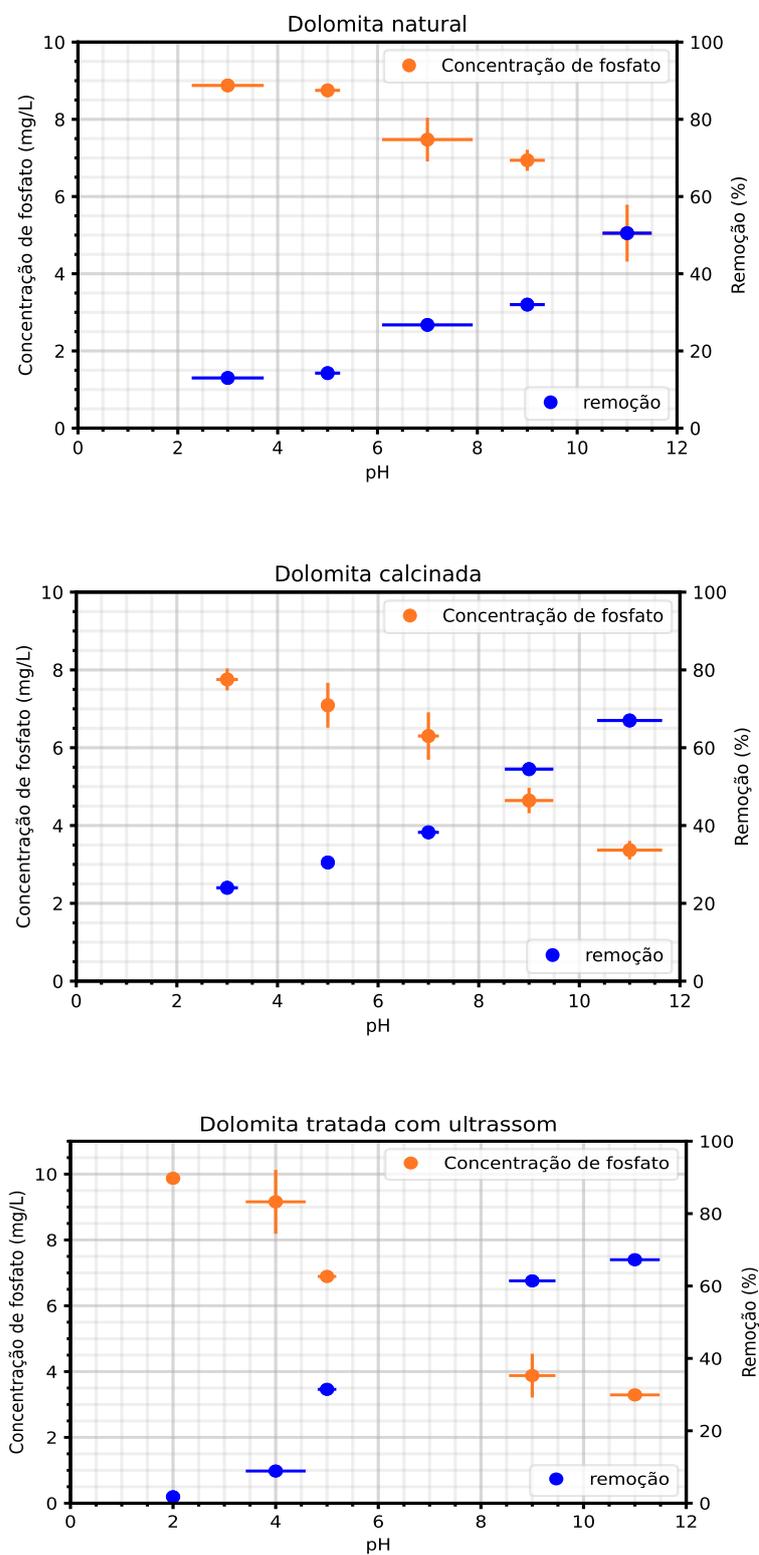
Posterior à obtenção dos materiais adsorventes, foi avaliada sua capacidade de adsorção na remoção de fosfato em solução aquosa. Os resultados são descritos na continuação.

5.3.1. Efeito do pH

O pH nas soluções é um importante parâmetro para conhecer o mecanismo de adsorção, pois pode interferir na carga da superfície adsorvente, no grau de ionização e na dissociação de grupos funcionais sobre os sítios ativos do sólido. O pH da solução desempenha um papel importante no mecanismo de adsorção, pois pode interferir no grau de ionização e a dissociação de grupos nos sítios ativos do sólido, bem como a especiação do soluto. Portanto, nesse trabalho foram realizados experimentos de sorção para o ânion fosfato em fase aquosa em diferentes valores de pH.

Para estudar este parâmetro, no presente estudo foram realizados experimentos de adsorção para a remoção do ânion fosfato em fase aquosa em diferentes valores de pH usando como sólidos adsorventes a dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e HDL. Para o caso da dolomita modificada com ultrassom e a HDL foi avaliada a capacidade de remoção dos sólidos obtidos nas condições mais favoráveis de acordo ao descrito na etapa da caracterização.

Figura 18. Efeito do pH na remoção de fosfato para a dolomita natural, calcinada e modificada com ultrassom. Condições: 1g do sólido, tempo de 60 min, concentração inicial de fosfato de 10 mg L⁻¹. Fonte: este trabalho.



A Figura 18 mostra que a remoção de fosfato aumenta com o aumento do valor do pH. O processo de adsorção depende da concentração inicial do poluente que foi aproximadamente 10 mg L^{-1} ; porém os resultados mostraram que a adsorção deste ânion é fortemente dependente do pH na dolomita natural, calcinada e modificada com ultrassom.

De acordo com Karaca et al., (2006) a adsorção de fosfato é dependente do pH e a adsorção de fosfato é favorecida em condições alcalinas. No presente trabalho, pode-se observar que foi obtida uma maior eficiência de remoção em pH 11, atingindo aproximadamente 50 e 65 % de remoção de fosfato na dolomita natural e calcinada, respectivamente, onde as concentrações residuais de fosfato foram 5.1 e 3.4 mg L^{-1} , respectivamente. Para a dolomita modificada com ultrassom, foi possível observar que em pH 9 a porcentagem de remoção atingiu um valor de 63% e em pH 11 o valor atingido foi de 65%, indicando que em um pH básico a dolomita modificada com ultrassom, não apresenta diferença significativa quando o meio é mais alcalino, por tanto foi usado o pH 9 como o pH mais adequado no estudo da remoção de fosfato.

É importante levar em consideração que a dolomita natural, calcinada e modificada com ultrassom apresentaram melhores resultados em pH básico, isso se deve ao fato de que existem diferentes espécies iônicas de fosfato em fase aquosa dependendo do pH do meio, como mostrado na Figura 19. É possível assumir, que a adsorção de fosfato favorável na dolomita natural e calcinada ocorre de acordo com a seguinte sequência dos ânions: $\text{PO}_4^{-3} > \text{HPO}_4^{-2} > \text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ ($\text{pK}_1 = 2.15$, $\text{pK}_2 = 7.20$ e $\text{pK}_3 = 12.33$) (Chitrakar et al., 2006) sendo a espécie PO_4^{-3} o ânion favorecido nas condições mais adequadas obtidas em pH alcalino, onde o $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ podem ser formados com uma alta concentração de íons PO_4^{3-} . Portanto, a fisissorção pode ser diminuída com o aumento do pH, enquanto a capacidade de quimissorção aumenta, como pode ter acontecido neste caso. Na literatura foram encontrados resultados semelhantes onde diferentes autores encontraram maior taxa de remoção de fosfato em pH básico usando sólidos como biochar modificado (Novais et al., 2018), e $\text{La}(\text{OH})_3$ magnético carregado com nanoesferas mesoporosas (L. Chen et al., 2019).

Figura 19. Espécies iônicas de fosfato em função do pH. Fonte: Jurado et al., 2021

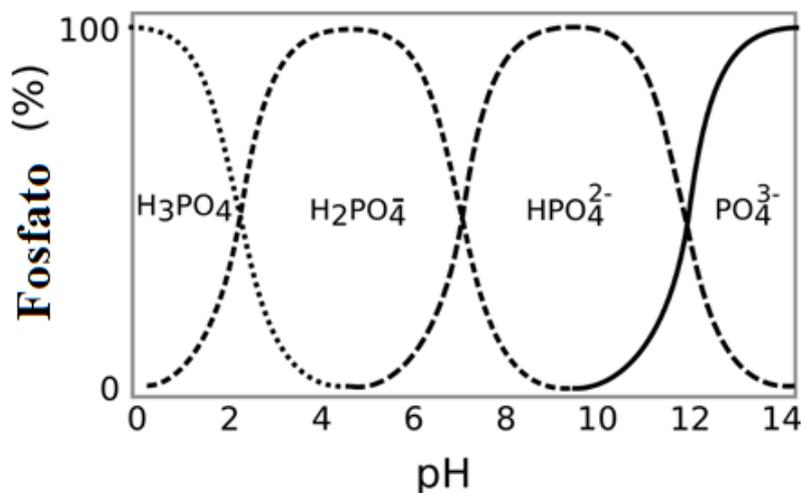
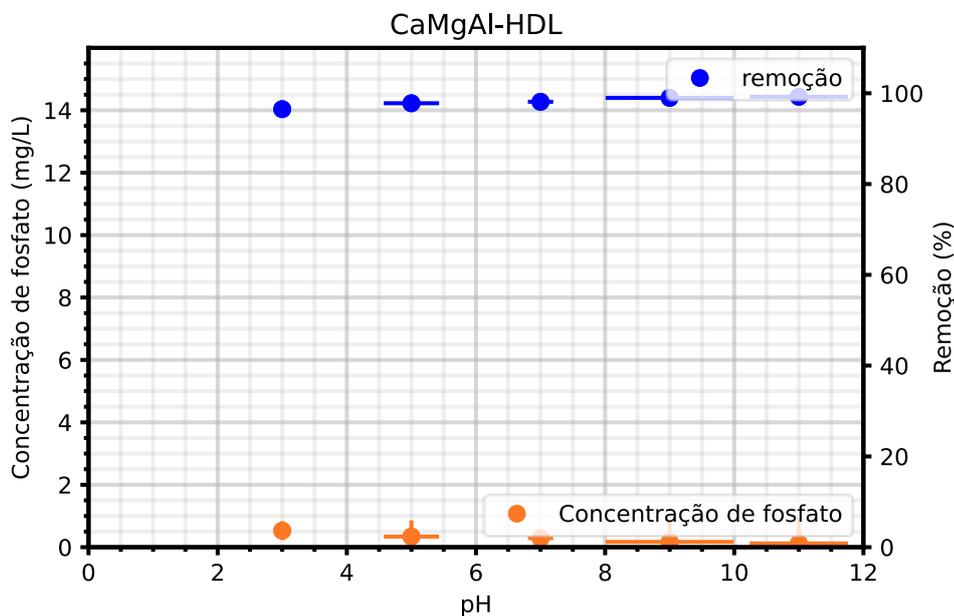


Figura 20. Efeito do pH na remoção de fosfato para CaMgAl-HDL. Condições: 0.5 g do sólido, tempo de 60 min, concentração inicial de fosfato de 15 mg L⁻¹. Fonte: este trabalho.



A Figura 20 indica o estudo do efeito do pH na hidrotalcita CaMgAl-HDL. É possível observar que nas condições estudadas, embora exista um leve aumento da remoção do fosfato com o aumento do pH, não é possível estabelecer que exista dependência do efeito de pH para a remoção do fosfato na hidrotalcita.

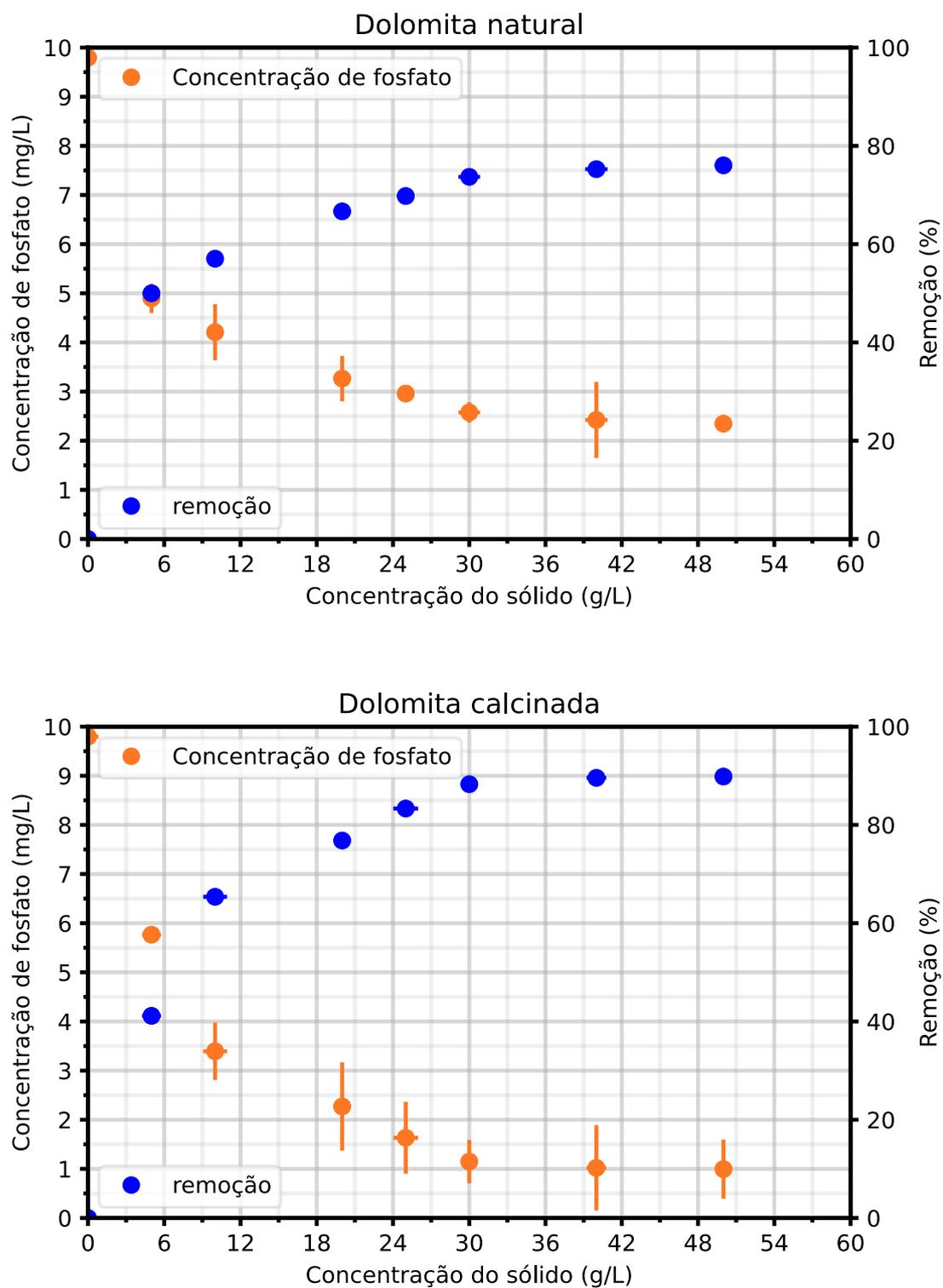
Os resultados mostraram que a adsorção do ânion fosfato foi altamente eficiente em toda a faixa do pH estudado, pois as porcentagens de remoção foram superiores ao 95% em todos os casos.

É importante ter em conta que para o estudo do pH usando como material adsorvente a hidrotalcita preparada a partir da dolomita, as condições de estudo foram diferentes que os outros sólidos avaliados (menor concentração do sólido e maior concentração da solução inicial do fosfato), isso foi necessário devido a que quando foi testado nas mesmas condições nas que foram avaliadas a dolomita natural, calcinada e modificada com ultrassom, as porcentagens de remoção atingiram quase o 100% de remoção. Mesmo assim, quando foram alteradas as condições de estudo, foi possível atingir porcentagens de remoção muito maiores em comparação com os outros sólidos, o qual foi um resultado muito importante devido a que com uma massa pequena da hidrotalcita, foi possível remover maiores quantidades do poluente ainda em uma concentração maior, indicando que a hidrotalcita é um material promissor na remoção do fosfato. Destaca-se que mesmo em baixas concentrações do sólido, o material pode adsorver o poluente em qualquer valor do pH, pelo qual não é necessário o ajuste do pH nos experimentos de remoção do fosfato.

5.3.2. Efeito da concentração do sólido adsorvente

A Figura 21 mostra o efeito da concentração de adsorvente para a remoção de fosfato na dolomita natural e calcinada.

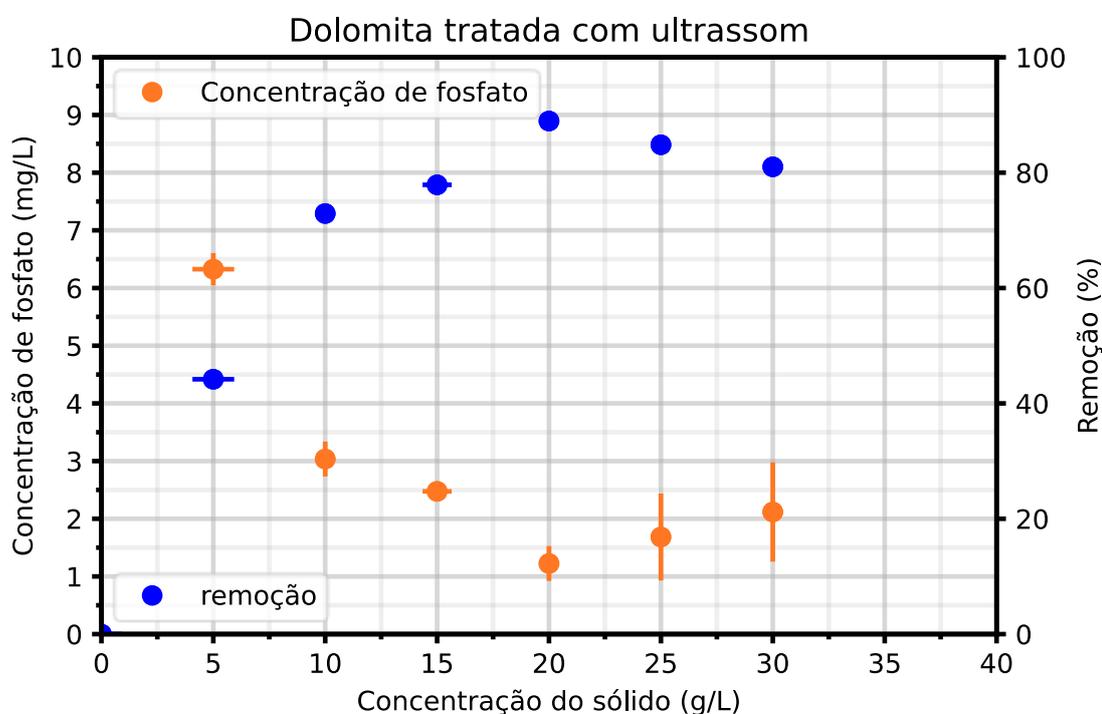
Figura 21. Efeito da concentração da dolomita natural e calcinada na remoção de fosfato. Condições: pH 11, tempo de contato 60 min, concentração inicial de fosfato de 10 mg L⁻¹. Fonte: este trabalho.



A Figura 21 mostra o efeito da concentração de sorvente sobre a remoção de fosfato na dolomita natural e calcinada. A porcentagem de remoção de ânions fosfato aumentou com um aumento na concentração de sólido; a adsorção de fosfato aumentou gradualmente até atingir o equilíbrio, o que indica a saturação da superfície dos sólidos. Pode-se observar que após atingir a concentração de 30 g L⁻¹ foi alcançado o equilíbrio de sorção para ambos os sólidos. Nessa concentração, para o sólido natural e calcinado foi atingido 73.7 e 88.2%, e concentração final dos íons fosfato em solução de 2.57 e 1.15 mg L⁻¹, para a dolomita natural e calcinada, respectivamente. Esses resultados podem ser atribuídos ao aumento da concentração do sólido, que envolve o aumento de sítios ativos no sistema, o que favorece a interação com o poluente, promovendo assim o processo de remoção. No entanto, quando o mecanismo de remoção atinge o equilíbrio, o aumento na concentração de sólidos não tem mais grande influência na remoção de fosfato.

Figura 22. Efeito da concentração da dolomita modificada com ultrassom na remoção de fosfato.

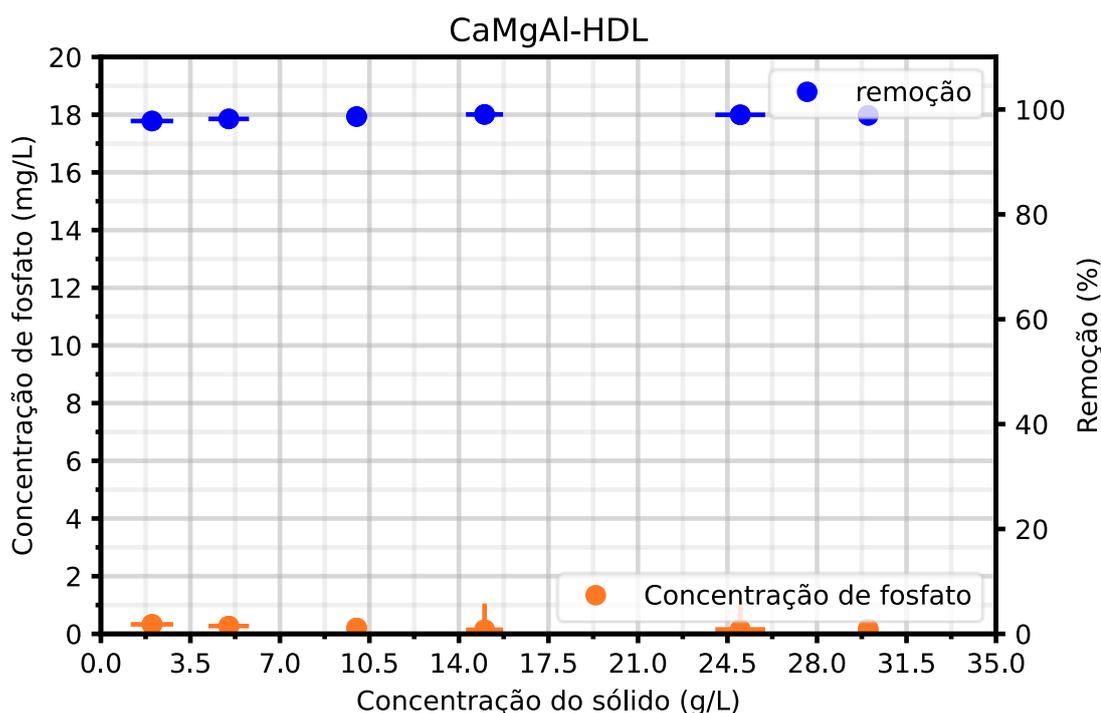
Condições: pH 9, tempo de 60 min, concentração inicial de fosfato de 10 mg L⁻¹. Fonte: este trabalho.



A Figura 22 mostra o efeito da concentração da dolomita modificada com ultrassom sobre remoção de fosfato. Na figura, é possível observar que a porcentagem de remoção do ânion fosfato

aumenta com o aumento da concentração do sólido adsorvente até atingir o equilíbrio, entretanto, após uma concentração do sólido de 20 g L⁻¹ a porcentagem de adsorção de fosfato diminuiu, o qual pode ter acontecido devido a que a capacidade de adsorção é dificultada depois de certa concentração do material adsorvente devido a possíveis aglomeração das partículas quando a solução se encontra saturada, o qual dificulta o acesso a locais livres do sorvato no sorvente. Portanto, foi determinada a concentração de 20 g L⁻¹ como valor mais adequado para o estudo da remoção de fosfato em dolomita modificada com ultrassom. Nessa concentração, foi atingido aproximadamente o 90 % de remoção do fosfato.

Figura 23. Efeito da concentração da hidrotalcita CaMgAl-HDL na remoção de fosfato. Condições: pH natural, tempo de contato 60 min, concentração inicial de fosfato de 18 mg L⁻¹. Fonte: este trabalho.



A Figura 23 indica o estudo do efeito do da concentração do sólido adsorvente na hidrotalcita CaMgAl-HDL. É possível observar que nas condições usadas, não é possível estabelecer que exista uma diferença significativa na remoção do fosfato na hidrotalcita. Os resultados mostraram que a adsorção do ânion fosfato é altamente eficiente mesmo em baixas concentrações do sólido adsorvente, pois foi atingido mais de 95 % de remoção com uma dosagem de 0.2 g da hidrotalcita (2 g L⁻¹), pelo

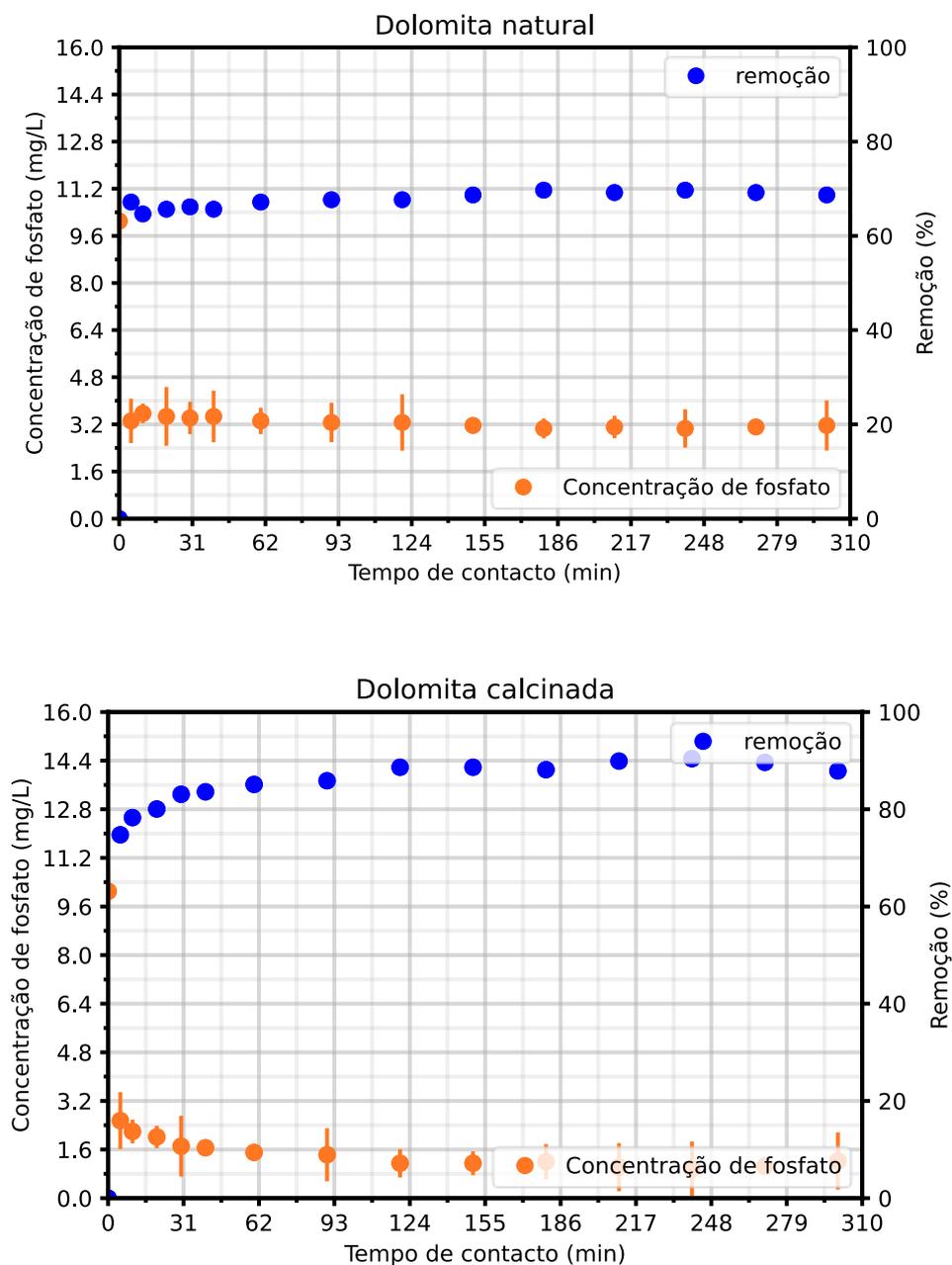
qual foi escolhido como concentração mais adequada para o estudo da remoção de fosfato.

5.3.3. Efeito do tempo de residência para a remoção de fosfato

A Figura 24 indica o efeito do tempo de residência para a remoção de fosfato em dolomita natural e calcinada.

Figura 24. Efeito do tempo de residência na remoção de fosfato em dolomita natural e calcinada.

Condições: pH 11, 30 g L⁻¹ do sólido, concentração inicial de fosfato de 10 mg L⁻¹. Fonte: este trabalho.

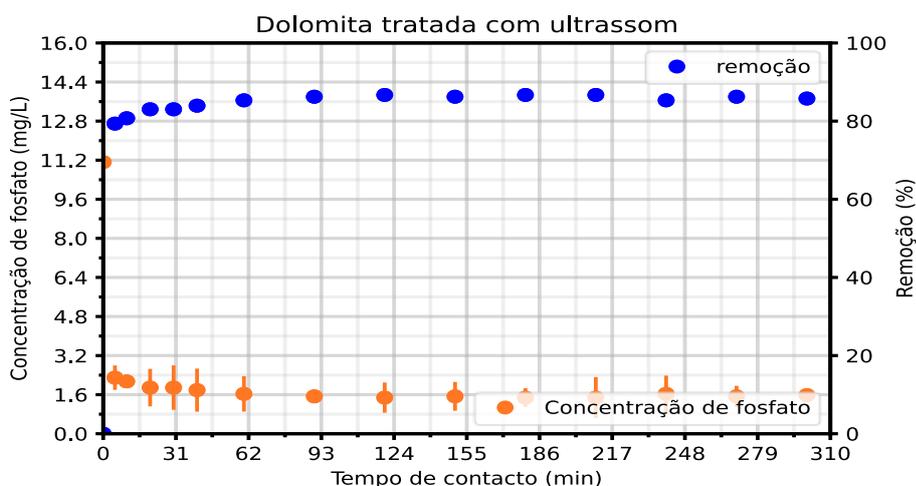


Pode-se observar nos gráficos que a capacidade de adsorção tem um comportamento similar nos dois sólidos testados, onde o incremento de adsorção foi muito rápido nos primeiros minutos, mas após dos 10 minutos; aumentou lentamente até atingir o estado de equilíbrio, em aproximadamente 60 minutos. Os sólidos avaliados apresentaram uma cinética rápida para o processo de remoção de fosfato, já que após 5 minutos mais de 63.4% do fosfato com dolomita natural, e 74.7 % com dolomita calcinada, foram adsorvidos. Esse resultado é importante, pois a rápida remoção do adsorvato e o alcance do equilíbrio em um curto período de tempo indicam que os adsorventes utilizados são eficientes na remoção do poluente.

Após um período de 60 minutos foi atingido aproximadamente o 70 e 90 % de remoção de fosfato para dolomita natural e calcinada, respectivamente, a remoção ocorreu lentamente, e a variação da concentração residual não foi relevante ao longo do tempo. Isso acontece porque, inicialmente, todos os sítios ativos estão livres na superfície dos sólidos adsorventes, o que resulta numa adsorção rápida, e quando são ocupados pelo sorvato, esses sítios livres diminuem, levando à saturação dos sólidos. Sendo assim, se determinou que a condição mais adequada para a remoção do fosfato é em um tempo de 60 minutos para a dolomita natural e a dolomita calcinada.

Figura 25. Efeito do tempo de residência na remoção de fosfato em dolomita modificada com ultrassom.

Condições: pH 9, 20 g L⁻¹ do sólido, concentração inicial de fosfato de 15 mg L⁻¹. Fonte: este trabalho.



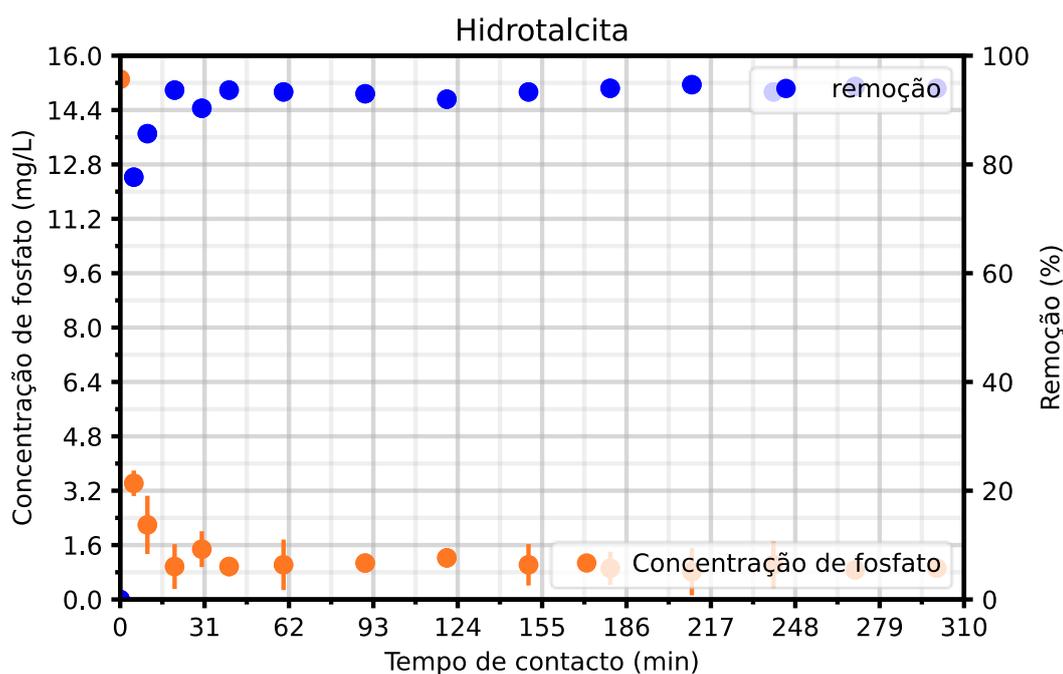
Para o estudo do tempo de contato para a dolomita tratada com ultrassom, pode-se observar na Figura 25, que ao igual que a dolomita natural e calcinada, o incremento de adsorção de fosfato apresentou uma

cinética rápida nos primeiros minutos e depois, aumentou gradativa e lentamente até atingir o estado de equilíbrio em aproximadamente 60 minutos, e as porcentagens de remoção atingidas foram aproximadamente de 90 %, indicando que o processo é favorável, pois uma cinética de remoção rápida garante a eficiência na interação dos ânions fosfato com a superfície do sólido adsorvente.

Para o estudo do tempo de contato da dolomita modificada com ultrassom, foram modificadas as condições iniciais da concentração do poluente, devido a que, como o sólido apresenta uma cinética rápida, o equilíbrio pode ser atingido rapidamente. Numa concentração menor de fosfato foi mais difícil avaliar o comportamento do sólido em diferentes instantes do tempo.

Figura 26. Efeito do tempo de residência na remoção de fosfato em a hidrotalcita CaMgAl-HDL.

Condições: pH natural, 2 g L⁻¹ do sólido, concentração inicial de fosfato de 15 mg L⁻¹. Fonte: este trabalho.



A Figura 26 indica o estudo de tempo de contato para a remoção de fosfato na hidrotalcita CaMgAl-HDL. No gráfico é possível observar a cinética rápida de remoção do fosfato e ainda a eficiente capacidade de remoção de HDL, já que num tempo de 5 min, o sólido removeu aproximadamente 80 % do poluente, e depois de um tempo de 30 min, foi alcançada porcentagens de remoção de fosfato do mais de 95 %.

5.4. Planejamento experimental-DOE para a remoção de fosfato

Com o objetivo de otimizar os resultados das condições mais adequadas para a remoção de fosfato na dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e a HDL, os quais foram obtidos nos experimentos de adsorção, onde foi avaliado o efeito do pH, concentração do sólido e tempo de contato; foi desenvolvido um planejamento experimental (DOE) com análise no ponto central, onde foi avaliada a eficiência de remoção de fosfato como medida da interação entre as variáveis independentes (pH, dosagem do sólido e tempo de contato).

5.4.1. Planejamento experimental DOE para a dolomita natural

A interação entre as variáveis dependentes (pH, dosagem do sólido e tempo de contato) e independente (remoção do fosfato) foram avaliadas pelas seguintes equações de segundo grau:

Equação da interação do pH vs. Dosagem para a remoção de fosfato em dolomita natural (z=remoção de fosfato (%), x=pH e y=dosagem do sólido (g))

$$z = -4.835x + 0.969x^2 + 54.656y - 4.995y^2 - 2.609y - 29.052$$

Equação da interação do pH vs. Tempo de contato para a remoção de fosfato em dolomita natural (z=remoção de fosfato (%), x=pH e y=tempo de contato (min))

$$z = -5.761x + 0.823y + 0.002y^2 - 4.995y^2 - 0.123xy + 37.751$$

Equação da interação da dosagem do sólido vs. Tempo de contato para a remoção de fosfato em dolomita natural (z=remoção de fosfato (%), x=tempo de contato (min) e y=dosagem do sólido (g))

$$z = 43.857y - 4.995 + 0.077x + 0.002x^2 + 0.006xy - 32.727$$

Figura 27. Remoção de fosfato usando dolomita natural em função do pH vs. Dosagem (A), pH vs. Tempo de contato (B) e tempo de contato vs. Dosagem do sólido. Fonte: este trabalho.

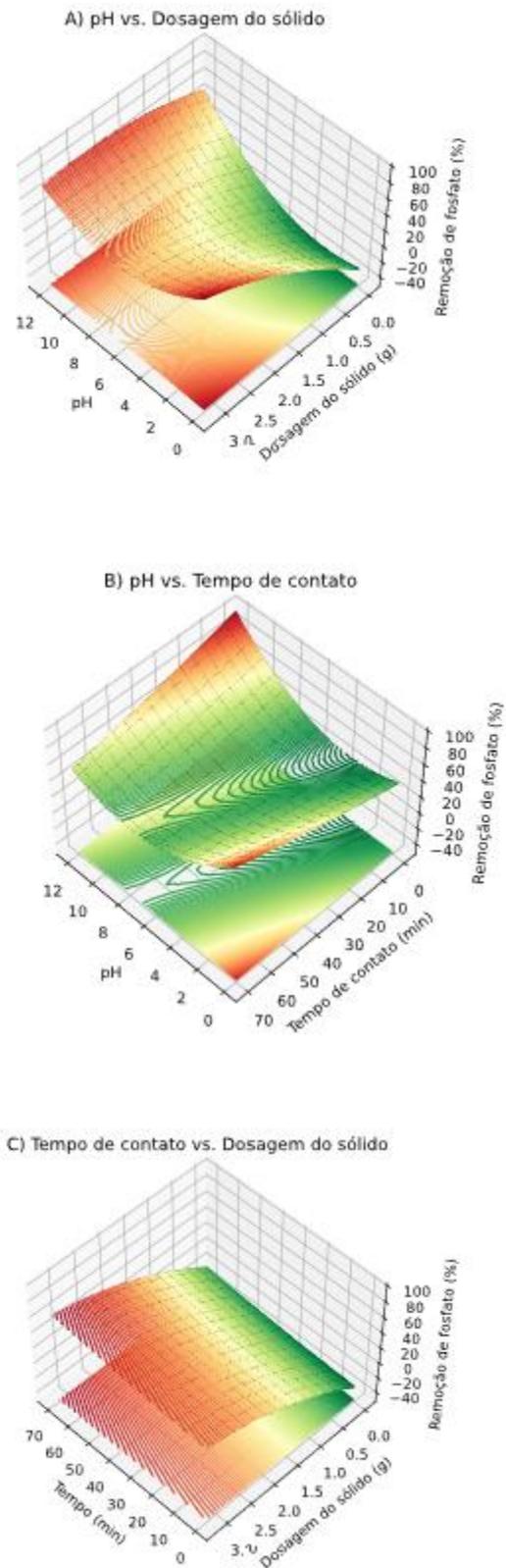


Tabela 2. Análise de variância (ANOVA) para a superfície de resposta do planejamento experimental (DOE) com análise em compósito central para a remoção de fosfato em dolomita natural

Parâmetro	Soma dos quadrados	D_f	Valor médio	F-valor	p-valor
pH	1176.18	1	1176.18	23.28	0.005
Dosagem do sólido (g)	46.48	1	46.48	0.92	0.382
Tempo (min)	2.39	1	2.39	0.05	0.836

A Tabela 2 mostra os valores-F e os valores-p obtidos na análise de variância (ANOVA) os quais foram usados na avaliação da qualidade do modelo estatístico aplicado.

O estudo do efeito do pH para remoção de fosfato com a dolomita natural indicou resultados com diferença significativa no sistema de adsorção com um valor-F de 23.28 e valor-p de 0.005, o qual confirma os dados obtidos nos experimentos de adsorção, indicando uma forte dependência do pH na remoção de fosfato usando dolomita natural como adsorvente. Os resultados estatísticos do planejamento experimental indicaram que a dosagem do sólido e o tempo de contato não apresentam diferencia significativa para a remoção de fosfato já que apresentaram valores-p de 0.382 e 0.836, respectivamente, o qual pode ser devido a que o sólido atinge o equilíbrio rapidamente e, portanto, os resultados de remoção não variam significativamente depois de certas condições estudadas, como pode ser visto nos experimentos de adsorção.

A Figura 27 mostra o comportamento do pH, dosagem do adsorvente e tempo de contato na remoção do fosfato usando a dolomita natural como sólido adsorvente. É possível observar que a remoção do poluente aumenta com o aumento dos valores de pH, portanto, os resultados confirmam que a adsorção do fosfato é dependente do pH, corroborando os resultados obtidos nos experimentos de adsorção para o estudo do efeito do pH. Além disso, se pode observar que a porcentagem de remoção do fosfato aumenta com o aumento da concentração do sólido adsorvente e ainda, que a superfície de resposta para o efeito do tempo de contato, corrobora os resultados obtidos nos experimentos de adsorção, mostrando que a remoção de fosfato atinge o equilíbrio rapidamente com uma boa capacidade de remoção.

Tabela 3. Valores críticos para superfície de resposta do planejamento experimental (DOE) com análise em compósito central para a remoção de fosfato em dolomita natural

Parâmetro	Mínimo observado	Valor crítico	Máximo observado
pH	2.00	10.77	11.00
Dosagem do sólido (g)	1.00	3.44	3.00
Tempo (min)	10.00	52.01	60.00

A Tabela 3 apresenta valores críticos dos parâmetros ótimos obtidos do planejamento experimental para a remoção de fosfato com dolomita natural. Os resultados ótimos obtidos foram pH 10.77, dosagem do sólido 3.44 g e 52 minutos de tempo de contato com aproximadamente do 70 % de remoção. Comparando os resultados ótimos obtidos por DOE com os parâmetros mais adequados obtidos dos experimentos de adsorção, é possível observar que os resultados obtidos no planejamento foram muito similares aos experimentos de adsorção, o qual garante um adequado desenvolvimento dos mesmos.

Portanto, levando em consideração que nos resultados do planejamento experimental, os parâmetros de dosagem do sólido e tempo de contato não representaram diferença significativa, foram escolhidos dados obtidos nos experimentos de adsorção como condições ótimas no estudo de adsorção de fosfato (pH 11, dosagem do sólido 3 g e tempo de contato 60 minutos), devido a que o pH obtido foi o mesmo resultado que o valor crítico do DOE, e que os valores de dosagem e tempo foram próximos valores dos parâmetros ótimos definidos, e que ainda, também nessas condições foi atingido aproximadamente 70 % da remoção.

5.4.2. Planejamento experimental DOE para a dolomita calcinada

A interação entre as variáveis dependentes (pH, dosagem do sólido e tempo de contato) e independente (remoção do fosfato) foram avaliadas pelas seguintes equações de segundo grau para a dolomita calcinada:

Equação da interação do pH vs. Dosagem para a remoção de fosfato em dolomita calcinada
(z=remoção de fosfato (%), x=pH e y=dosagem do sólido (g))

$$z = -3.128 x + 1.017 x^2 + 57.195 y - 3.549 y^2 - 3.236 xy - 78.771$$

Equação da interação do pH vs. Tempo de contato para a remoção de fosfato em dolomita calcinada

(z=remoção de fosfato (%), x=pH e y=tempo de contato (min))

$$z = -6.190 x + 0.783 y + 1.017 x^2 - 0.001 y^2 - 0.114 xy + 42.761$$

Equação da interação da dosagem do sólido vs. Tempo de contato para a remoção de fosfato em

dolomita natural (z=remoção de fosfato (%), x=tempo de contato (min) e y=dosagem do sólido (g))

$$z = 40.781 y - 3.549 y^2 + 0.199 x - 0.001 x^2 + 0.008 xy - 30.139$$

Figura 28. Remoção de fosfato usando dolomita calcinada em função do pH vs. Dosagem (A), pH vs. Tempo de contato (B) e tempo de contato vs. Dosagem do sólido. Fonte: este trabalho.

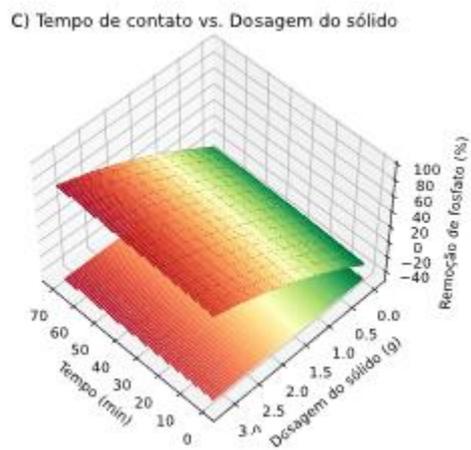
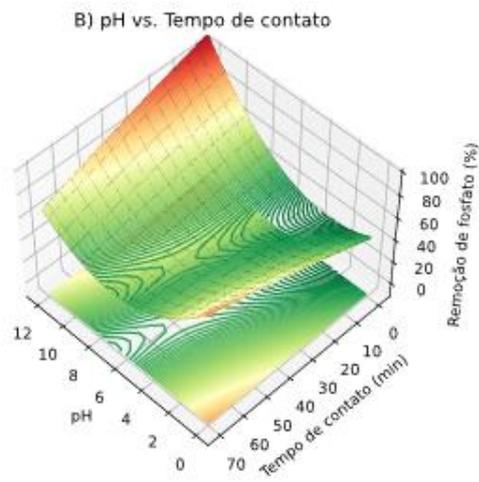
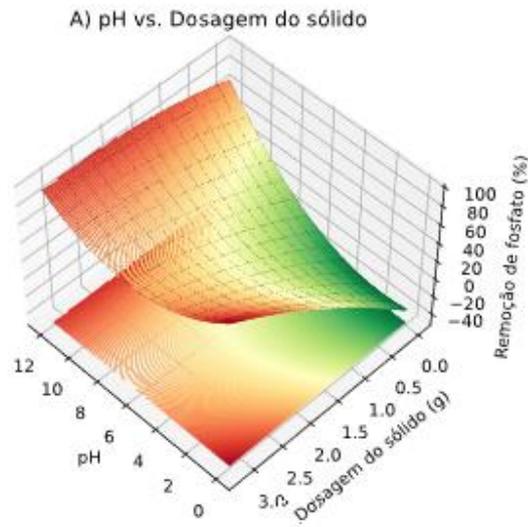


Tabela 4. Análise de variância (ANOVA) para a superfície de resposta do planejamento experimental (DOE) com análise em compósito central para a remoção de fosfato em dolomita calcinada

Parâmetro	Soma de quadrados	Média de quadrados	F-valor	p-valor
pH	1069	1069	11.77	0.02
Dosagem do sólido (g)	92.055	92.055	1.01	0.36
Tempo (min)	3.328	3.328	0.04	0.86

Os resultados da otimização dos parâmetros usando o planejamento experimental para a remoção de fosfato usando dolomita calcinada como sólido adsorvente, indicam que, assim como a dolomita natural, o estudo do efeito do pH indicou diferença significativa no sistema de adsorção com um valor-F de 11.77, e valor-p de 0.02, indicando uma dependência do pH na remoção de fosfato com a dolomita calcinada. Os resultados são coerentes com os obtidos no estudo do efeito do pH nos experimentos de adsorção. Porém, enquanto a dosagem do sólido e o tempo de contato não apresentam diferença significativa, resultado similar ao obtido pela dolomita natural, já que apresentaram valores-p de 0.36 e 0.86, respectivamente.

A Figura 28 mostra o comportamento do pH, dosagem do adsorvente e tempo de contato na remoção do fosfato pela dolomita calcinada. É possível observar que a remoção do fosfato aumenta com o aumento dos valores de pH, indicando sua dependência do sistema pelo pH. Além disso, se pode observar que a porcentagem de remoção do fosfato aumenta com o aumento da concentração do sólido adsorvente e nos resultados do efeito do tempo de contato, o qual corrobora os resultados obtidos nos experimentos de adsorção, onde foi evidente uma cinética de adsorção rápida do sistema.

Tabela 5. Valores críticos para superfície de resposta do planejamento experimental (DOE) com análise em compósito central para a remoção de fosfato em dolomita calcinada

Parâmetro	Mínimo observado	Valor crítico	Máximo observado
pH	2.00	11.18	11.00
Dosagem do sólido (g)	1.00	2.74	3.00
Tempo (min)	10.00	57.18	60.00

Na Tabela 5 são apresentados os valores críticos dos parâmetros ótimos obtidos do planejamento experimental para a remoção de fosfato com dolomita calcinada. Os resultados ótimos obtidos foram pH 11.18, dosagem do sólido 2.74 g e 57 minutos de tempo de contato para a remoção de, aproximadamente, o 90 % de fosfato. Comparando os resultados ótimos obtidos por DOE com os parâmetros mais adequados obtidos nos experimentos de adsorção (pH 11, dosagem do sólido 3 g e 60 minutos de tempo de contato), é possível observar que os resultados obtidos foram muito próximos, o qual garante um adequado desenvolvimento dos experimentos de adsorção de fosfato.

5.4.3. Planejamento experimental DOE para a dolomita modificada com ultrassom

A interação entre as variáveis dependentes (pH, dosagem do sólido e tempo de contato) e independente (remoção do fosfato) foram avaliadas pelas seguintes equações de segundo grau para o sólido modificado com ultrassom:

Equação da interação do pH vs. Tempo de contato para a remoção de fosfato em dolomita modificada com ultrassom (z=remoção de fosfato (%), x=pH e y=tempo de contato (min))

$$z = (26.374x)(1.067x^2) + 99.202y - (18.096)(3.112xy) - (1.461x)(18.100y) - 85.490$$

Equação da interação da dosagem do sólido vs. Tempo de contato para a remoção de fosfato em dolomita modificada com ultrassom (z=remoção de fosfato (%), x=tempo de contato (min) e y=dosagem do sólido (g))

$$z = 20.149x - 1.027x^2 + 1.456 y - 0.011 y^2 - 0.044 xy - 31.662$$

Equação da interação da dosagem do sólido vs. Tempo de contato para a remoção de fosfato em dolomita modificada com ultrassom (z=remoção de fosfato (%), x=tempo de contato (min) e y=dosagem do sólido (g))

$$z = 62.629 y - 17.929y^2 + 1.199x - 0.011 5x^2 - 3.020$$

Figura 29. Remoção de fosfato usando dolomita modificada com ultrassom em função do pH vs. Dosagem

(A), pH vs. Tempo de contato (B) e tempo de contato vs. dosagem do sólido. Fonte: este trabalho.

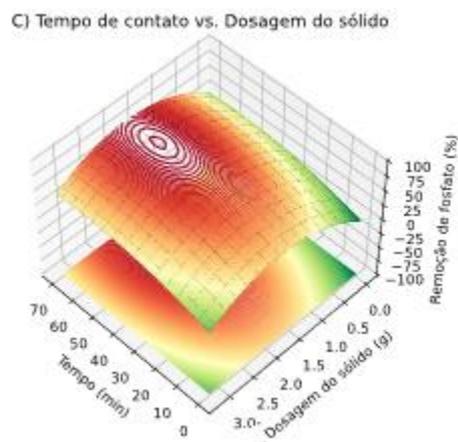
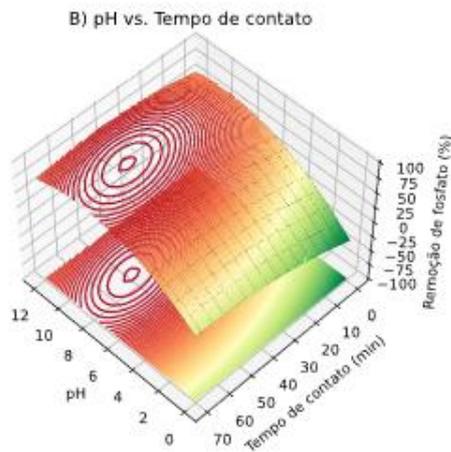
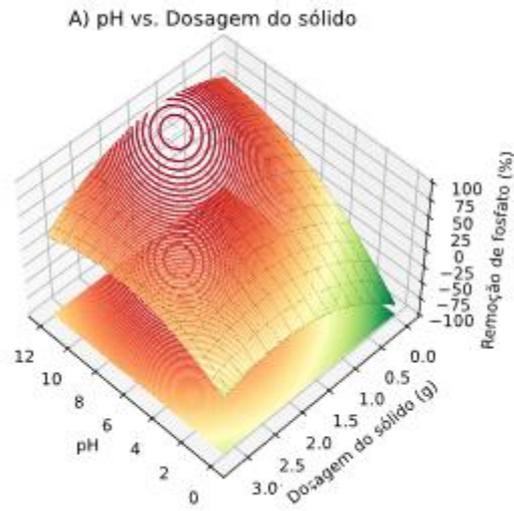


Tabela 6. Análise de variância (ANOVA) para a superfície de resposta do planejamento experimental (DOE) com análise em compósito central para a remoção de fosfato em dolomita modificada com modificada com ultrassom

Parâmetro	Soma de quadrados	Média de quadrados	F-valor	p-valor
pH	5040.38	2520.19	11.37	0.004
Dosagem do sólido (g)	1847.57	923.79	4.17	0.057
Tempo (min)	1030.61	515.31	2.32	0.159

A otimização dos parâmetros usando a metodologia de superfície de resposta forneceu informações sobre o efeito de fatores individuais na remoção de fosfato usando dolomita tratada com ultrassom. A Tabela 6 mostra os valores-F e os valores-p obtidos na análise de variância (ANOVA), os quais foram usados na avaliação da qualidade do modelo aplicado.

O estudo do efeito do pH indicou resultados com diferença significativa no sistema de adsorção com um valor-F de 11.37, e valor-p de 0.004, o qual confirma os dados obtidos nos experimentos de adsorção, indicando uma dependência do pH na remoção de fosfato com a dolomita modificada com ultrassom. Porém, em quanto a dosagem do sólido e o tempo de contato não apresentam diferença significativa para a remoção de fosfato, já que apresentaram valores-p de 0.057 e 0.159, respectivamente.

A Figura 29 mostra o comportamento do pH, dosagem do adsorvente e tempo de contato na remoção do fosfato. É possível observar que a remoção do fosfato aumenta com o aumento dos valores de pH, portanto, os resultados mostram que a adsorção do fosfato é dependente do pH, o que está de acordo com os resultados obtidos nos experimentos de adsorção. Além disso, se pode observar que a porcentagem de remoção do ânion aumenta com o aumento da concentração do sólido adsorvente até o equilíbrio, entretanto, pode-se observar que após de 2 g de dosagem do sólido a porcentagem de adsorção diminuiu, descrevendo um comportamento similar ao obtido nos experimentos de adsorção onde foi avaliado o efeito da concentração do sólido.

Para a análise dos resultados obtidos na superfície de resposta para o efeito do tempo de contato,

também corrobora os resultados obtidos nos experimentos de adsorção, onde mostra que a remoção de fosfato aumenta até atingir o equilíbrio, após este período a remoção ocorre lentamente, e em aproximadamente 60 minutos, a variação da porcentagem de remoção não é relevante ao longo do tempo.

Tabela 7. Valores críticos para superfície de resposta do planejamento experimental (DOE) com análise em compósito central para a remoção de fosfato em dolomita modificada com ultrassom

Parâmetro	Mínimo observado	Valor crítico	Máximo observado
pH	2.00	9.12	11.00
Dosagem do sólido (g)	1.00	1.75	3.00
Tempo (min)	10.00	55.17	60.00

A Tabela 7 apresenta os valores críticos dos parâmetros ótimos para a remoção de fosfato com dolomita modificada com ultrassom, os quais foram pH 9, dosagem do sólido 1.77 g e 55 minutos de tempo de contato, com aproximadamente > 90 % de remoção do poluente. Comparando os resultados ótimos obtidos por DOE com os parâmetros mais adequados obtidos nos experimentos de adsorção (pH 9, dosagem do sólido 2 g e tempo de contato 60 min), é possível observar que o resultado obtido pelo pH é similar, ao igual que os resultados no estudo do efeito do tempo de contato. Ainda, os resultados ótimos da dosagem e tempo de contato foram muito próximos com os obtidos nos experimentos de adsorção, o qual garante um adequado desenvolvimento dos experimentos de adsorção. Portanto, os valores dos parâmetros ótimos definidos para um adequado estudo do mecanismo e equilíbrio de adsorção de fosfato na dolomita modificada com ultrassom: pH 9, dosagem do sólido 1.77 g e 55 minutos.

Com o objetivo de comparar, foram usados os valores dos parâmetros ótimos obtidos pela dolomita modificada com ultrassom para avaliar a eficiência da dolomita natural nas mesmas condições: solução de fosfato de 15 ppm, pH 9, dosagem sólida 1.77 g e 55 min de tempo de contato. A dolomita natural alcançou 49 % de remoção de fosfato, portanto, quando comparado com os resultados obtidos pela dolomita tratada com ultrassom (>90 %) se pode evidenciar que o sólido modificado apresenta melhores resultados. Isso pode

ser explicado pelas modificações causadas pelo ultrassom na superfície da dolomita, o que pode aumentar os locais de adsorção acessíveis, tanto como a área de superfície e a porosidade (Franco et al., 2017; Low et al., 2018). Finalmente, os resultados indicaram que o ultrassom melhora as características adsorventes da dolomita, aumentando a eficiência de remoção do fosfato.

5.4.4. Planejamento experimental DOE para a hidrotalcita CaMgAl-HDL

A interação entre as variáveis dependentes (pH, dosagem do sólido e tempo de contato) e independente (remoção do fosfato) foram avaliadas pelas seguintes equações de segundo grau:

Equação da interação do pH vs. Tempo de contato para a remoção de fosfato em dolomita a hidrotalcita CaMgAl-HDL (z=remoção de fosfato (%), x=pH e y=tempo de contato (min))

$$z = -0.687 x + 0.043 x^2 - 11.548 y + 10.594 y^2 + 99.409$$

Equação da interação da dosagem do sólido vs. Tempo de contato para a remoção de fosfato em a hidrotalcita CaMgAl-HDL (z=remoção de fosfato (%), x=tempo de contato (min) e y=dosagem do sólido (g))

$$z = -0.687 x + 0.043 x^2 + 0.394 y - 0.004 y^2 - 88.473$$

Equação da interação da dosagem do sólido vs. Tempo de contato para a remoção de fosfato em a hidrotalcita CaMgAl-HDL (z=remoção de fosfato (%), x=tempo de contato (min) e y=dosagem do sólido (g))

$$z = -11.547 y + 10.593 y^2 + 0.394 x - 0.004 x^2 - 88.877$$

Figura 30. Remoção de fosfato usando a hidrotalcita CaMgAl-HDL em função do pH vs. Dosagem (A), pH vs. Tempo de contato (B) e tempo de contato vs. Dosagem do sólido. Fonte: este trabalho.

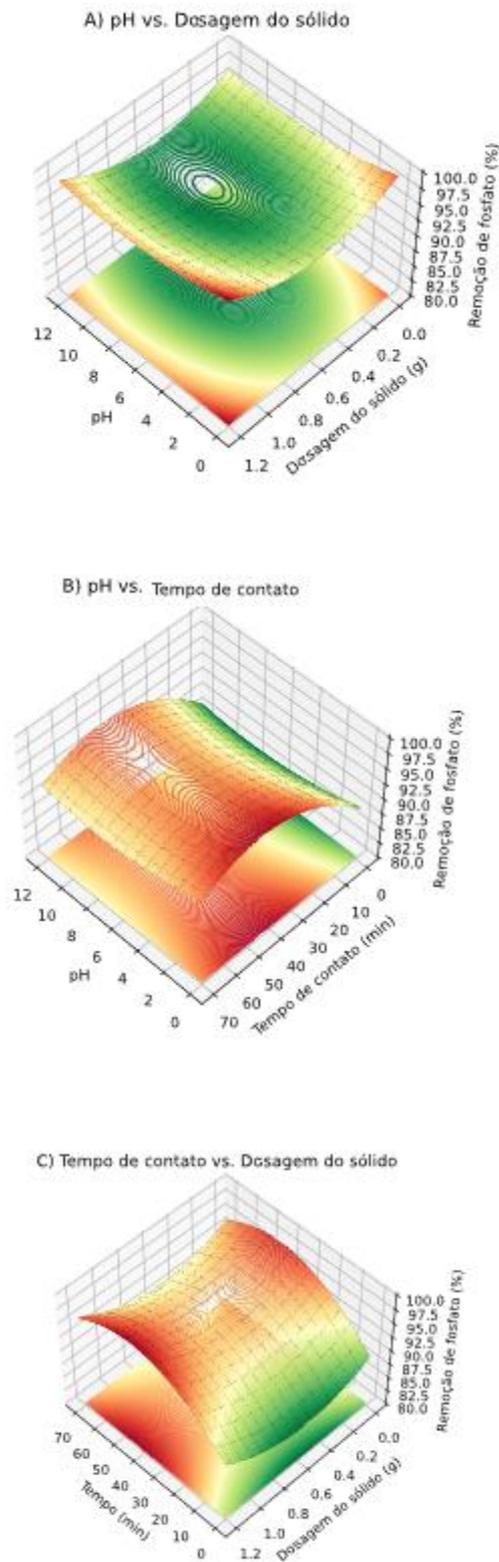


Tabela 8. Análise de variância (ANOVA) para a superfície de resposta do planejamento experimental (DOE) com análise em compósito central para a remoção de fosfato em a hidrotalcita CaMgAl-HDL

Parâmetro	Soma de quadrados	Média de quadrados	F-valor	p-valor
pH	2.712	1.356	0.062	0.939
Dosagem do sólido (g)	12.340	6.171	0.285	0.759
Tempo (min)	52.789	26.394	1.219	0.345

A otimização das variáveis usando a metodologia de superfície de resposta forneceu informações sobre o efeito de parâmetros individuais pela remoção de fosfato em CaMgAl-HDL. A Tabela 8 mostra a análise de variância (ANOVA) utilizada para avaliar a qualidade do modelo aplicado, onde é possível observar que os resultados obtidos para os valores- p foram 0.939; 0.759 e 0.344 para o efeito do pH, dosagem do sólido e tempo de contato, respectivamente. Isso indica que as variáveis não apresentam diferenças significativas no processo de remoção de fosfato para CaMgAl-HDL, os resultados são similares aos obtidos pelos experimentos de adsorção, onde não foi evidenciada diferença significativa no efeito do pH, e nos estudos de concentração do sólido e tempo de adsorção, onde as máximas percentagens de remoção foram atingidas com resultados similares em todos os experimentos. Ainda, comparando os resultados dos experimentos de adsorção com os gráficos da superfície de resposta, é possível evidenciar a similaridade no comportamento.

A Figura 30 mostra o comportamento das variáveis para remoção de fosfato, onde não se observa uma variação significativa; a superfície de resposta para a dosagem do sólido vs. efeito do pH mostra mais de 94 % de remoção. Para o estudo do efeito do pH vs. tempo de contato foi obtido aproximadamente mais de 90 % de remoção. Para a dosagem do sólido vs. Tempo, de mais de 90% também. Portanto, os resultados mostram que a HDL possui alta capacidade de remoção de fosfato em diversas condições, mesmo em de baixa dosagem sólido, fazendo da HDL um material bastante promissor na remoção de este tipo de poluentes.

Tabela 9. Valores críticos para superfície de resposta do planejamento experimental (DOE) com análise em compósito central para a remoção de fosfato em a hidrotalcita CaMgAl-HDL

Parâmetro	Mínimo observado	Valor crítico	Máximo observado
pH	3.00	8.02	11.00
Dosagem do sólido (g)	0.20	0.55	1.00
Tempo (min)	10.00	44.23	60.00

A Tabela 9 mostra os valores críticos para o processo de remoção de fosfato em CaMgAl-HDL. Os parâmetros ótimos encontrados foram pH 8, dosagem do sólido de 0.55 g e 44 min de tempo de contato para uma porcentagem de remoção > 95%. É importante levar em consideração que mesmo que esses sejam os parâmetros ótimos do processo de remoção, o planejamento dos experimentos indicou que não há diferença significativa entre as variáveis utilizadas, portanto, mesmo com uma dosagem menor do sólido (e.g. 0,2 g), é possível obter uma alta porcentagem de remoção de fosfato (95%).

Consultando-se outros trabalhos reportados na literatura, foi encontrado que Lin et al., (2019) reportaram o 90% de remoção de fosfato usando Mg(OH)₂/ZrO₂, usando como parâmetros de adsorção uma concentração inicial da solução de 16 mg L⁻¹, pH 7 e 0.6 g L⁻¹ de concentração de sólido.

Pepper et al., (2018) reportaram o 90% de remoção de fosfato em óxido de ferro obtido de resíduos de lama vermelha, onde os parâmetros utilizados pelos autores foi uma concentração inicial da solução de fosfato 5 mg L⁻¹, pH natural e 2 g L⁻¹ de concentração de sólido.

Comparando os resultados de este trabalho com os artigos citados, pode-se observar que a hidrotalcita CaMgAL-HDL apresentou melhores resultados para remoção de fosfato em comparação com outros sólidos, pois com HDL foi possível obter mais de 95 % de remoção de fosfato numa concentração inicial de 15 ppm com uma dosagem menor do sólido. Esse fato confirma que a síntese melhorou significativamente propriedades do sólido, aumentando a eficiência de remoção do fosfato.

5.5. Cinética de adsorção

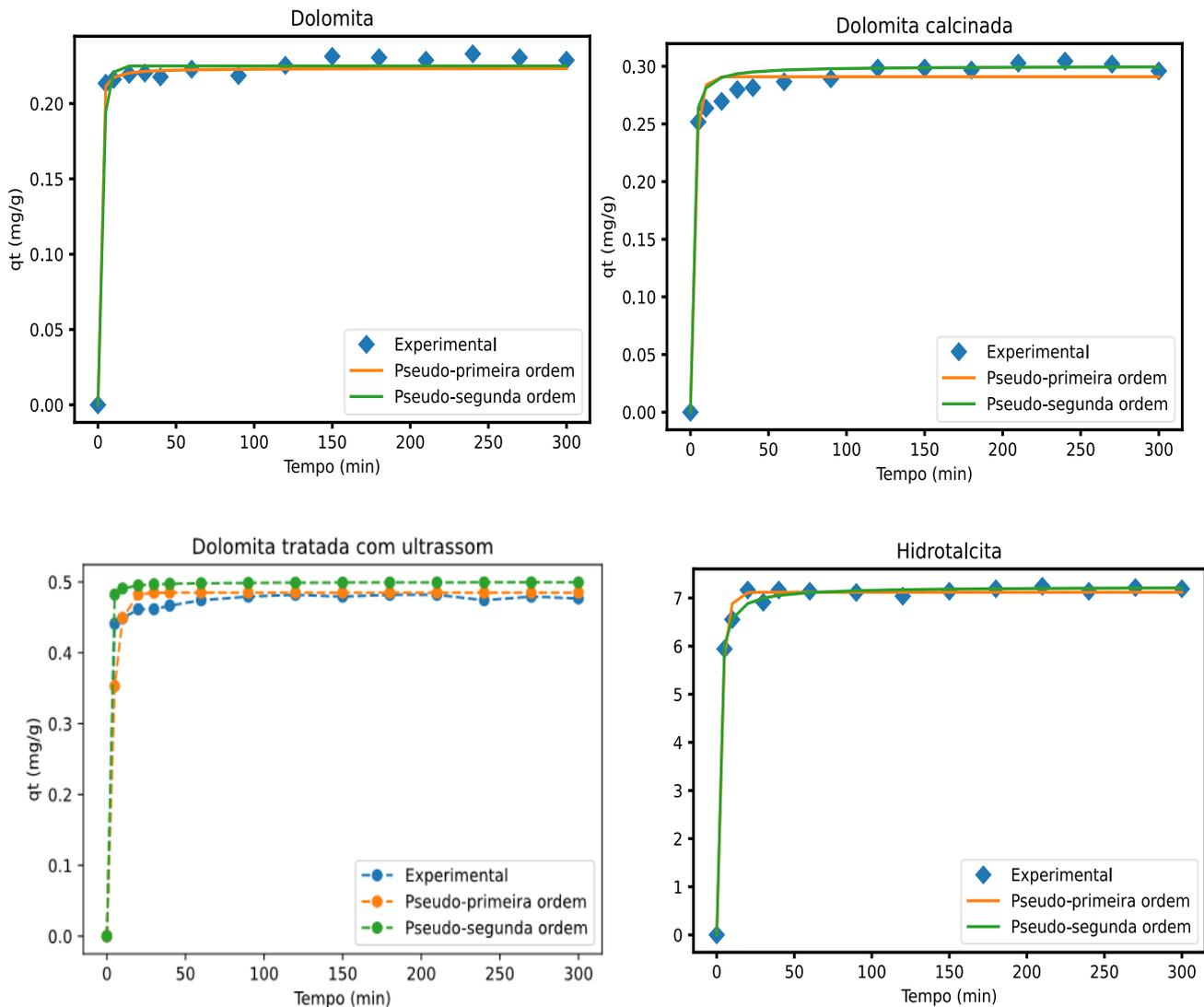
Nesse estudo, foram avaliados os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem para prever a cinética de adsorção de fosfato usando dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e hidrotalcita como sólidos adsorventes.

A Tabela 10 mostra os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos para os diferentes sólidos adsorventes testados na remoção de fosfato, e ainda o ajuste dos modelos aos dados experimentais é apresentado na Figura 31.

Tabela 10. Parâmetros calculados para os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda- ordem

Sólido adsorvente	pseudo-primeira-ordem	pseudo-segunda-ordem
Dolomita Natural $q_e = 0.2874 \text{ mg g}^{-1}$	$q_1 \text{ (mg. g}^{-1}\text{)}$	$q_2 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$
	0.2249	0.2234
	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$
	0.4000	0.0400
	R^2	R^2
	0.846	0.9916
Dolomita Calcinada $q_e = 0.3044 \text{ mg g}^{-1}$	$q_1 \text{ (mg. g}^{-1}\text{)}$	$q_2 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$
	0.2909	0.3001
	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$
	0.3692	0.0400
	R^2	R^2
	0.9779	0.9816
Dolomita tratada com ultrassom $q_e = 0.4824 \text{ mg g}^{-1}$	$q_1 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$q_2 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$
	0.4817	0.4951
	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$
	0.2493	0.7413
	R^2	R^2
	0.9531	0.9301
Hidrotalcita $q_e = 7.24284 \text{ mg g}^{-1}$	$q_1 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$q_2 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$
	7.0891	7.2156
	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$
	0.3447	351.7805
	R^2	R^2
	0.9932	0.9989

Figura 31. Cinética de adsorção de fosfato usando a dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e a hidrotalcita CaMgAl-HDL



Pode-se observar que a cinética de adsorção de fosfato segue o modelo de pseudo-segunda-ordem para a dolomita natural, calcinada e a hidrotalcita, pois apresentou coeficientes de determinação superiores a 0.9916; 0.9816 e 0.9989, respectivamente. Neste modelo, a remoção do fosfato é devido às interações físico-químicas, indicando que o processo de adsorção é de natureza química (etapa determinante do processo). Os resultados sugerem o processo de quimissorção como uma etapa limitadora da taxa; onde a adsorção ocorre nos sítios ativos, dessa forma, prediz o comportamento ao longo de todo o tempo. Este modelo indica que, além de diminuir o número de sítios de adsorção disponíveis conforme a adsorção progride, a diminuição na concentração de moléculas de sorvato pode ocorrer ao mesmo tempo (Bujdák,

2020).

Nos resultados obtidos pelo sólido modificado com ultrassom, pode ser observado que o valor experimental de quantidade adsorvida em equilíbrio q_e (0.48202 mg g⁻¹) é semelhante aos valores dos modos cinéticos estudados (0.48 e 0.49 mg g⁻¹). Contudo, o modelo pseudo-primeira ordem apresentou um ajuste mais adequado aos dados experimentais com um coeficiente de determinação de 0.9531. Este fato sugere que o mecanismo de adsorção para remoção de fosfato na dolomita modificada com banho de ultrassom pode seguir uma reação não reversível e, como consequência, cada molécula de PO₄³⁻ pode ser adsorvida num local determinado da superfície do sólido, devido a que este modelo considera que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios livres, descrevendo um processo de fisissorção.

Segundo Largitte & Pasquier (2016) de acordo ao modelo de pseudo-primeira ordem, é possível que o mecanismo de adsorção de fosfato apresente as seguintes características: (1) adsorção de fosfato ocorre nos sítios ativos e não envolve interação entre os íons; (2) a energia de adsorção de fosfato não depende da camada superficial do sólido; (3) a adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de fosfato na superfície sólida.

No caso da hidrotalcita, também é importante levar em consideração que, devido às cargas positivas das lamelas presentes na sua estrutura, estas podem interagir fortemente com espécies aniônicas, como é o caso do fosfato e o processo de remoção pode ocorrer por meio de dois mecanismos diferentes: (a) adsorção na superfície externa e (b) troca aniônica (Novillo et al., 2014). Nesse mecanismo, o processo de adsorção é mais rápido do que a troca aniônica devido às fortes interações entre os íons negativos e a superfície externa positiva. A troca aniônica ocorre quando os ânions intercalados no material precursor têm interações eletrostáticas fracas com os íons e o grau de troca depende da tendência de substituição do ânion interlamelar e dos ânions a serem trocados, a qual é determinada pela densidade de carga de cada ânion. Nesse caso, quanto maior for a densidade de carga do ânion, maior será a interação eletrostática do ânion com as lamelas. Portanto, na remoção de fosfato em HDL, dados experimentais mostraram uma rápida remoção inicial de fosfato na hidrotalcita seguida por um processo mais lento até atingir o equilíbrio.

Comparando os resultados com outros trabalhos pode ser observado que, de acordo com Karaca et al

(2004), os autores também reportaram que a cinética da reação química de pseudo-segunda ordem fornece a melhor correlação dos dados experimentais para a adsorção de fosfato em dolomita (natural). No entanto, Mangwandi et al (2014), reportam que o modelo de pseudo-primeira ordem tem uma melhor correlação dos dados experimentais para remoção de fosfato em dolomita (natural). Por outro lado, a cinética de pseudo-segunda ordem foi reportada como o modelo que apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais para a remoção de fosfato em outros sólidos como: biocarvão, fibras de palma e argila carbonácea modificada (Jung et al., 2015; Riahi et al., 2017; Selim et al., 2019).

5.6. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção é um fenômeno físico que podem ser representados por modelos matemáticos, os quais descrevem a distribuição das espécies de adsorvato entre o líquido e o adsorvente com base em um conjunto de suposições que estão principalmente relacionadas à heterogeneidade/homogeneidade, o tipo de cobertura e a possibilidade de interação entre as espécies de adsorventes (Rodrigues & da Silva, 2010). Portanto, para estabelecer as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson foram ajustados aos dados experimentais com o objetivo de prever se a adsorção do fosfato em solução aquosa é eficiente levando em consideração a forma da isoterma, os parâmetros estatísticos e os valores das constantes para cada modelo não linearizado.

Figura 32. Isotermas de adsorção para a remoção de fosfato em Dolomita natural em diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328 K). Fonte: este trabalho.

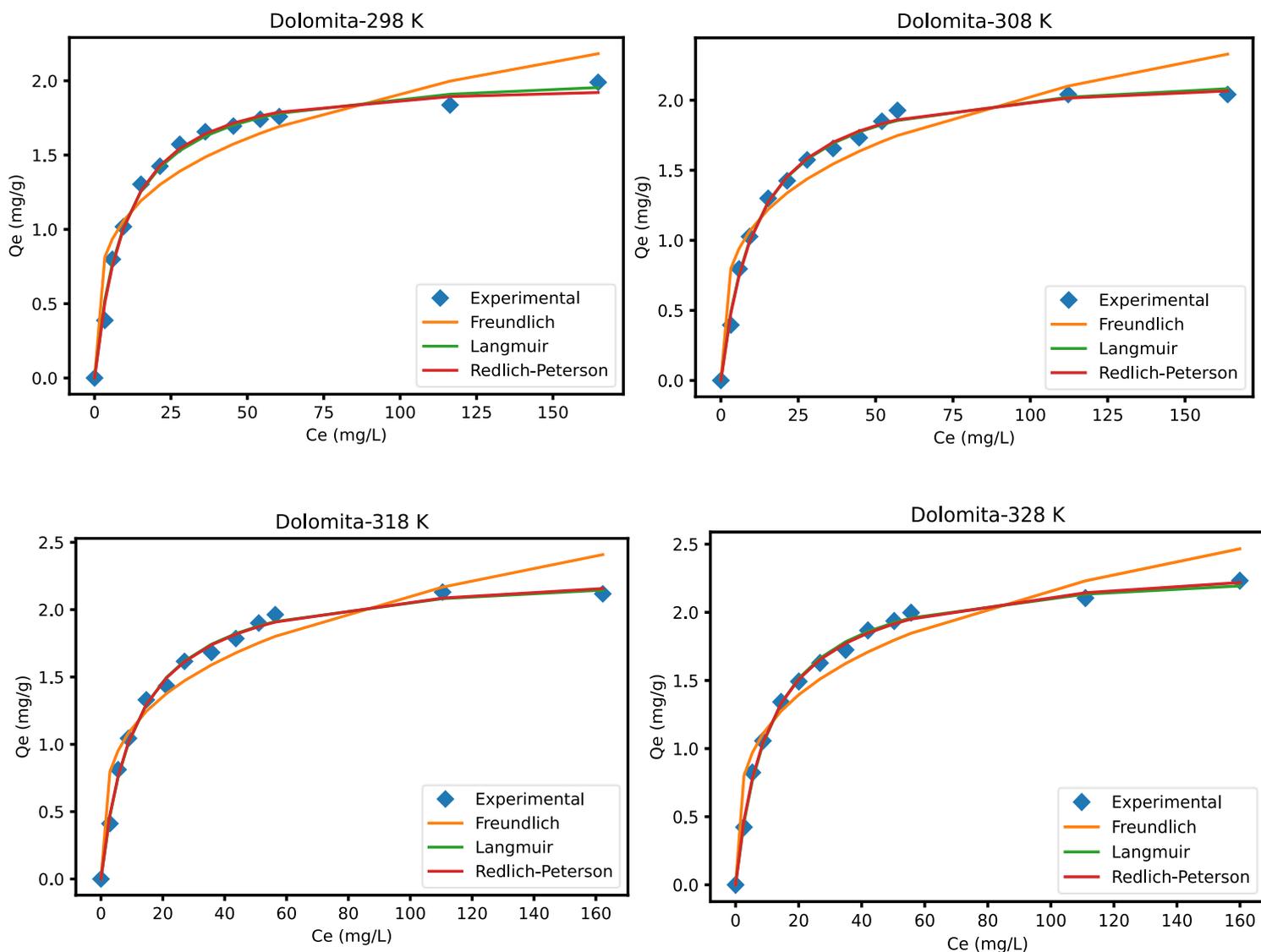
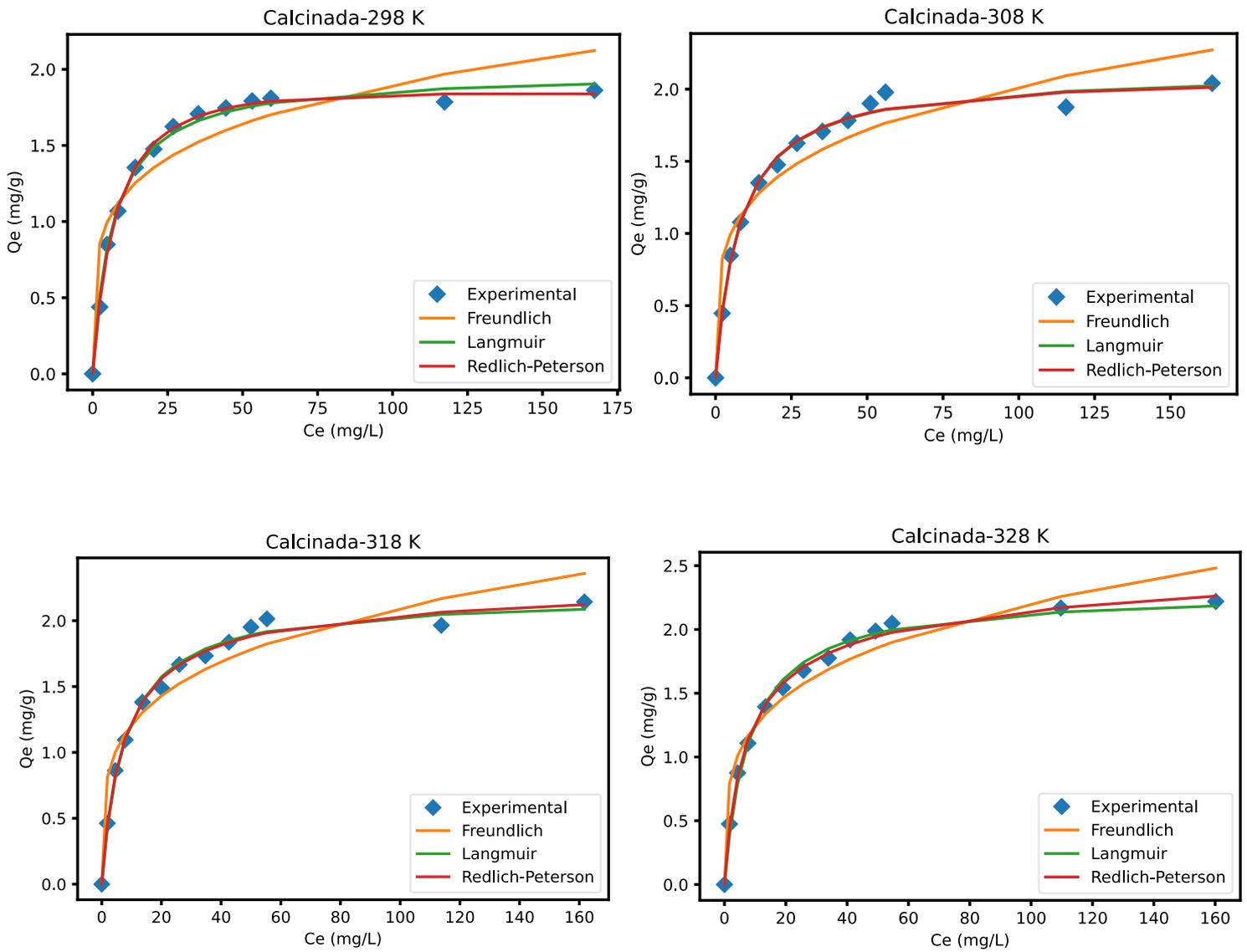


Figura 33. Isotermas de adsorção para a remoção de fosfato em Dolomita calcinada em diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328 K). Fonte: este trabalho.



As Figuras 32 e 33 mostram as isotermas de equilíbrio para a remoção de fosfato em dolomita natural e calcinada em diferentes temperaturas, onde pode-se observar que as isotermas apresentam um comportamento favorável. De acordo com Giles et al (1974), o comportamento da curva mostra que o fosfato possui alta afinidade pela superfície dos sólidos, e a quantidade de fosfato adsorvida aumenta até atingir o equilíbrio. Geralmente as moléculas são adsorvidas na superfície e podem apresentar forte atração intermolecular, mas à medida que mais locais no substrato são preenchidos, torna-se cada vez mais difícil para as moléculas de soluto encontrar um local vazio até atingir o equilíbrio.

Os valores estimados dos parâmetros de isotermas para os modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir e Redlich–Peterson estão resumidos na Tabela 11. Os resultados mostram que quando os dados experimentais são ajustados ao modelo de Freundlich, o termo empírico N é maior que 1. De acordo com Giles et al (1974), quando $n > 1$ a curva q_e versus C_e apresenta formato côncavo em relação ao plano axial, e portanto, a sorção é favorável. No entanto, considerando o valor para R^2 , é possível observar que em todas as temperaturas, Freundlich não é o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais, porém, Langmuir e Redlich-Peterson foram os modelos que mostraram melhor ajuste para a dolomita natural e calcinada.

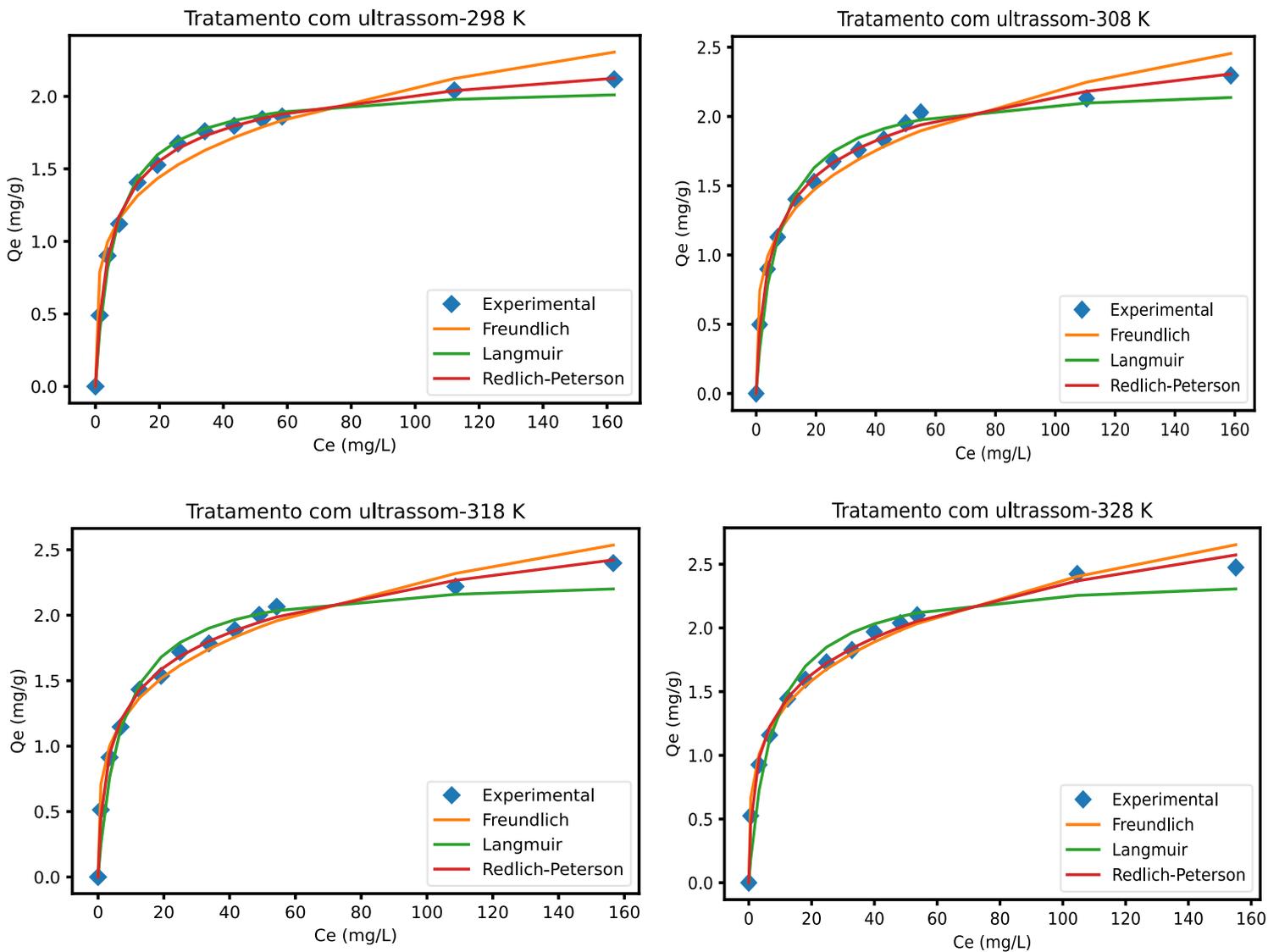
Para o modelo de Redlich-Peterson que tem o ajuste mais próximo a 1, é importante levar em consideração que representa uma isoterma híbrida com os modelos de Langmuir e Freundlich, o qual representa o equilíbrio de sorção sobre a faixa de concentração, que pode ser aplicada a sistemas não homogêneos ou heterogêneos devido à sua versatilidade, e não segue a sorção de monocamada ideal (Gimbert et al., 2008). No entanto, os valores de β obtidos são em torno de 1 em todas as temperaturas, o qual sugere que o modelo de Redlich–Peterson é mais próximo ao modelo de Langmuir.

Mangwandi et al (2014) também reportaram que a isoterma de Redlich-Peterson representou melhor os dados de equilíbrio para a remoção de fosfato em dolomita natural. Por outro lado, Karaca et al., (2006) estudaram vários modelos de isotermas (Freundlich, Langmuir, BET, Halsey, Harkins – Jura, Smith e Henderson) para a remoção de fosfato em dolomita natural e calcinada, e reportaram que vários desses modelos mostraram um bom ajuste aos dados experimentais, sugerindo que a adsorção de fosfato ocorre predominantemente por meio de interações físicas, e a amostra de dolomita tem uma estrutura heteroporosa.

Comparando os resultados obtidos para a remoção de fosfato em dolomita natural e calcinada com estudos que avaliaram a remoção de fosfato usando outros tipos de sólidos sorventes, foi possível encontrar que autores como Yoon et al., (2014), que estudaram a remoção de fosfato em nanopartículas de óxido de ferro magnético, reportaram que o equilíbrio foi alcançado com uma capacidade máxima de sorção de 5.03 mg g⁻¹. Chen et al., (2015), reportaram uma capacidade máxima de sorção de fosfato de 0.17 mg g⁻¹ usando pirita calcinada como sorvente de fosfato. Neste trabalho, pode-se estabelecer que ambos sólidos estudados para remoção de fosfato foram similarmente eficientes em cerca de 2.3 mg g⁻¹ mostrando uma boa capacidade de sorção, e portanto, são sólidos interessantes para estudar para a remoção destes tipos de ânions em águas residuais. No entanto, a dolomita calcinada é o sólido com melhores resultados (90% de remoção de fosfato) que indica que o tratamento térmico melhorou as propriedades da dolomita aumentando a eficiência na remoção de fosfato.

A Figura 34 mostra as isotermas experimentais de adsorção comparadas com os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para remoção de fosfato utilizando dolomita modificada com ultrassom como adsorvente.

Figura 34. Isotermas de adsorção para a remoção de fosfato em Dolomita modificada com ultrassom a diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328 K). Fonte: este trabalho.



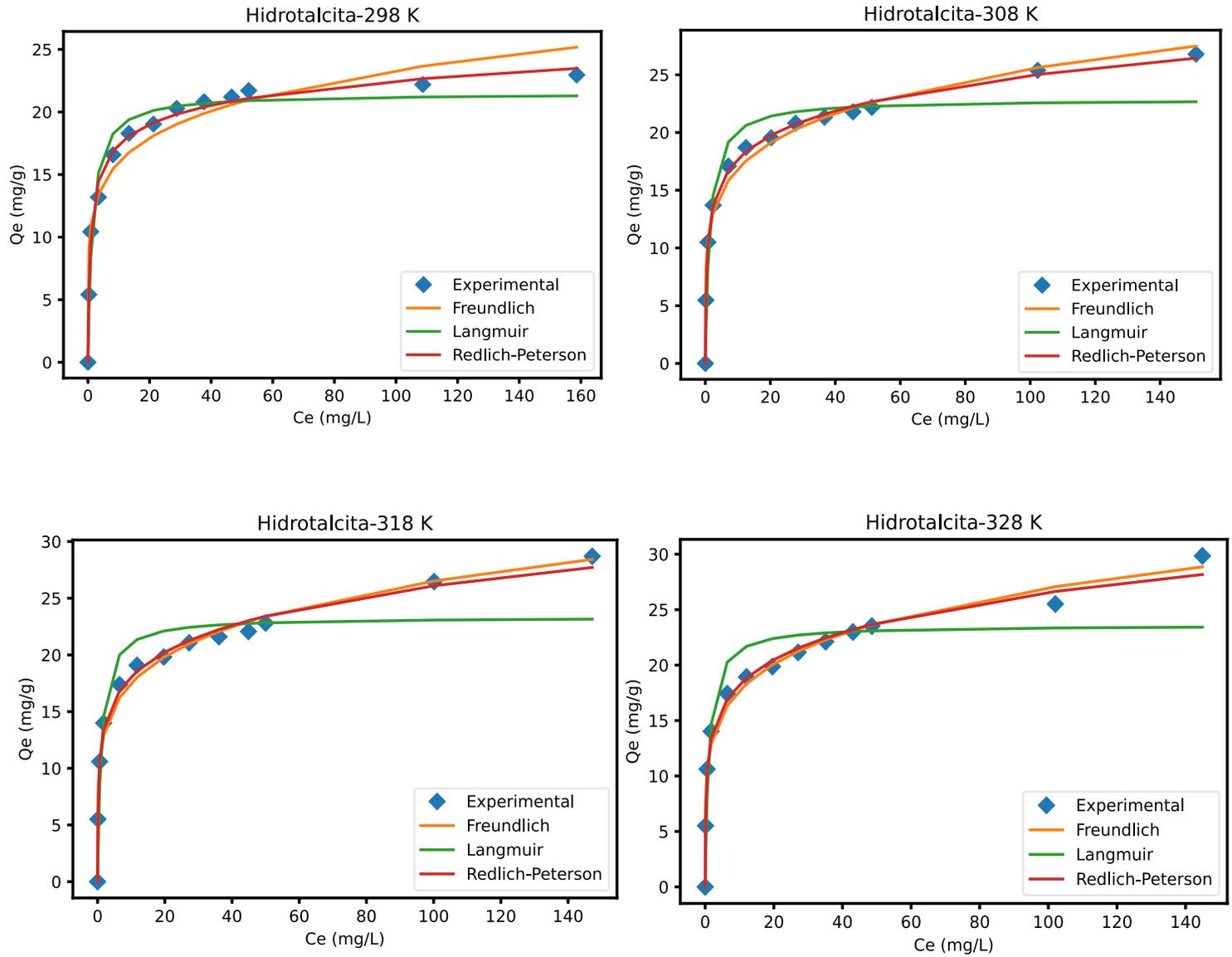
Pode-se observar na Figura 34 que para o sólido modificado com ultrassom, assim como nas dolomita natural e calcinada, as isotermas descrevem um comportamento favorável, com uma curva concava que mostra que o fosfato tem alta afinidade pela superfície sólida. Pode ser observado, que a capacidade de adsorção aumenta com a concentração de fosfato em solução até atingir o equilíbrio, devido à saturação progressiva da monocamada do sólido tratado com ultrassom, onde as moléculas são adsorvidas na superfície, podendo apresentar forte atração intermolecular até a saturação da superfície sólida.

Os valores estimados dos parâmetros de isotermas pelos modelos de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson e os valores das análises estatísticas para a dolomita modificada com ultrassom, são apresentados na Tabela 11.

Os resultados mostram os modelos de isotermas de adsorção ajustados aos dados experimentais para remoção de fosfato onde é possível observar que o modelo que tem melhor correlação com o sistema em todas as temperaturas é Redlich-Peterson, pois se ajusta aos dados experimentais de forma satisfatória, ao contrário dos outros modelos estudados. Portanto, a retenção do fosfato no sólido modificado com ultrassom pode envolver várias forças atrativas, como interações iônicas, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações covalentes.

A Figura 35 mostra as isotermas experimentais em várias temperaturas comparada com os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para remoção de fosfato em HDL.

Figura 35. Isotermas de adsorção para a remoção de fosfato na hidrotalcita a diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328 K). Fonte: este trabalho.



A Figura 35 mostra as isotermas experimentais em várias temperaturas comparada com os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para remoção de fosfato em HDL. Os valores estimados dos parâmetros das isotermas obtidos pelos modelos matemáticos e os valores das análises estatísticas estão resumidos Tabela 11.

Os resultados mostraram que, da mesma forma que para outros sólidos estudados, neste estudo (dolomita natural, calcinada e modificada com ultrassom) o modelo que tem melhor correlação com o processo em todas as temperaturas é Redlich-Peterson. Os parâmetros obtidos para o modelo de Redlich-Peterson mostram que $\beta < 1$, K_R e $a_R \gg \beta$ em todas as temperaturas, o que sugere que o equilíbrio de remoção de fosfato corresponde a uma isoterma heterogênea não ideal (Vasanth Kumar et al., 2010). O modelo de Redlich-Peterson também foi reportado como o modelo com melhor ajuste por outros estudos sobre a remoção de fosfato em diferentes tipos de hidrotalcitas como MgAl-LDH e ZnAl-LDH (Yang et al., 2014).

Tabela 11. Parâmetros das isotermas para os modelos de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson para o estudo da remoção de fosfato na dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e HDL

Modelo	Parâmetros	Dolomita				Dolomita Calcinada				Modificação com ultrassom				Hidrotalcita			
		298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K
Freundlich	K_f	0.5984	0.5813	0.5957	0.6135	0.7120	0.6844	0.6975	0.7026	0.7391	0.7146	0.7364	0.7511	10.9571	11.1347	11.5665	11.6355
	$(mg^{1-n}L^n g^{-1})$	3.9454	3.6737	3.6427	3.6480	4.6861	4.2496	4.1748	4.0235	4.4748	4.1059	4.0871	3.9974	6.0902	5.5516	5.5510	5.4780
	N	0.9129	0.9239	0.9329	0.9384	0.8953	0.9159	0.9315	0.9482	0.9572	0.9708	0.9803	0.9873	0.9538	0.9837	0.9878	0.9867
	R^2																
Langmuir	$q_m (mg g^{-1})$	2.0717	2.2279	2.2941	2.3439	1.9804	2.1204	2.1870	2.2956	2.0832	2.2332	2.3004	2.4197	10.9571	11.1347	11.5665	11.6355
	$K_L (L mg^{-1})$	0.1012	0.0873	0.0887	0.0913	0.1486	0.1264	0.1284	0.1223	0.1694	0.1395	0.1412	0.1309	6.0902	5.5516	5.5510	5.4780
	R^2	0.9926	0.9953	0.9955	0.9974	0.9945	0.9924	0.9923	0.9937	0.9905	0.9800	0.9686	0.9581	0.9538	0.9837	0.9878	0.9867
Redlich-Peterson	$K_R (L mg^{-1})$	0.1926	0.2053	0.2101	0.2289	0.2487	0.2605	0.3113	0.3575	0.5255	0.6175	0.9488	1.5915	30.0805	69.0020	154.2771	162.4796
	$a_R (L mg^{-1})$	0.0796	0.0772	0.0969	0.1093	0.0972	0.1177	0.1632	0.2096	0.3703	0.5074	0.8903	1.6765	1.9979	5.2242	12.0279	12.6416
	β	1.0330	1.0166	0.9882	0.9763	1.0558	1.0091	0.9706	0.9365	0.9157	0.8691	0.8343	0.8003	0.9113	0.8611	0.8454	0.8421
	R^2	0.9933	0.9954	0.9956	0.9977	0.9974	0.9924	0.9930	0.9969	0.9987	0.9968	0.9962	0.9954	0.9941	0.9984	0.9951	0.9933

5.7. Estudo termodinâmico

Para a avaliação da termodinâmica de adsorção de fosfato nos diferentes sólidos de interesse, foi determinado o valor de K_e° o qual foi calculado utilizando a Equação 9, e os valores de entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) do processo de adsorção foram calculados usando a equação de Van't Hoff.

A equação de Van't Hoff mede as mudanças na constante de equilíbrio com variações da temperatura, e permite obter os parâmetros termodinâmicos do intercepto e declive calculados pelo gráfico de $\ln(K_e^\circ)$ versus $1/T$. Portanto, os parâmetros termodinâmicos para a adsorção de fosfato em dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e a hidrotalcita, foram obtidos através de equações da reta, as quais forneceram os valores de intercepto e inclinação, cujos dados foram utilizados para encontrar os valores termodinâmicos de entalpia e entropia, respectivamente, apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros termodinâmicos no estudo da remoção de fosfato usando como sólidos adsorventes dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e a hidrotalcita CaMgAl-HDL

Dolomita	298 K	308K	318K	328 K
$k_R(L \cdot mg^{-1})$	0.1926	0.2053	0.2101	0.2289
K_e°	18291.49	19478.63	19953.49	21738.95
ΔG° (kJ/mol)	-24.3154	-25.2923	-26.1772	-31.7178
ΔH° (kJ/mol)	4.3930	4.3930	4.3930	4.3930
ΔS° (kJ/molK)	96.3441	96.3441	96.3441	96.3441
Calcinada	298 K	308K	318K	328 K
$k_R(L \cdot mg^{-1})$	0.2487	0.2605	0.3113	0.3575
K_e°	23619.39	24740.05	29564.6	33952.28
ΔG° (kJ/mol)	-24.9487	-25.9046	-27.2167	-33.1337
ΔH° (kJ/mol)	10.2432	10.2432	10.2432	10.2432
ΔS° (kJ/molK)	117.8353	117.8353	117.8353	117.8353
Tratamento com ultrassom	298 K	308K	318K	328 K
$k_R(L \cdot mg^{-1})$	0.5255	0.6175	0.9488	1.5915
K_e°	49907.47	58644.84	90108.86	151147
ΔG° (kJ/mol)	-26.8022	-28.1147	-30.1631	-37.8764
ΔH° (kJ/mol)	30.3113	30.3113	30.3113	30.3113
ΔS° (kJ/molK)	190.7398	190.7398	190.7398	190.7398
Hidrotalcita	298 K	308K	318K	328 K
$k_R(L \cdot mg^{-1})$	30.0805	69.002	154.2771	162.4796
K_e°	2856787	6553217	14651912	15430915
ΔG° (kJ/mol)	-36.8296	-40.1916	-43.6238	-45.1369
ΔH° (kJ/mol)	48.0299	48.0299	48.0299	48.0299
ΔS° (kJ/molK)	285.8686	285.8686	285.8686	285.8686

A Tabela 12 apresenta os parâmetros termodinâmicos para remoção de fosfato. Os resultados mostram que o mecanismo de o processo é satisfatório devido aos valores negativos da energia livre

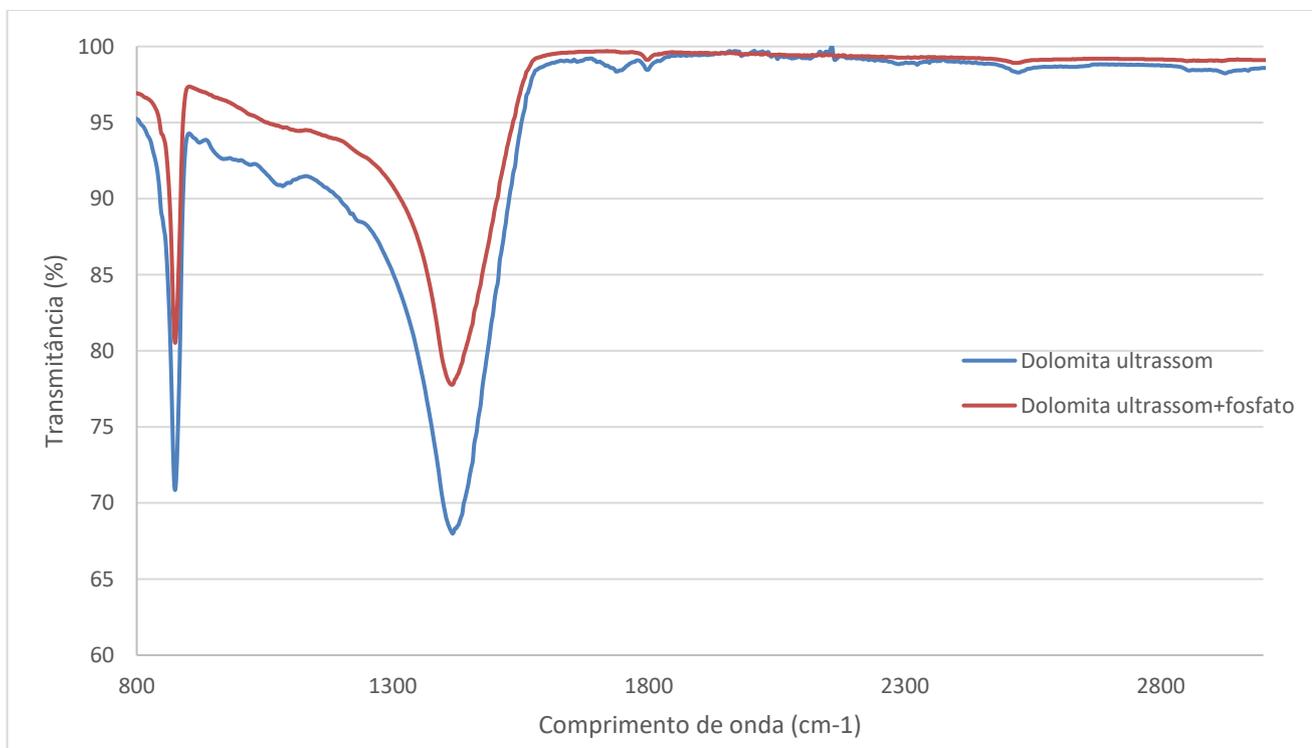
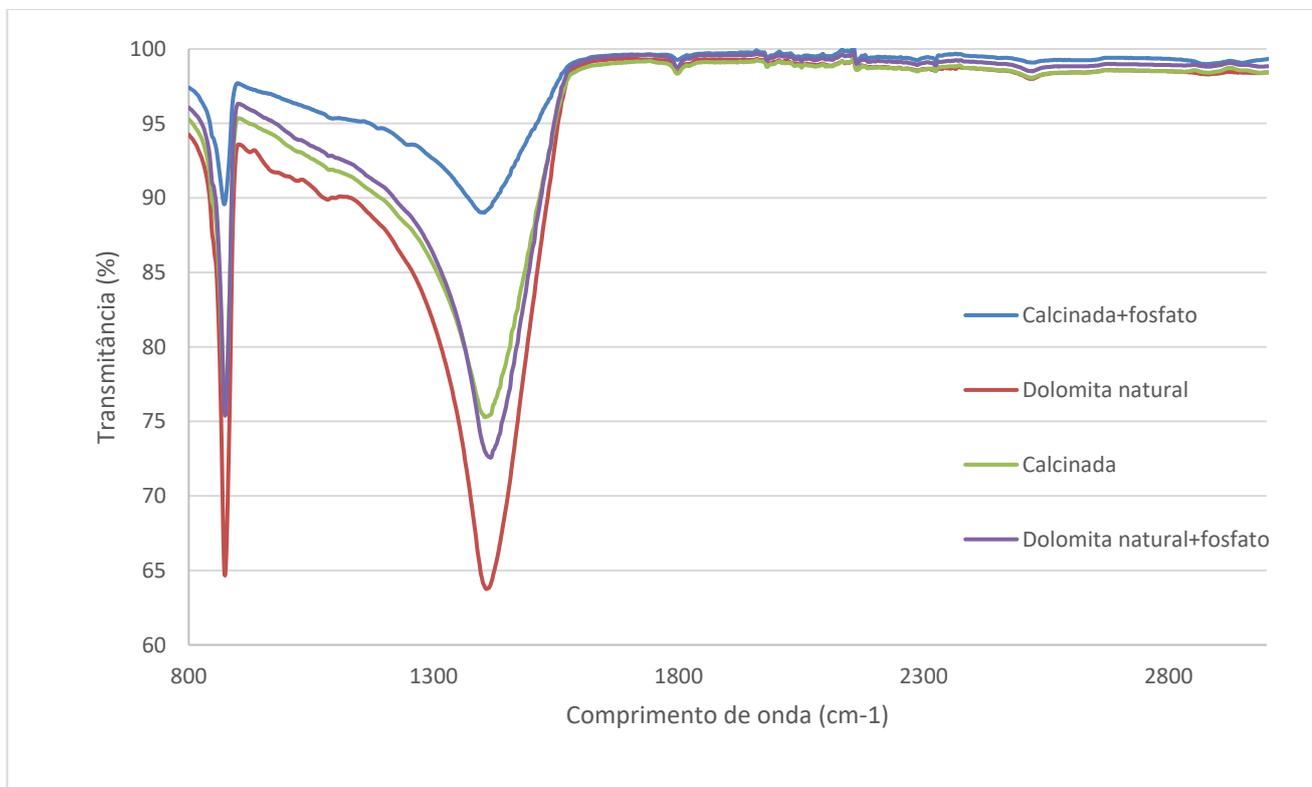
de Gibbs para todas as temperaturas, o qual é um resultado importante devido a que num processo de adsorção o valor ΔG° deve ser sempre negativo (Lima et al., 2019), o que indica que os processos de adsorção foram espontâneos com alta preferência por moléculas de fosfato. Ainda foi encontrado que os valores ΔG° para a remoção de fosfato diminuiu com o aumento da temperatura em todos os sólidos testados: $-24.3154 > -25.2923 > -26.1772 > -31.7178$ kJ mol⁻¹ para a dolomita natural, $-24.9487 > -25.9046 > -27.2167 > -33.1337$ kJ mol⁻¹ para a dolomita calcinada, $-26.8022 < -28.1147 < -30,1631 < -37,8764$ kJ mol⁻¹ para a dolomita modificada com ultrassom, $-36.8296 < -40.1916 < -43.6238 < -45.1369$ kJ mol⁻¹ para a HDL, nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K, respectivamente. Esses resultados mostram que o processo é mais espontâneo em temperaturas mais altas e o sistema requer uma baixa energia para que a adsorção ocorra de forma favorável e espontânea.

Na Tabela 12 também pode-se observar que os valores de entalpia são positivos (4.3930; 10.2432; 30.3113; 48.0299 kJ mol⁻¹ para a dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e HDL, respectivamente) revelando um processo endotérmico onde a capacidade de adsorção de fosfato aumenta com o aumento da temperatura. Os valores de entropia também são positivos (96.34413, 117.8353; 190.7398; 285.8686 kJ mol⁻¹ para a dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e HDL, respectivamente), o qual indica aleatoriedade na interface sólido/solução durante a sorção.

6. Análise dos perfis FTIR e os possíveis mecanismos de adsorção de fosfato

Os espectros infravermelhos apresentados neste item indicam a interação dos sólidos adsorventes após a remoção de fosfato. A Figura 36 apresenta o espectro antes e depois da remoção de fosfato com a dolomita natural e calcinada e para a dolomita modificada com ultrassom.

Figura 36. Espectro FTIR para a dolomita natural, calcinada e modificada com ultrassom antes e após da adsorção de fosfato. Fonte: este trabalho.

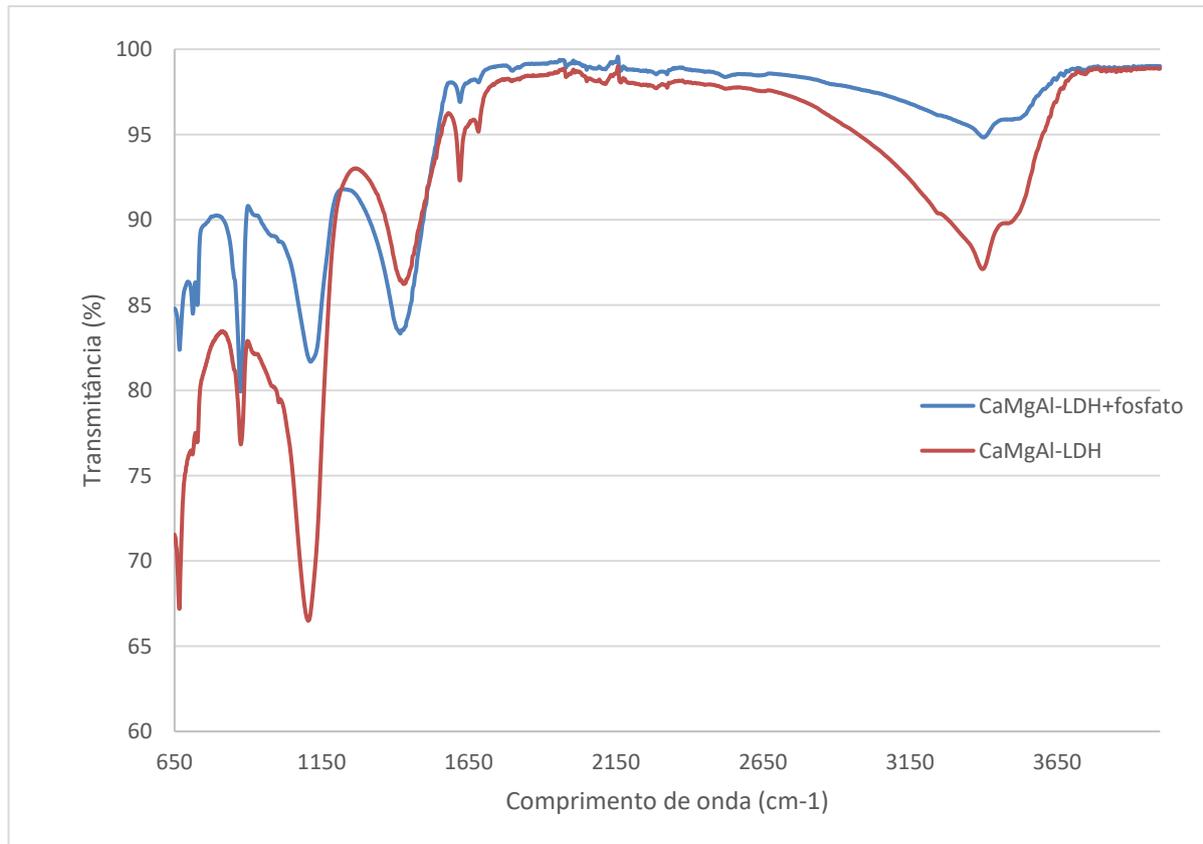


A Figura 36 apresenta os espectros FTIR para os sólidos antes e depois da adsorção. Pode ser observado, que a dolomita natural, calcinada e modificada com ultrassom apresentou perfis similares, com duas bandas principais, as quais são características do grupo carbonato (principal ânion que compõem os sólidos) localizadas em ~ 1440 e 850cm^{-1} . Essas bandas são atribuídas ao alongamento assimétrico e o enlace fora do plano do carbonato (Barcina et al., 1997).

A redução significativa do sinal de carbonato entre sólido natural e o calcinado foi causada pela decomposição térmica da dolomita. O mesmo fenômeno pode ser observado quando comparada a dolomita natural e a dolomita modificada com ultrassom, as bandas do carbonato diminuíram sua intensidade, neste caso pode acontecer devido a que as ondas de cavitação causadas pelo ultrassom quebram as ligações do carbonato, como mostrado nos resultados do DRX, por tanto, sua concentração na forma de carbonato diminui.

Além disso, na análise dos perfis FTIR após da remoção de fosfato; também indica uma redução da intensidade das bandas características dos sólidos, o que pode indicar a interação entre os grupos da superfície presentes dos sólidos com o poluente. No entanto, outras bandas características do ânion fosfato pode ser sobrepostas, dificultando a detecção. Esses resultados foram semelhantes aos relatados na literatura por outros autores (Boeykens et al., 2017; Correia et al., 2015; Lavat & Grasselli, 2015; Manjunath & Kumar, 2018).

Figura 37. Espectro FTIR para a CaMgAl-HDL antes e após da adsorção de fosfato. Fonte: este trabalho.



A Figura 37 mostra o espectro FTIR antes e depois da remoção de fosfato em CaMgAl-HDL. Ambos espectros apresentam o comportamento típico do material do tipo hidrotalcita; as amostras apresentam uma banda larga em aproximadamente 3400 cm^{-1} que pode corresponder à vibração de estiramento de grupos OH^- ligados a hidrogênio nas lamelas da estrutura, e às moléculas de água no espaço entre camadas. A banda próxima a 1600 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de deformação das moléculas de água entre as lamelas da hidrotalcita (Novillo et al., 2014). A banda na faixa de 1400 cm^{-1} pode ser associada aos grupos carbonatos das lamelas da hidrotalcita, e as bandas observadas entre $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas principalmente às vibrações de deformação dos grupos hidroxila M-OH e M-O (Mao et al., 2018). No caso do espectro FTIR para o sólido após remoção de fosfato, aparecem duas bandas principais em 1050 e 550 cm^{-1} que podem ser atribuídas à presença do ânion fosfato e suas interações com o material.

Os espectros infravermelhos antes e depois da remoção de fosfato, indicam que para todos os sólidos testados, houve uma interação com os ânions fosfato na superfície do material. De acordo com os resultados obtidos nos estudos de equilíbrio e cinéticos, e com os espectros infravermelho, o mecanismo de quimissorção pode ser predominante na remoção do poluente na dolomita natural, calcinada e HDL.

No caso da dolomita modificada por ultrassom, os resultados sugerem que os mecanismos de fisissorção e de quimissorção podem estar envolvidos na remoção do fosfato, de acordo com o modelo cinético obtido que foi o pseudo-primeira ordem. Além disso, os resultados das isotermas mostraram que o sistema é um híbrido (Redlich-Peterson) entre o modelo de Langmuir e Freundlich. Estes resultados sugerem duas etapas possíveis para a remoção de fosfato sobre a dolomita modificada com ultrassom. É possível que na primeira fase ocorra uma adsorção monocamada com interações intermoleculares; e depois uma adsorção multicamada, favorecida por pela temperatura.

7. Análise do sólido adsorvente mais promissório na remoção de fosfato

Tabela 13. Resultados gerais da remoção de fosfato usando dolomita natural, calcinada, modificada com ultrassom e HDL

Sólido	Área superficial (m² g⁻¹)	Concentração inicial de fosfato (ppm)	pH	Dosagem do sólido (g)	Tempo de contato (min)	Remoção (%)
Dolomita Natural	2.35	10	11	3	60	70
Dolomita calcinada	6.23	10	11	3	60	90
Dolomita modificada com ultrassom	7.56	15	9	1.77	55	<90%
CaMgAl-HDL	78.40	15	Natural	0.2	45	<95%

A Tabela 13 indica as diferentes condições estabelecidas como ótimas na adsorção de fosfato e a porcentagem de remoção, assim como também a área superficial para cada sólido adsorvente obtido. Na tabela pode ser observado que os métodos de modificação utilizados melhoraram as propriedades adsorventes da dolomita, o qual aumentou as porcentagens de remoção de fosfato quando comparados com a dolomita natural. Os resultados da caracterização BET, mostraram que todos os métodos melhoraram as propriedades físico-químicas da dolomita de acordo com a seguinte ordem: HDL > ultrassom > calcinado > dolomita natural.

Os métodos de modificação da dolomita que foram utilizados envolveram métodos físicos (calcinação e ultrassom) e químicos (síntese de HDL). Dentre os métodos físicos utilizados, a modificação da dolomita por ultrassom apresentou resultados similares na remoção de fosfato quando comparada com a dolomita calcinada, sendo obtida uma porcentagem de remoção do 90 % para a dolomita calcinada e <90% para a dolomita modificada com ultrassom. Pode-se evidenciar que aparentemente, não há diferença significativa entre os resultados obtidos para a dolomita tratada por ultrassom e o sólido calcinado, porém, é importante considerar os seguintes fatores: (I) A concentração inicial de fosfato estudada para o sólido modificado com ultrassom foi de 15 ppm, enquanto 10 ppm foi usado para a dolomita calcinada; (II) a remoção de fosfato na dolomita tratada com ultrassom foi acima de 90% com menor quantidade de sólido (1.77 g de dolomita modificada com ultrassom e 3 g para a dolomita calcinada); (III) mesmo que o sólido calcinado apresentasse resultados semelhantes à dolomita tratada com ultrassom; é importante levar em consideração as condições de obtenção do sólido calcinado que foram uma temperatura de 800 ° C por um tempo de 4 h , que quando comparado com as condições mais adequadas determinadas para a obtenção do sólido modificado com ultrassom, foi suficiente uma temperatura de 45 ° C num tempo de 30 min de cavitação. Portanto, os resultados indicam que o método de modificação por ultrassom é um método mais promissor quando comparado com a calcinação da dolomita, ainda foi atraente e economicamente viável, devido a que foi mais eficiente, com baixo gasto de energia e curto período de tempo de modificação.

Avaliando o método químico que foi a síntese de HDL usando como precursor a dolomita, quando comparado com os resultados dos outros sólidos obtidos, pode-se observar que a área superficial específica de HDL sintetizada da dolomita, foi 34.2 vezes maior do que a da dolomita natural e, portanto, as condições de remoção foram menores permitindo atingir percentagens de remoção muito mais altas. A HDL obtido da dolomita permitiu remoção de fosfato acima de 94% em pH natural, 50 min e 0.2 g de sólido, em quanto a dolomita natural e calcinada foi obtido 70 e 90% de remoção de fosfato na, respectivamente, nas condições experimentais de pH 11, 60 min e 3 g de sólido. E para o sólido modificado com ultrassom, os melhores parâmetros operacionais foram pH 9, 1.77 g e 55 min, com remoção de fosfato de aproximadamente mais do 90%.

Por fim, os resultados mostraram que a dolomita natural foi modificada, exibindo área superficial aumentada induzida pelo efeito de calcinação e ultrassom, no entanto, a modificação química para obter HDL a partir da dolomita apresentou importantes propriedades físico-químicas melhoradas para seu uso como adsorvente, resultando em maior capacidade de adsorção, tornando-se um material mais promissor para uso na imobilização de fosfato.

8. Aproveitamento Industrial

Nessa seção é apresentado um balanço dos resultados de adsorção obtidos neste trabalho, com o fim de destacar o potencial dos sólidos na remoção do ânion fosfato. For levado em consideração a concentração de fosfato em estações de tratamento, usando as condições operacionais obtidas para seu uso numa hipotética planta piloto.

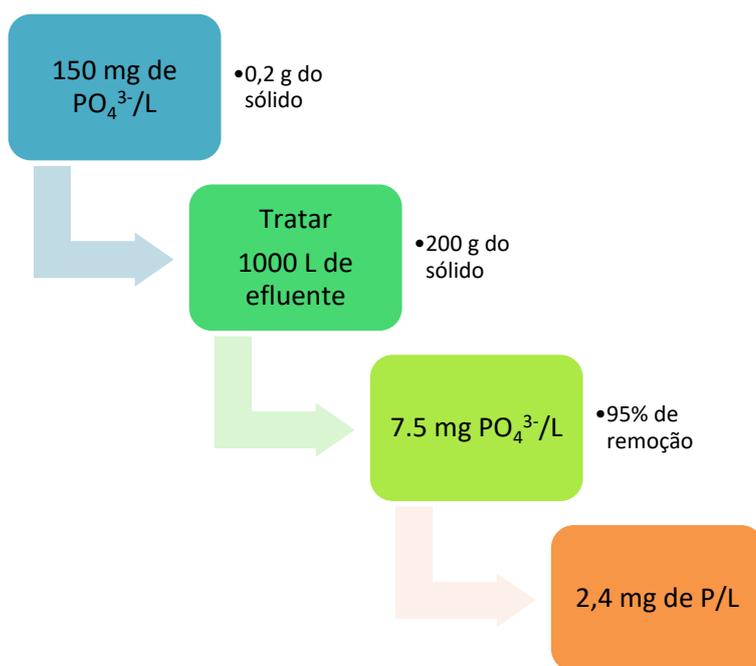
Usando os resultados de remoção percentual obtidos para a hidrotalcita que foi o sólido com maior capacidade de remoção e que, ainda, apresentou uma média de remoção maior que 95 %, considerado um índice satisfatório de eficiência. Em uma estação de tratamento de efluentes industriais, busca-se atingir índices de remoção semelhantes e por esta razão tal referência foi estabelecida considerando um tratamento em batelada.

As variáveis adotadas no processo hipotético de planta piloto foram: pH natural, tempo de contato de

50 min, concentração do sólido 2 g L^{-1} de acordo com resultados do item 5.4.4 e concentração inicial de fosfato no efluente de 150 mg L^{-1} (maior concentração avaliada nos ensaios de isotermas para CaMgAl-HDL). A Figura 38 apresenta um esquema ilustrativo do caso hipotético proposto.

Com as condições operacionais definidas, estima-se que seria possível tratar 1000L de um efluente contaminado com 150 mg L^{-1} de fosfato através de processos de adsorção realizados em uma batelada, usando 200 g da hidrotalcita obtida a partir da dolomita, com uma eficiência de remoção estimada de 95 % por batelada.

Figura 38. Esquema proposto para o tratamento hipotético de efluente contaminado com fosfato. Fonte: este trabalho.



Como pode ser observado na Figura 38, a dosagem do sólido usada para a remoção de fosfato em um volume de 1000 L de efluente é pequena em comparação com a concentração do poluente que poderia ser removido.

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, Resolução nº 430/2011. “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.”

Portanto, no Rio Grande do Sul, o Conselho Estadual de Meio Ambiente – CONSEMA do Art. 18º, da Resolução nº 355, de 13 de julho de 2017, os índices de fosforo para lançamento são definidos acordo à vazão dos efluentes como indicado na Tabela 14.

Tabela 14. Limite de fósforo permitido

Faixa de Vazão do efluente(Q) (m ³ dia ⁻¹)	Fósforo total	
	mg L ⁻¹	Porcentagem (%)
Q < 1000	4	75
1000 ≤ Q < 2000	3	75
2000 ≤ Q < 10000	2	75
10000 < Q	1	75

Fonte: Adaptada da Resolução CONSEMA 355/2017

No caso hipotético apresentado teoricamente, é possível atingir uma concentração de 2.4 mg L⁻¹ de fósforo por batelada. Esse valor é baixo e representa uma concentração permitida de acordo com o volume de efluente, o qual indica que o sólido é promissor para remover fosfato e ainda atingir os valores permitidos pela legislação.

É importante levar em consideração a disposição final do sólido no processo de adsorção, portanto, sugerem-se três opções para os sólidos adsorventes utilizados: (1) utilizar o sólido enriquecido com fosfato para adsorção de metais, (2) regeneração para reutilização em processos de remoção ou catálise heterogênea, (3) disposição em Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP).

9. Conclusões

A dolomita mostrou uma propriedade de superfície melhorada induzida pelo tratamento térmico (calcinação). A área de superfície aumentou de 2.350 a 6.229 m² g⁻¹, onde os carbonatos de cálcio e magnésio foram convertidos em óxidos de cálcio e magnésio, e o material mostrou melhores propriedades de sorção para a remoção de fosfato. Os resultados dos experimentos de sorção mostraram que as melhores condições foram pH 11, concentração de sólidos de 30 g L⁻¹ e 60 minutos de tempo de contato com 70 e 90 % de remoção de fosfato em dolomita natural e calcinada, respectivamente. A cinética de sorção de fosfato seguiu a pseudo-segunda ordem, e as isotermas de Langmuir e Redlich – Peterson foram os modelos matemáticos que melhor se ajustaram aos dados experimentais. Os parâmetros termodinâmicos sugeriram uma sorção espontânea, endotérmica e um processo favorável.

A dolomita modificada com ultrassom também mostrou propriedades de superfície aprimoradas, onde a cavitação aumentou três vezes mais a área da dolomita. As condições de tratamento da dolomita a 45 °C por 30 minutos de tempo de cavitação, aumentou a área da dolomita natural de 2.35 a 6.37 m² g⁻¹ exibindo uma cristalinidade mais baixa e melhores propriedades de adsorção para remoção de fosfato. Os resultados dos experimentos de adsorção otimizados para a remoção de fosfato foram pH 9, concentração de sólidos de 1.77 g L⁻¹ e 50 min de tempo de contato com uma percentagem de remoção > 90%. A cinética de adsorção de fosfato seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de Redlich-Peterson foi o modelo que apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais. Os parâmetros termodinâmicos sugeriram um processo espontâneo e endotérmico e o mecanismo de remoção sugeriu que a fisiosorção e a quimissorção pode estar envolvida na remoção do fosfato.

O uso do ultrassom como substituto do tratamento térmico no processo convencional de coprecipitação mostrou-se promissor para a obtenção de HDL a partir da dolomita. A CaMgAl-HDL obtida por este novo método apresentou uma área superficial 40 % maior, em comparação ao HDL obtido pelo método convencional de coprecipitação, onde o método assistido por ultrassom foi mais eficiente mesmo em um curto período de sonicação e a HDL exibiu propriedades físicas melhoradas. Os sólidos obtidos apresentaram

uma boa cristalização, estrutura entre camadas e alta pureza. Nos experimentos de adsorção de fosfato, os parâmetros ótimos encontrados foram pH 8, dosagem sólida de 0.54 g e 44 min de tempo de contato para > 95 % de remoção. Porém, os resultados estatísticos do DOE indicaram que as variáveis não apresentaram evidências significativas para o processo de remoção, portanto, com uma dosagem do sólido de 0.2 g e pH natural, foi obtido mais de 95 % de remoção. O mecanismo de remoção apresentou melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo o processo de quimissorção como etapa de taxa limitante; e a isoterma de Redlich-Peterson apresentou melhor ajuste, exibindo um equilíbrio correspondente a uma isoterma heterogênea não ideal. Os resultados termodinâmicos indicaram um mecanismo de remoção de fosfato usando CaMgAl-HDL satisfatório, exibindo um processo espontâneo e endotérmico.

10. Trabalhos futuros

- Realizar estudos de viabilidade econômica do processo de adsorção nos sólidos adsorventes implementados em comparação com os adsorventes convencionais e comerciais.
- Estudar a capacidade de remoção utilizando uma matriz ambiental real
- Realizar estudos de ecotoxicidade dos sólidos adsorventes e avaliar seu possível descarte nos solos
- Realizar estudos a escala de planta piloto

11. Referências Bibliográficas

- Albadarin, A. B., Mangwandi, C., Al-Muhtaseb, A. H., Walker, G. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N. M. (2012). Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 179, 193–202. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.080>
- Ambedkar, B., Nagarajan, R., & Jayanti, S. (2011). Ultrasonic coal-wash for de-sulfurization. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(3), 718–726. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.09.006>
- Asaoka, S., & Yamamoto, T. (2010). Characteristics of phosphate adsorption onto granulated coal ash in seawater. *Marine Pollution Bulletin*, 60(8), 1188–1192. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.03.032>
- Barcina, L. M., Espina, A., Suárez, M., García, J. R., & Rodríguez, J. (1997). Characterization of monumental carbonate stones by thermal analysis (TG, DTG and DSC). *Thermochimica Acta*, 290(2), 181–189. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(96\)03074-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03074-2)
- Beqqour, D., Achiou, B., Bouazizi, A., Ouaddari, H., Elomari, H., Ouammou, M., Bennazha, J., & Alami Younsi, S. (2019). Enhancement of microfiltration performances of pozzolan membrane by incorporation of micronized phosphate and its application for industrial wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 102981. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102981>
- Boeykens, S. P., Piol, M. N., Samudio Legal, L., Saralegui, A. B., & Vázquez, C. (2017). Eutrophication decrease: Phosphate adsorption processes in presence of nitrates. *Journal of Environmental Management*, 203, 888–895. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.026>
- Bujdák, J. (2020). Adsorption kinetics models in clay systems. The critical analysis of pseudo-second order mechanism. *Applied Clay Science*, 191, 105630. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105630>
- Boucif, F., Merouani, D.R., Marouf-Khelifa, K. (2021). Adsorption of Orange I by modified dolomite: performance and mechanism. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 18, 3179–3188 (2021). <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03070-8>
- Caspers, H. (1985). K. Grasshoff, M. Ehrhardt, K. Kremling (Editors): *Methods of Seawater Analysis*. Second, Revised and Extended Edition.—With 108 figs, 26 tab., 419 pp. Weinheim/Deerfield Beach, Florida: Verlag Chemie 1983. ISBN 3–527-2599-8 (Weinheim) 0–89573-7 (Deerfield). *Internationale Revue Der Gesamten Hydrobiologie Und Hydrographie*, 70(2), 302–303. <https://doi.org/10.1002/iroh.19850700232>
- Cavani, F., Trifirò, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11(2), 173–301.
- Chen, L., Li, Y., Sun, Y., Chen, Y., & Qian, J. (2019). La(OH)₃ loaded magnetic mesoporous nanospheres with highly efficient phosphate removal properties and superior pH stability. *Chemical Engineering Journal*, 360, 342–348. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.234>
- Chen, T.-H., Wang, J.-Z., Wang, J., Xie, J.-J., Zhu, C.-Z., & Zhan, X.-M. (2015). Phosphorus removal from aqueous solutions containing low concentration of phosphate using pyrite calcinate sorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(3), 885–892. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0450-6>
- Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K., & Hirotsu, T. (2006). Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(2), 426–433. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.011>

- Correia, L. M., de Sousa Campelo, N., Novaes, D. S., Cavalcante, C. L., Cecilia, J. A., Rodríguez-Castellón, E., & Vieira, R. S. (2015). Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, 269, 35–43. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.097>
- Resolução CONAMA nº 430/2011. 13 de Maio de 2011
- Resolução CONSEMA 355, de 13 de julho de 2017
- Djilani, C., Zaghdoudi, R., Djazi, F., Bouchekima, B., Lallam, A., Modarressi, A., & Rogalski, M. (2015). Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 112–121. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.025>
- Dong, Y., Wang, H., Zhao, S., He, H., Jia, M., Liu, J., Liao, J., Yang, J., Yang, Y., Honghui., Liu, N. (2018). Adsorption of Sr²⁺ on Dolomite and Analcime. *Atomic Energy Science and Technology*, 2018, 52(11): 1942-1948.
- Dotto, G. L., Cunha, J. M., Calgaro, C. O., Tanabe, E. H., & Bertuol, D. A. (2015). Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO₂ technologies for cobalt adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 295, 29–36. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.009>
- Dura, A., & Breslin, C. B. (2019). The removal of phosphates using electrocoagulation with Al–Mg anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 846, 113161. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.05.043>
- Elazzouzi, M., Haboubi, K., & Elyoubi, M. S. (2017). Electrocoagulation flocculation as a low-cost process for pollutants removal from urban wastewater. *Chemical Engineering Research and Design*, 117, 614–626. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.11.011>
- Franco, D. S. P., Cunha, J. M., Dortzbacher, G. F., & Dotto, G. L. (2017). Adsorption of Co(II) from aqueous solutions onto rice husk modified by ultrasound assisted and supercritical technologies. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 55–62. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.029>
- Furuya, K., Hafuka, A., Kuroiwa, M., Satoh, H., Watanabe, Y., & Yamamura, H. (2017). Development of novel polysulfone membranes with embedded zirconium sulfate-surfactant micelle mesostructure for phosphate recovery from water through membrane filtration. In *Water Research* (Vol. 124). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.005>
- García, A. C., Latifi, M., & Chaouki, J. (2020). Kinetics of calcination of natural carbonate minerals. *Minerals Engineering*, 150, 106279. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106279>
- Gerds, N., Katiyar, V., Koch, C. B., Risbo, J., Plackett, D., & Hansen, H. C. B. (2012). Synthesis and characterization of laurate-intercalated Mg–Al layered double hydroxide prepared by coprecipitation. *Applied Clay Science*, 65–66, 143–151. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.05.003>
- Ghaemi, A., Torab-Mostaedi, M., & Ghannadi-Maragheh, M. (2011). Characterizations of strontium(II) and barium(II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1), 916–921. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.006>
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Gillani, Q. F., Ahmad, F., Mutalib, M. I. A., Melor, P. S., Ullah, S., & Arogundade, A. (2016). Effect of Dolomite Clay on Thermal Performance and Char Morphology of Expandable Graphite Based Intumescent Fire Retardant Coatings. *Procedia Engineering*, 148, 146–150. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.505>

- Gimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F., Badot, P.-M., & Crini, G. (2008). Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 157(1), 34–46. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.072>
- Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., & Lofrano, G. (2012). *Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process BT - Emerging Compounds Removal from Wastewater: Natural and Solar Based Treatments* (G. Lofrano (ed.); pp. 15–37). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1_2
- Gu, K., Jin, F., Al-Tabbaa, A., & Shi, B. (2014). Activation of ground granulated blast furnace slag by using calcined dolomite. *Construction and Building Materials*, 68, 252–258. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.044>
- Guo, X., & Wang, J. (2019). A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 288, 111100. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>
- Hakkou, R., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2016). Valorization of Phosphate Waste Rocks and Sludge from the Moroccan Phosphate Mines: Challenges and Perspectives. *Procedia Engineering*, 138, 110–118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.02.068>
- Hashim, K. S., Al Khaddar, R., Jasim, N., Shaw, A., Phipps, D., Kot, P., Pedrola, M. O., Alattabi, A. W., Abdulredha, M., & Alawsh, R. (2019). Electrocoagulation as a green technology for phosphate removal from river water. *Separation and Purification Technology*, 210, 135–144. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.056>
- He, Y., Lin, H., Dong, Y., & Wang, L. (2017). Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: Characteristics and mechanism. *Applied Surface Science*, 426, 995–1004. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.272>
- Hermassi, M., Valderrama, C., Moreno, N., Font, O., Querol, X., Batis, N., & Cortina, J. L. (2016). Powdered Ca-activated zeolite for phosphate removal from treated waste-water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(7), 1962–1971. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jctb.4867>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Hong, M., Yu, L., Wang, Y., Zhang, J., Chen, Z., Dong, L., Zan, Q., & Li, R. (2019). Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. *Chemical Engineering Journal*, 359, 363–372. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.087>
- Hydari, S., Sharififard, H., Nabavinia, M., & Parvizi, M. reza. (2012). A comparative investigation on removal performances of commercial activated carbon, chitosan biosorbent and chitosan/activated carbon composite for cadmium. *Chemical Engineering Journal*, 193–194, 276–282. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.057>
- Jung, K.-W., Hwang, M.-J., Ahn, K.-H., & Ok, Y.-S. (2015). Kinetic study on phosphate removal from aqueous solution by biochar derived from peanut shell as renewable adsorptive media. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(10), 3363–3372. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0766-5>
- Jurado Dávila, I., Rosset, M., Perez Lopez, O., Amaral Féris, L., Dávila, I. J., Rosset, M., Lopez, O. P., & Féris, L. A. (2020). REMOVAL OF REACTIVE RED 120 IN AQUEOUS SOLUTION USING Mg-HYDROTALCITES AS ADSORBENTS SOLIDS: KINETICS AND ISOTHERMS. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 36(2), 443–453. <https://doi.org/10.20937/RICA.53539>
- Jurado, I. V., Paese, G., Schneider, I. H., & Féris, L. A. (2021). Phosphate removal from aqueous solutions using natural and thermic treated dolomites: equilibrium, kinetic, and thermodynamic. *International*

- Journal of Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03197-2>
- Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M., & Açıkyıldız, M. (2004). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(2), 257–263. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.042>
- Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M., & Açıkyıldız, M. (2006). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite. *Journal of Hazardous Materials*, 128(2), 273–279. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.003>
- Karimi Shahraki, B., Mehrabi, B., & Dabiri, R. (2009). Thermal behavior of Zefreh dolomite mine (Central Iran). In *Journal of Mining and Metallurgy, Section B : Metallurgy* (Vol. 45). <https://doi.org/10.2298/JMMB0901035S>
- Kell-Duivesteyn, I. J., Baldermann, A., Mavromatis, V., & Dietzel, M. (2019). Controls of temperature, alkalinity and calcium carbonate reactant on the evolution of dolomite and magnesite stoichiometry and dolomite cation ordering degree - An experimental approach. *Chemical Geology*, 119292. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119292>
- Kirk, P. W. W., Perry, R., Hunter, M., Lester, J. N., & Matthews, P. J. (1988). Phosphorus removal by pre-precipitation of sewage: Metal removal, sludge characteristics and treatment efficiency. *Environmental Technology Letters*, 9(3), 171–180. <https://doi.org/10.1080/09593338809384555>
- Kobetičová, K., & Černý, R. (2019). Terrestrial eutrophication of building materials and buildings: An emerging topic in environmental studies. *Science of The Total Environment*, 689, 1316–1328. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.423>
- Korkut, I., & Bayramoglu, M. (2016). Ultrasound assisted biodiesel production in presence of dolomite catalyst. *Fuel*, 180, 624–629. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.101>
- Köse, T. E., & Kıvanç, B. (2011). Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. *Chemical Engineering Journal*, 178, 34–39. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.129>
- Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Largitte, L., & Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495–504. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>
- Laughlin, D. E., & Soffa, W. A. (2018). The Third Law of Thermodynamics: Phase equilibria and phase diagrams at low temperatures. *Acta Materialia*, 145, 49–61. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.037>
- Lavat, A. E., & Grasselli, M. C. (2015). Synthesis and Characterization of Ceramic Materials Based on the System MgO-CaO-TiO₂ from Dolomite. *Procedia Materials Science*, 8, 162–171. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.060>
- Lee, S.-H., Tanaka, M., Takahashi, Y., & Kim, K.-W. (2018). Enhanced adsorption of arsenate and antimonate by calcined Mg/Al layered double hydroxide: Investigation of comparative adsorption mechanism by surface characterization. *Chemosphere*, 211, 903–911. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.153>
- Li, J., Zhan, Y., Lin, J., Jiang, A., & Xi, W. (2014). Removal of bisphenol A from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB)-modified natural zeolites as adsorbents. *Environmental Earth Sciences*, 72(10), 3969–3980. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3286-6>
- Lima, E. C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J. C., & Anastopoulos, I. (2019). A critical

- review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 425–434.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>
- Lin, J., He, S., Wang, X., Zhang, H., & Zhan, Y. (2019). Removal of phosphate from aqueous solution by a novel Mg(OH)₂/ZrO₂ composite: Adsorption behavior and mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 561, 301–314.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.11.001>
- Lin, J., Zhan, Y., Wang, H., Chu, M., Wang, C., He, Y., & Wang, X. (2017). Effect of calcium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium oxide. *Chemical Engineering Journal*, 309, 118–129.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.001>
- Liu, R., Sui, Y., & Wang, X. (2019). Metal–organic framework-based ultrafiltration membrane separation with capacitive-type for enhanced phosphate removal. *Chemical Engineering Journal*, 371, 903–913.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.136>
- López, R., Antelo, J., Fiol, S., & Macías-García, F. (2019). Phosphate adsorption on an industrial residue and subsequent use as an amendment for phosphorous deficient soils. *Journal of Cleaner Production*, 230, 844–853. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.092>
- Low, S. K., Tan, M. C., & Chin, N. L. (2018). Effect of ultrasound pre-treatment on adsorbent in dye adsorption compared with ultrasound simultaneous adsorption. *Ultrasonics Sonochemistry*, 48, 64–70. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.024>
- Luján-Facundo, M. J., Iborra-Clar, M. I., Mendoza-Roca, J. A., & Alcaina-Miranda, M. I. (2019). Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant. *Journal of Cleaner Production*, 238, 117866.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117866>
- Mangwandi, C., Albadarin, A. B., Glocheux, Y., & Walker, G. M. (2014). Removal of ortho-phosphate from aqueous solution by adsorption onto dolomite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 1123–1130. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.04.010>
- Manjunath, S. V., & Kumar, M. (2018). Evaluation of single-component and multi-component adsorption of metronidazole, phosphate and nitrate on activated carbon from *Prosopis juliflora*. *Chemical Engineering Journal*, 346, 525–534. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.013>
- Mao, N., Zhou, C. H., Keeling, J., Fiore, S., Zhang, H., Chen, L., Jin, G. C., Zhu, T. T., Tong, D. S., & Yu, W. H. (2018). Tracked changes of dolomite into Ca-Mg-Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 159, 25–36. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.011>
- Mehrnoush, M., Ahad, G., Meisam, T., Mehdi, A., Alireza, H. (2015). Adsorption of cadmium (II) and nickel (II) on dolomite powder, *Desalination and Water Treatment*, 53:1, 149-157.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2013.836990>
- Metcalf & Eddy, I. (n.d.). *Wastewater engineering : treatment and reuse*. Fourth edition / revised by George Tchobanoglous, Franklin L. Burton, H. David Stensel. Boston : McGraw-Hill, [2003] ©2003.
<https://search.library.wisc.edu/catalog/999935704402121>
- Nguyen, T. A., & Juang, R.-S. (2013). Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. *Chemical Engineering Journal*, 219, 109–117.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.102>
- Novais, S. V., Zenero, M. D. O., Barreto, M. S. C., Montes, C. R., & Cerri, C. E. P. (2018). Phosphorus removal from eutrophic water using modified biochar. Novais, S. V. et al. (2018) 'Phosphorus removal from eutrophic water using modified biochar', *Science of The Total Environment*, 633, pp. 825–835. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.0>. *Science of The Total Environment*, 633, 825–835.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.246>

- Novillo, C., Guaya, D., Allen-Perkins Avendaño, A., Armijos, C., Cortina, J. L., & Cota, I. (2014). Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions. *Fuel*, *138*, 72–79. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.010>
- Oliveira, M., Machado, A., & Nogueira, R. (2012). Phosphorus Removal from Eutrophic Waters with an Aluminium Hybrid Nanocomposite. In *Water Air and Soil Pollution* (Vol. 223). <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1239-9>
- Ouakouak, A., Youcef, L., Boulanouar, D., & Achour, S. (2017). Adsorptive Removal of Phosphate from Groundwater Using Granular Activated Carbon. *International Journal of Engineering Research in Africa*, *32*, 53–61. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JERA.32.53>
- Pepper, R. A., Couperthwaite, S. J., & Millar, G. J. (2018). Re-use of waste red mud: Production of a functional iron oxide adsorbent for removal of phosphorous. *Journal of Water Process Engineering*, *25*, 138–148. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.07.006>
- Perez-Lopez, O. W., Senger, A., Marcilio, N. R., & Lansarin, M. A. (2006). Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni – Mg – Al catalysts for CO₂ reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, *303*, 234–244.
- Rad, L. R., Haririan, I., & Divsar, F. (2015). Comparison of adsorption and photo-Fenton processes for phenol and paracetamol removing from aqueous solutions: Single and binary systems. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *136*, 423–428. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.052>
- Rasamimanana, S., Mignard, S., & Batonneau-Gener, I. (2016). Hierarchical zeolites as adsorbents for mesosulfuron-methyl removal in aqueous phase. *Microporous and Mesoporous Materials*, *226*, 153–161. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.014>
- Riahi, K., Chaabane, S., & Thayer, B. Ben. (2017). A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto Phoenix dactylifera L. date palm fibers in batch mode. *Journal of Saudi Chemical Society*, *21*, S143–S152. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.11.007>
- Rives, V., Del Arco, M., & Martín, C. (2013). Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review. In *Journal of Controlled Release* (Vol. 169, Issues 1–2, pp. 28–39). <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2013.03.034>
- Rodrigues, L. A., & da Silva, M. L. C. P. (2010). Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of phosphate onto hydrous niobium oxide prepared by reverse microemulsion method. *Adsorption*, *16*(3), 173–181. <https://doi.org/10.1007/s10450-010-9220-7>
- Rosset, M., Sfreddo, L. W., Hidalgo, G. E. N., Perez-Lopez, O. W., & Féris, L. A. (2019). Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of diclofenac in wastewater. *Applied Clay Science*, *175*, 150–158. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.014>
- Roy-Poirier, A., Champagne, P., & Fillion, Y. (2010). Bioretention processes for phosphorus pollution control. In *Environmental Reviews* (Vol. 18). <https://doi.org/10.1139/A10-006>
- Ruthrof, K. X., Steel, E., Misra, S., McComb, J., O'Hara, G., Hardy, G. E. S. J., & Howieson, J. (2018). Transitioning from phosphate mining to agriculture: Responses to urea and slow release fertilizers for Sorghum bicolor. *Science of The Total Environment*, *625*, 1–7. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.104>
- Salameh, Y., Albadarin, A. B., Allen, S., Walker, G., & Ahmad, M. N. M. (2015). Arsenic(III,V) adsorption onto charred dolomite: Charring optimization and batch studies. *Chemical Engineering Journal*, *259*, 663–671. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.038>
- Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Salhi, E., & von Gunten, U. (2006). Removal of bromide and iodide

- anions from drinking water by silver-activated carbon aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300(1), 437–441. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.037>
- Sasaki, K., Yoshida, M., Ahmmad, B., Fukumoto, N., & Hirajima, T. (2013). Sorption of fluoride on partially calcined dolomite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 435, 56–62. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.11.039>
- Seftel, E. M., Ciocarlan, R. G., Michielsen, B., Meynen, V., Mullens, S., & Cool, P. (2018). Insights into phosphate adsorption behavior on structurally modified ZnAl layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 165, 234–246. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.08.018>
- Selim, A. Q., Sellaoui, L., & Mobarak, M. (2019). Statistical physics modeling of phosphate adsorption onto chemically modified carbonaceous clay. *Journal of Molecular Liquids*, 279, 94–107. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.100>
- Sen Gupta, S., & Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162(1), 39–58. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004>
- Shan, R., Yan, L., Yang, Y., Yang, K., Yu, S., Yu, H., Zhu, B., & Du, B. (2015). Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg–Al-layered double hydroxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 561–568. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.019>
- Sobczak-Kupiec, A., & Wzorek, Z. (2012). The influence of calcination parameters on free calcium oxide content in natural hydroxyapatite. *Ceramics International*, 38(1), 641–647. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.06.065>
- Spiliotopoulou, A., Rojas-Tirado, P., Chhetri, R. K., Kaarsholm, K. M. S., Martin, R., Pedersen, P. B., Pedersen, L.-F., & Andersen, H. R. (2018). Ozonation control and effects of ozone on water quality in recirculating aquaculture systems. *Water Research*, 133, 289–298. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.032>
- Suhas, Carrott, P. J. M., & Ribeiro Carrott, M. M. L. (2007). Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, 98(12), 2301–2312. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.008>
- Sun, S., Wang, S., Wang, P., Wu, Q., & Fang, S. (2015). Ultrasound assisted morphological control of mesoporous silica with improved lysozyme adsorption. *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, 21–25. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.002>
- Tang, J., Mu, B., Zong, L., & Wang, A. (2018). One-step synthesis of magnetic attapulgite/carbon supported NiFe-LDHs by hydrothermal process of spent bleaching earth for pollutants removal. *Journal of Cleaner Production*, 172, 673–685. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.181>
- Tao, X., Liu, D., Cong, W., & Huang, L. (2018). Controllable synthesis of starch-modified ZnMgAl-LDHs for adsorption property improvement. *Applied Surface Science*, 457, 572–579. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.264>
- Teklay, A., Yin, C., Rosendahl, L., & Bøjer, M. (2014). Calcination of kaolinite clay particles for cement production: A modeling study. *Cement and Concrete Research*, 61–62, 11–19. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.04.002>
- Tsyganok, A., & Sayari, A. (2006). Incorporation of transition metals into Mg–Al layered double hydroxides: Coprecipitation of cations vs. their pre-complexation with an anionic chelator. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(6), 1830–1841. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.03.029>
- Turner, R. C. (1976). Effect of aging on properties of polynuclear hydroxyaluminum cations. *Canadian Journal of Chemistry*, 54(10), 1528–1534. <https://doi.org/10.1139/v76-220>

- Vasanth Kumar, K., de Castro, M. M., Martinez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., Silvestre-Albero, J., & Rodriguez-Reinoso, F. (2010). A continuous site energy distribution function from Redlich–Peterson isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces. *Chemical Physics Letters*, *492*(1), 187–192. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.04.044>
- Vicente, R. (2002). Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. *Materials Chemistry and Physics*, *75*(1–3), 19–25. [https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(02\)00024-x](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(02)00024-x)
- Wang, K., Han, D., Zhao, P., Hu, X., Yin, Z., & Wu, D. (2015). Role of $Mg_xCa_{1-x}CO_3$ on the physical–chemical properties and cyclic CO_2 capture performance of dolomite by two-step calcination. *Thermochimica Acta*, *614*, 199–206. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.06.033>
- Wang, W., Ma, C., Zhang, Y., Yang, S., Shao, Y., & Wang, X. (2016). Phosphate adsorption performance of a novel filter substrate made from drinking water treatment residuals. *Journal of Environmental Sciences*, *45*, 191–199. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.01.010>
- Wang, X., Wang, A., Ma, J., & Fu, M. (2017). Facile green synthesis of functional nanoscale zero-valent iron and studies of its activity toward ultrasound-enhanced decolorization of cationic dyes. *Chemosphere*, *166*, 80–88. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.056>
- Wu, F.-C., Liu, B.-L., Wu, K.-T., & Tseng, R.-L. (2010). A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal*, *162*(1), 21–27. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.006>
- Xie, F., Wu, F., Liu, G., Mu, Y., Feng, C., Wang, H., & Giesy, J. P. (2014). Removal of Phosphate from Eutrophic Lakes through Adsorption by in Situ Formation of Magnesium Hydroxide from Diatomite. *Environmental Science & Technology*, *48*(1), 582–590. <https://doi.org/10.1021/es4037379>
- Xu, K., Deng, T., Liu, J., & Peng, W. (2010). SXu, K., Deng, T., Liu, J., & Peng, W. (2010). Study on the phosphate removal from aqueous solution using modified fly ash. *Fuel*, *89*(12), 3668–3674. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.034> study on the phosphate removal from aqueous solut. *Fuel*, *89*(12), 3668–3674. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.034>
- Yang, K., Yan, L., Yang, Y., Yu, S., Shan, R., Yu, H., Zhu, B., & Du, B. (2014). Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, *124*, 36–42. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.042>
- Yoon, S.-Y., Lee, C.-G., Park, J.-A., Kim, J.-H., Kim, S.-B., Lee, S.-H., & Choi, J.-W. (2014). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, *236*, 341–347. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.053>
- Yu, J., Liang, W., Wang, L., Li, F., Zou, Y., & Wang, H. (2015). Phosphate removal from domestic wastewater using thermally modified steel slag. *Journal of Environmental Sciences*, *31*, 81–88. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.12.007>
- Zhan, Y., Zhang, H., Lin, J., Zhang, Z., & Gao, J. (2017). Role of zeolite’s exchangeable cations in phosphate adsorption onto zirconium-modified zeolite. *Journal of Molecular Liquids*, *243*, 624–637. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.091>
- Zhang, H., Liu, W., Han, C., & Wei, D. (2018). Intensify dodecylamine adsorption on magnesite and dolomite surfaces by monohydric alcohols. *Applied Surface Science*, *444*, 729–738. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.124>