



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

**ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM MATRIZ PRODUZIDA A PARTIR DE
RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO**

LETIANE THOMAS HENDGES

CERRO LARGO – RS

2017

LETIANE THOMAS HENDGES

**ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM MATRIZ PRODUZIDA A PARTIR DE
RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da
Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de
Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, para a
obtenção do título de Engenheira Ambiental e Sanitária.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel
Coorientadora: Eng. Julia Catiane Arenhart Braun

CERRO LARGO

2017

PROGRAD/DBIB - Divisão de Bibliotecas

Hendges, Letiane Thomas

Adsorção de Fósforo em Matriz Produzida a partir de Resíduo da Indústria de Fundição/ Letiane Thomas Hendges. -- 2017.

59 f.

Orientador: Bruno München Wenzel.

Co-orientador: Julia Catiane Arenhart Braun.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária , Cerro Largo, RS, 2017.

1. Adsorção de Fósforo . 2. Matriz adsorvente . 3. Resíduo da Indústria de Fundição. I. Wenzel, Bruno München, orient. II. Braun, Julia Catiane Arenhart, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

LETIANE THOMAS HENDGES

ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM MATRIZ PRODUZIDA A PARTIR DE
RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, para a obtenção do título de Engenheira Ambiental e Sanitária.

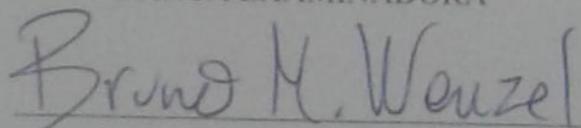
Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

Coorientadora: Eng. Julia Catiane Arenhart Braun

Este trabalho de foi defendido e aprovado pela banca em:

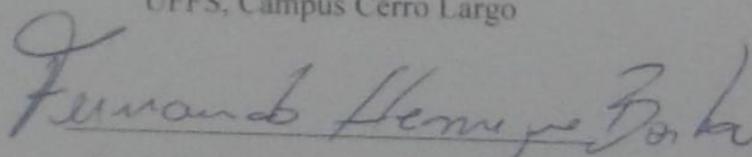
14 / 12 / 2017

BANCA EXAMINADORA



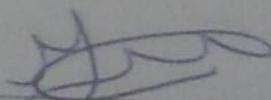
Prof. Dr. Bruno München Wenzel

UFFS, Campus Cerro Largo



Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

UFFS, Campus Cerro Largo



Prof. Dr. Ildemar Mayer

UFFS, Campus Cerro Largo

AGRADECIMENTOS

A minha família, pela compreensão, incentivo, experiência e esforços sem medidas, demonstrados de maneira constante, que foram fundamentais para a conclusão de mais uma etapa da vida.

Ao professor coordenador do curso e meu orientador, Bruno München Wenzel, bem como a minha coorientadora, Julia C. A. Braun pela confiança na elaboração deste trabalho e também pelas horas dedicadas à transmissão de conhecimento e troca de experiências.

Ao Prof. Marcelo Godinho e Dra Daniele Perondi da Universidade de Caxias do Sul pelas análises realizadas.

À Fundimisa: Fundação e Usinagem e a Fundação Borguetti, pela concessão das amostras de resíduos utilizadas no trabalho.

A todos os demais colegas da Engenharia Ambiental, pelo companheirismo, risadas e tristezas superadas.

Aos demais professores do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, fundamentais para a minha formação, tanto profissional quanto humana.

À Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Cerro Largo, o corpo docente, técnicos administrativos e de laboratórios, à direção e demais terceirizados pela solicitude e competência, oportunizando o êxito nesta caminhada.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	OBJETIVO GERAL	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3	REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1	FÓSFORO COMO RECURSO NATURAL	4
3.2	FÓSFORO COMO POLUENTE	4
3.3	EUTROFIZAÇÃO	5
3.4	FÓSFORO DE ÁGUAS RESÍDUÁRIAS	6
3.5	REMOÇÃO DO FÓSFORO DE ÁGUAS RESÍDUÁRIAS	7
3.5.1	Remoção biológica	7
3.5.2	Remoção química	8
3.6	ADSORÇÃO	8
3.7	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	10
3.7.1	Modelo de isoterma de Langmuir	10
3.7.2	Modelo de isoterma de Freundlich	11
3.7.3	Modelo de isoterma de BET	11
3.8	ESTUDO TERMODINÂMICO	12
3.9	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	12
3.9.1	Pseudo-Primeira Ordem	12
3.9.2	Pseudo-Segunda Ordem	13
3.9.3	Modelo de Elovich	14
3.9.4	Modelo de Avrami	14
3.10	INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO	15
4	MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1	ADSORVENTE	17
4.2	ADSORBATO	17
4.3	DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO FÓSFORO EM SOLUÇÃO	18
4.3.1	Preparo das soluções para auxílio na leitura de fósforo em espectrofotômetro	18
4.3.2	Leitura em espectrofotômetro	18
4.3.3	Curva de calibração	18
4.4	EXPERIMENTOS	19

4.4.1	Isotermas de adsorção.....	19
4.4.2	Cinética de adsorção	20
4.5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	20
4.5.1	Isotermas de adsorção.....	20
4.5.2	Cinética de adsorção	21
4.6	AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS AOS MODELOS	21
5	RESULTADOS.....	23
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	23
5.1.1	Caracterização física do adsorvente	23
5.1.2	MEV e EDS.....	23
5.2	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	28
5.3	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	31
5.4	CINÉTICAS DE ADSORÇÃO	35
5.5	INFLUÊNCIA DO PH.....	37
6	CONCLUSÃO	40
	REFERÊNCIAS	41

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ilustração do fenômeno de adsorção.....	9
Figura 2 - Curva de calibração do fósforo, equação da curva e coeficiente de correlação.	19
Figura 3 - MEV com aproximações de 100, 20, 5, 2 e 1 μm	25
Figura 4 - EDS na aproximação de 100 μm e composição química	27
Figura 5 - Ajuste dos dados com o modelo BET: (a) 25°C; (b) 35°C; (c) 45°C.....	30
Figura 6 - Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura: (a) pH 3; (b) pH 5,5 e (c) pH 8.....	33
Figura 7 - Dados da cinética de adsorção e ajuste pelo modelo cinético de Avrami nas concentrações iniciais de: (a) 10 mg L^{-1} , (b) 30 mg L^{-1} , (c) 50 mg L^{-1}	37
Figura 8 - Efeito do pH na adsorção de P no PFM.....	38
Figura 9 - Distribuição das espécies de Fe^{3+} em função do pH do meio.....	39
Figura 10 - Imagens da distribuição elementar na superfície da matriz de adsorção produzida: (a) Ferro; (b) Oxigênio, (c) Carbono, (d) Cálcio, (e) Enxofre.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Contribuições unitárias de fósforo típicas.	6
Tabela 2 - Valores máximos estabelecidos para os parâmetros relacionados ao fósforo em cada classe de enquadramento.	7
Tabela 3 - Caracterização física do adsorvente	23
Tabela 4 - Coeficiente de determinação para os conjuntos de dados experimentais de equilíbrio.	28
Tabela 5 - Parâmetros ajustados para o modelo BET.	31
Tabela 6 - Parâmetros termodinâmicos.	33
Tabela 7 - Coeficiente de determinação	35
Tabela 8 - Mudança das espécies de fósforo em solução com o pH a 25 °C.	38

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

b	Constante de Langmuir	$L g^{-1}$
C_e	Concentração de equilíbrio da solução	$mg L^{-1}$
C_o	Concentração inicial da solução	$mg L^{-1}$
Fe^{2+}	Ferro trivalente (férico)	
k	Constante cinética de Avrami	adimensional
k_1	Constante de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem	min^{-1}
k_2	Constante de adsorção de Pseudo-Segunda Ordem	$g mg^{-1} min^{-1}$
K_c	Constante de equilíbrio	$L mg^{-1}$
K_s	Constante de equilíbrio de adsorção na monocamada	$L mg^{-1}$
K_L	Constante de equilíbrio de adsorção na multicamada	$L mg^{-1}$
K_f	Fator de capacidade de Freundlich	$mg g^{-1}$
M	Massa de adsorvente	g
n	Constante de modelo relacionada ao mecanismo de adsorção	adimensional
$1/n$	parâmetro de intensidade de Freundlich.	adimensional
q	Quantidade adsorvida no tempo t	$mg g^{-1}$
q_e	Quantidade adsorvida no estado de equilíbrio	$mg g^{-1}$
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente	$L mg^{-1}$
R	Constante de gás ideal	$J K^{-1} mol^{-1}$
rpm	Rotações por minuto	
T	Temperatura absoluta	K
t	Tempo	min
V	Volume da solução	L
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	
EDS	Espectroscopia de Energia dispersiva	
Letras Gregas		
α	taxa inicial de adsorção	$mg (g^{-1} min^{-1})$
β	constante de dessorção relacionada à extensão da cobertura da superfície e energia de ativação para a quimiosorção	$mg g^{-1}$
ΔH°	Variação da entalpia	$kJ mol^{-1}$
ΔS°	Variação da entropia	$kJ (mol^{-1} K^{-1})$

RESUMO

Este estudo teve como objetivo aplicar o processo de adsorção em uma solução aquosa contendo fósforo. O adsorvente testado foi o fumo residual do forno de fundição a arco elétrico foi utilizado na produção de uma matriz capaz de adsorver fósforo de soluções aquosas, sendo avaliado o processo de adsorção. Para isso, uma caracterização física e química foi realizada, incluindo análises de MEV e EDS. A influência do pH (3, 5,5 e 8), temperatura (25, 35 e 45 °C), e a concentração de fósforo na solução (10, 20, 30, 40, 50 mg L⁻¹) foram investigadas em testes experimentos de adsorção, realizados em banho com agitação recíproca e com controle de temperatura. A caracterização do adsorvente indicou uma estrutura com micropartículas e sugere-se a ausência de poros, bem como compostos de ferro e oxigênio que podem ser associados a óxidos de ferro, que promovem a adsorção. Os resultados obtidos a partir dos experimentos de equilíbrio apontaram um comportamento de adsorção multicamada, em que foram identificadas duas etapas de adsorção: (i) adsorção monocamada, com energia de ligação característica da coexistência de quimissorção e fisissorção; (ii) adsorção multicamada, favorecida por pH ácido, com ligação física devido a interações menos intensas. O modelo que apresentou melhor ajuste pelo coeficiente de determinação e coeficiente de determinação ajustado dos dados da cinética de adsorção foi o modelo de Avrami, cujas as taxas de transformações são baixas no início e perto do equilíbrio, ao final do processo. O processo se mostrou dependente do pH e da temperatura, pois conforme o pH e a temperatura tem-se diferentes espécies do fósforo e do ferro na solução que podem se ligar ou se repelir. Assim, o sistema de adsorção proposto se mostrou eficiente e pode ser utilizada para a remoção de fósforo de soluções aquosas.

Palavras-chave: Adsorção. Fumo residual. Fósforo.

ABSTRACT

This study aimed to apply the adsorption process to an aqueous solution containing phosphorus. The adsorbent tested was the residual smoke from the electric arc furnace used in the production of a matrix capable of adsorbing phosphorus from aqueous solutions, and the adsorption process was evaluated. For this, a physical and chemical characterization was performed, including analyzes of SEM and EDX. The influence of pH (3,5, 5 and 8), temperature (25, 35 and 45 ° C), and the initial concentration of phosphorus in the solution (10, 20, 30, 40, 50 mg L⁻¹) was investigated through of a series of equilibrium adsorption experiments in a bath system. The characterization indicated a structure with microparticles and the absence of pores, as well as iron and oxygen compounds that can be associated with iron oxides, that promote the adsorption. The results obtained from the equilibrium experiments indicated a multi-layer adsorption behavior, in which two adsorption steps were identified: (i) monolayer adsorption, with a binding energy characteristic of the coexistence of chemisorption and physisorption; (ii) multilayer adsorption, favored by acid pH, with physical binding due to less intense interactions. The model that presented the best fit for the adsorption kinetics data was the Avrami model, whose transformation rates are low at the beginning and close to equilibrium at the end of the process. The process has been shown to be dependent on pH and temperature since different pH and temperature have different phosphorus and iron species in the solution that can bind or repel. Thus, the proposed adsorption system proved efficient and can be used for the removal of phosphorus from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption. Residual smoke. Phosphorus.

1 INTRODUÇÃO

O aumento da poluição das águas nas últimas décadas vem se tornando um problema crescente em todo o mundo, ameaçando tanto a saúde pública como também o ambiente ecológico. Além do crescente fluxo de disposição de poluentes tóxicos no meio ambiente, a descarga de águas residuárias sem o devido tratamento resulta no aumento da concentração de nutrientes, como o fósforo e nitrogênio, em corpos hídricos.

Considerando as fontes antropogênicas, a maior quantidade de fósforo presente em corpos d'água é originada de fontes não pontuais, ou seja, fontes agrícolas (NGATIA et al., 2017). Como fontes pontuais de fósforo têm-se as águas residuárias doméstica e industrial (YEOMAN et al., 1988; BOEYKENS et al., 2017).

O acréscimo da concentração de fósforo em corpos de água acelera o processo de eutrofização, que se caracteriza como um fator limitante no equilíbrio ecológico na maioria dos rios, reservatórios e lagos de água doce e é um dos principais problemas de poluição mundial (VOLLENWEIDER, 1968; HUANG et al., 2017; NGATIA et al., 2017).

Além disso, deve ser considerado que o potencial de fósforo pode diminuir com os anos, uma vez que ele provém de uma fonte não renovável, obtido principalmente através de rochas fosfatadas, cujos depósitos se encontram principalmente no Marrocos, África do Sul e Estados Unidos (HERRING; FANTEL, 1993; SENGUPTA; PANDIT, 2011; MAR; OKAZAKI, 2012). O fósforo é um dos principais macronutrientes usado em aplicações agrícolas, para o qual não há substituto e também a mineração das rochas fosfatadas é um processo com alto impacto ambiental (STEINER et al., 2015). Assim, é fundamental o controle da poluição do fósforo e a reciclagem de fósforo como recurso.

Neste contexto, o presente trabalho visa investigar uma nova rota para a remoção de fósforo (PO_4^{-3}) de águas residuárias por meio de um processo eficiente e que possa possibilitar o seu reaproveitamento. A proposta é avaliar a adsorção de fósforo em uma matriz adsorvente produzida a partir de resíduo da indústria de fundição. Esse rejeito, que consiste em fumos e poeiras do provenientes do forno elétrico à arco, removido em filtro mangas, contém óxidos de ferro em sua composição, favorecendo a adsorção de fósforo (AYOUB; KOOPMAN; PANDYA, 2001), além de ser uma opção de reuso do material.

O presente trabalho, em um grande tópico, apresenta os resultados da adsorção de fósforo na matriz adsorvente produzida, sendo apresentado a caracterização do adsorvente, as isotermas, o tratamento termodinâmico, as cinéticas de adsorção de fósforo e a influência do

pH no processo. Por fim, são apresentadas as considerações finais e, ainda, sugerem-se os passos seguintes, visando dar continuidade ao desenvolvimento do processo.

2OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a viabilidade técnica da adsorção de fósforo em matriz produzida a partir de resíduos da indústria de fundição, determinando a cinética e o equilíbrio do processo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Produzir a matriz de adsorção a partir de resíduo da indústria de fundição;
- b) Realizar experimentos para determinação dos dados de equilíbrio da adsorção de fósforo na matriz produzida;
- c) Estabelecer um modelo de isoterma para descrever os dados;
- d) Obter dados termodinâmicos do processo;
- e) Determinar um modelo de cinética para descrever a velocidade do processo;
- f) Investigar a influência do pH e da temperatura no processo.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 FÓSFORO COMO RECURSO NATURAL

O fósforo é um componente fundamental dos ácidos nucleicos e de muitos metabólitos intermediários, como os fosfatos de açúcar e os fosfatos de adenosina, que são parte de todas as formas de vida, e é um nutriente fundamental para as plantas (CORRELL, 1998). As rochas fosfatadas são o único recurso global para fabricar fertilizantes químicos para o setor agrícola, com 90% da extração destinado para esse fim; além de ser utilizado para produção de produtos industriais, como suplementos alimentares para animais, conservantes de alimentos, agentes anticorrosivos, cosméticos, fungicidas, cerâmicas, tratamento de água e metalurgia (CEVIK et al., 2010).

Assim, o fósforo é um recurso finito, indispensável e sua extração de depósitos, que levaram milhões de anos para se formarem e o aumento da demanda com o aumento da população mundial, leva ao gradual esgotamento da disponibilidade desse recurso no meio ambiente (EDIXHOVEN; GUPTA; SAVENIJE, 2013). Apenas o Marrocos concentra 74% das reservas desse recurso em seu país, sendo os demais depósitos encontrados no Oriente Médio, Estados Unidos e China (SERVIÇO GEOLÓGICO DOS ESTADOS UNIDOS (USGS), 2017).

Considerando o consumo de fertilizantes (Nitrogênio, Fósforo e Potássio), o Brasil é o 4º no ranking mundial, com 6% do consumo total. O consumo de fósforo no país representa 9% do consumo global, sendo que desses apenas 4% são produzidos no país, sendo o restante importado do Marrocos, Estados Unidos, entre outros (INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM), (2012). Isso ocorre porque, segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) (2015), o Brasil apresenta apenas 0,4% de reservas mundiais desse recursos e 3% da produção beneficiada mundialmente. Dessa forma, é necessário uma administração do fósforo como recurso natural e isso tem despertado o interesse e necessidade de pesquisas relacionadas à reciclagem deste nutriente.

3.2 FÓSFORO COMO POLUENTE

Como poluente, as águas superficiais recebem mais fósforo que as águas subterrâneas, uma vez que pode se ligar à maioria dos solos e sedimentos (CORRELL, 1998; ZHANG et

al., 2016; ALMATOUQ; BABATUNDE, 2017). O fósforo chega aos sistemas aquáticos como uma mistura de substâncias dissolvidas e particuladas, que apresentam diferentes formas moleculares e iônicas.

A fonte primária de fósforo no ambiente é antropogênica, destacando-se: i) fontes não pontuais, como o escoamento em terras com elevada fertilização em fósforo; e ii) fontes pontuais como efluentes domésticos e industriais, que contam com ortofosfato e fósforo em outras formas moleculares devido a presença de compostos biológicos como ácidos nucleicos, fosfolípidios e proteínas fosforiladas e ao uso de detergentes e compostos de limpeza sintéticos (YEOMAN et al., 1988; NGATIA et al., 2017).

O fósforo é um elemento dinâmico e biologicamente ativo. As formas dissolvidas de fosfato (orgânico e inorgânico) podem ser quimicamente ou enzimaticamente hidrolisados em ortofosfato, que é a única forma assimilada por bactérias, algas e plantas. Quando a forma particulada sedimenta, as comunidades microbianas quebram o fósforo ali presente, liberando também ortofosfato para o meio líquido. Assim, quando o fósforo chega a um corpo de água, ele fica retido pela assimilação biológica e pela deposição de sedimentos e biota no fundo do corpo hídrico, por isso esses sistemas são sensíveis à disposição excessiva de fósforo (CORRELL, 1998; NIJBOER; VERDONSCHOT, 2004).

3.3 EUTROFIZAÇÃO

A eutrofização se configura como o enriquecimento das águas por nutrientes e a sua principal consequência é a deterioração da qualidade da água devido ao crescimento excessivo de vida, causando um desequilíbrio ecológico das águas afetadas (YEOMAN et al., 1988; BUZANCIC et al., 2016). Segundo Sengupta e Pandit (2011), o fósforo é o nutriente limitante na maioria dos rios, lagos e reservatórios de água doce e a descarga de fósforo em águas naturais é a principal causa de eutrofização dos recursos hídricos, tendo por consequência vários efeitos indesejáveis

A eutrofização pode ocorrer de forma natural ou artificial. A eutrofização natural é um processo lento com taxa variável, não atingindo proporções catastróficas, não sendo influenciada pela ação humana. A eutrofização artificial ocorre devido a aceleração do processo causado pela ação antrópica, se caracterizando como um processo rápido, que ocorre principalmente em países com altos avanços tecnológicos e só pode ser interrompida pela

suspensão do fornecimento de nutrientes (BOGDANOVIC, 2006; DOKULIL; TEUBNER, 2014).

Assim, entre os efeitos indesejáveis da eutrofização pode-se citar a perda de diversidade, a degradação dos ecossistemas, o florescimento de algas nocivas e deficiência de oxigênio no fundo do corpo hídrico. Considerando o florescimento de algas, geralmente de cianobactérias, este provoca a redução da dissolução de oxigênio, resultando em ambiente anóxico, que pode resultar na mortandade da vida aquática – peixes e biodiversidade em geral (OLIVEIRA; MACHADO, 2013).

3.4 FÓSFORO DE ÁGUAS RESÍDUÁRIAS

Segundo Von Sperling, (2005), as principais entradas de fósforo em um lago ou represa se devem a drenagem pluvial e ao esgoto. Assim, a Tabela 1 apresenta os valores típicos de contribuição unitária de fósforo.

Tabela 1 - Contribuições unitárias de fósforo típicas.

Fonte	Tipo	Valores típicos	Unidade
Drenagem	Áreas de matas e florestas	10	kg P/(km ² .ano)
	Áreas agrícolas	50	kg P/(km ² .ano)
	Áreas urbanas	100	kg P/(km ² .ano)
Esgoto	Domésticos	1,0	kg P/(km ² .ano)

Fonte: Von Sperling, (2005)

Cerca de 95% do fósforo nas águas residuárias se apresentam em forma de espécies de fosfato, como fosfato orgânico, polifostatos e ortofosfatos (SENGUPTA; PANDIT, 2011). E ainda, para a maioria dos lagos e reservatórios, uma concentração de fósforo acima de 0,02 mg L⁻¹ já pode causar problemas (CORRELL, 1998). Assim, a Resolução CONAMA 357/05, que define as condições e padrões de qualidade das águas, estabelece os valores máximos para o fósforo para cada uma das classes de enquadramento apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores máximos estabelecidos para os parâmetros relacionados ao fósforo em cada classe de enquadramento.

Parâmetro	Unidade	Classe			
		1	2	3	4
P total (ambiente lântico)	mg L ⁻¹	0,020	0,030	0,050	-
P total (ambiente intermediário* e tributário direto de ambiente lântico)	mg L ⁻¹	0,025	0,050	0,075	-
P total (ambiente lótico e tributário de ambiente intermediário)	mg L ⁻¹	0,10	0,10	0,15	-

* Ambiente intermediário: tempo de residência de 2 a 40 dias. Fonte: Resolução do CONAMA 357, 2005.

3.5 REMOÇÃO DO FÓSFORO DE ÁGUAS RESÍDUÁRIAS

Diferentes técnicas são empregadas para a remoção de fósforo de águas residuárias, como a remoção biológica, remoção por meio de precipitação, entre outras. Porém, apenas a adsorção apresenta o potencial para a recuperação do fósforo, podendo este ser utilizado novamente como fertilizante, por exemplo (SENGUPTA; PANDIT, 2011).

3.5.1 Remoção biológica

Segundo Gerardi (2010), uma das formas para remover o fósforo de águas residuárias é por meio do tratamento biológico. Porém, mesmo a quantidade de fósforo podendo ser reduzida através da ação de microorganismos, esse processo não é de fácil controle e uma redução eficaz para valores menores que 2,0 mg L⁻¹ é difícil ser alcançada. O processo de remoção também não é suficientemente estável, pois é um processo complexo e os resultados de remoção podem ser influenciados por fatores como pH, temperatura, entre outros (XING et al., 2017).

As águas residuárias domésticas apresentam geralmente concentrações de 6 a 8 mg L⁻¹ de fósforo total. Dentro disso, entre 3 a 4 mg L⁻¹ correspondem a ortofosfato, 2 a 3 mg L⁻¹ de fosfato condensado como os polifosfatos e cerca de 1 mg L⁻¹ corresponde a fósforo orgânico (GERARDI, 2010). O fósforo precipitado e o fósforo orgânico podem ser degradados ou convertidos em ortofosfato por meio da degradação microbiana e assim os sistemas de lodo

ativado removem normalmente de 1 a 2 mg L⁻¹ de fósforo influente, ou seja aproximadamente 30%. Esse fósforo é incorporado ou assimilado em novas células bacterianas ou ao lodo (GERARDI, 2010; GONG; ZHAO, 2014).

3.5.2 Remoção química

A precipitação química após o tratamento de águas residuárias pode reduzir os valores de fósforo total para menos que 2 mg L⁻¹, sendo ela utilizada para remover o ortofosfato, forma inorgânica de fósforo, mas não remove o fosfato orgânico. Geralmente nesse tipo de remoção são utilizados íons multivalentes como cálcio (Ca²⁺), alumínio (Al³⁺) e ferro (Fe²⁺ e Fe³⁺). Esse processo pode reduzir o fósforo total na decantação para valores menores de 1 mg L⁻¹, devido a reações reversas, mas é necessário converter todo o fósforo condensado e orgânico em ortofosfato (CORRELL, 1998; GONG; ZHAO, 2014;).

O pH influencia diretamente no processo de precipitação química e pode-se precisar de um agente tampão externo para manter a acidez ou a alcalinidade antes da precipitação dos sais de alumínio ou ferro. Além disso, a taxa de mols de Al ou Fe requerida por mol de fósforo é muito maior que 1 e pode atingir até 200 mols (SENGUPTA; PANDIT, 2011). Assim, a alta quantidade de floculantes produzirá uma alta quantidade de lodo, sendo o método mais caro e que pode causar uma poluição secundária (XING et al., 2017).

3.6 ADSORÇÃO

Os métodos citados anteriormente apresentam algumas desvantagens como alto custo capital e dificuldades operacionais (AL-OTHMAN; ALI; NAUSHAD, 2012). Além disso, em caso de uma baixa concentração de íons de fosfato, os métodos não se mostram efetivos (ZHONG-LIANG; FU-MEI; SHU-HUA, 2011).

A adsorção é uma técnica que vem se destacando na remoção de poluentes por apresentar alta eficiência, baixo custo, operação relativamente fácil e sem poluição secundária, sendo utilizados adsorventes de grande área superficial na qual o fósforo pode ser unido por meio de troca iônica ou precipitação superficial (XING et al., 2017).

A adsorção se caracteriza por ser um fenômeno de superfície, no qual um soluto é removido da fase fluida e acumulado na superfície da fase sólida. O material que está sendo adsorvido é o adsorvato e o material que o adsorve é o adsorvente, conforme Figura 1.

Quando as moléculas são mantidas junto à superfície do sólido por ligações físicas ou intermoleculares tem-se uma adsorção física (fisissorção), ou por ligações químicas tem-se uma adsorção química (quimissorção). Porém, sob condições específicas os dois fenômenos podem ocorrer simultaneamente (RUTHVEN, 1984).

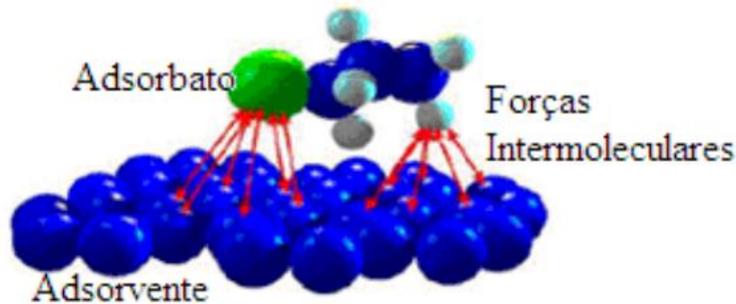


Figura 1 - Ilustração do fenômeno de adsorção. Fonte: Luz, 2012.

Assim, como a adsorção é um fenômeno interfacial, para aplicações técnicas se exige adsorventes com áreas de superfície elevadas, sendo também importante considerar a polaridade da superfície do adsorvente. Dessa forma, tem-se adsorventes hidrófilos (polares) e hidrofóbicos (não polares) que são, por consequência, apropriados para a adsorção dos componentes polares e não-polares. Como adsorventes hidrofílicos tem-se sílica gel, aluminossilicatos, zeólitas, entre outros. Como adsorventes hidrofóbicos, adsorventes carbonáceos como o carbono ativado e adsorventes de polímeros (SUZUKI, 1990).

Assim, os processos de adsorção apresentam um grande potencial como novas tecnologias, sendo caracterizados pelo uso de materiais baratos e que podem ser reutilizados em alguns casos (BOEYKENS et al., 2017).

A quantidade adsorvida em um sistema em batelada pode ser obtida pela Equação 1 (METCALF; EDDY, 2003).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

1

Onde:

q_e = quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (mg g^{-1});

C_o = concentração inicial de adsorbato (mg L^{-1});

C_e = concentração de adsorbato após o equilíbrio (mg L^{-1});

V = volume de líquido no reator (L);

m = massa de adsorvente (g).

3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção descrevem através de formas matemáticas a relação de equilíbrio na adsorção. A adsorção ocorre quando um adsorvente está em contato com o fluido circundante de uma determinada composição, e após um tempo suficientemente longo, o adsorvente e o fluido envolvente atingem o equilíbrio, onde o processo se estabiliza. Assim, as isotermas descrevem o equilíbrio através do melhor ajuste em relação aos modelos teóricos ou empíricos e propiciam a compreensão do processo de adsorção (SUZUKI, 1990).

3.7.1 Modelo de isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir considera que na superfície adsorvente há um número definido de sítios ativos e em cada um deles uma molécula de adsorbato pode ser adsorvida, não havendo interações entre as moléculas adsorvidas e a energia de adsorção é constante, introduzindo o conceito de adsorção em monocamada (DABROWSKI, 2001; DURANOGLU; ROCHIMCZUK; BEKER, 2012).

O modelo de isoterma de Langmuir é definida pela Equação 2 (GHOSAL; GUPTA, 2017).

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} : constantes empíricas (L mg^{-1});

b = constantes empíricas (L g^{-1});

C_e = concentração de adsorbato após o equilíbrio (mg L^{-1}).

3.7.2 Modelo de isoterma de Freundlich

Dentre as isotermas, a de Freundlich é mais usada para descrever a característica de adsorção de carvão ativado usado no tratamento de água e água residual (METCALF; EDDY, 2003). Ela considera uma superfície heterogênea e calor de adsorção (DURANOGLU; ROCHIMCZUK; BEKER, 2012).

O modelo é representado pela Equação 3 (SALAM; REIAD; ELSHAFEI, 2011).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (mg g^{-1});

K_f = fator de capacidade de Freundlich (mg g^{-1});

C_e = concentração de adsorbato após o equilíbrio (mg L^{-1});

$\frac{1}{n}$ = parâmetro de intensidade de Freundlich.

3.7.3 Modelo de isoterma de BET

É um modelo de adsorção em multicamadas e considera que a superfície é dividida em locais distribuídos aleatoriamente, onde alguns estão vazios e outros abrangidos por diferentes camadas de moléculas (TAN; O'HAVER, 2004). O modelo é representado pela Equação 4.

$$q_e = \frac{q_{max} K_S C_e}{(1 - K_S C_e)[1 + (K_S - K_L)C_e]} \quad (4)$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} , K_S e K_L = constantes empíricas (L mg^{-1});

C_e = concentração de adsorbato após o equilíbrio (mg L^{-1}).

3.8 ESTUDO TERMODINÂMICO

As características de adsorção de um material podem ser expressas em parâmetros termodinâmicos como a mudança da energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°). Estes parâmetros podem ser calculados usando a constante de equilíbrio obtido em diferentes temperaturas e concentrações. Assim, a avaliação desses parâmetros fornece uma base para determinação dos possíveis mecanismos de adsorção. A Equação 5 expressa a constante de equilíbrio do processo de adsorção. A Equação 6 expressa a mudança da energia de Gibbs e a Equação 7 expressa a ΔG° em função da mudança de entalpia e entropia e temperatura (CRINI; BADOT, 2008).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T \quad (6)$$

Onde:

T: temperatura absoluta (K);

Sendo ΔH° e ΔS° calculadas a partir do declive e, respectivamente, das parcelas de ΔG versus $1/T$.

3.9 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética do processo de adsorção depende da interação e das condições do sistema adsorvente-adsorbato, sendo o mecanismo e a taxa de reação os dois elementos mais importantes para a avaliação da adsorção como uma operação unitária (HO, 2004). Assim, para modelar a cinética de adsorção foram usadas as diferentes leis de velocidade apresentadas a seguir.

3.9.1 Pseudo-Primeira Ordem

O modelo de Pseudo-Primeira Ordem (PPO) tem sido considerado válido para longos tempos de adsorção, quando o sistema está próximo do equilíbrio. Porém também pode ser válido para a fase inicial de adsorção, dependendo das condições experimentais. O balanço

material na sua forma diferencial para um sistema em batelada é apresentada pela Equação 7. Sua integração considerando as condições iniciais de $q=0$ em $t=0$, resulta na Equação 8 e sua forma linearizada é apresentada na Equação 9 (TAN; HAMEED, 2017).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (7)$$

$$q = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (8)$$

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q}\right) = k_1 t \quad (9)$$

Onde:

k_1 = constante de adsorção de PPO (min^{-1});

t = tempo (min);

q_e = quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (mg g^{-1});

q = quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1});

Os valores da constante k_1 podem ser obtidos através da plotagem do gráfico de $\ln\left(\frac{q_e}{(q_e - q)}\right)$ versus t .

3.9.2 Pseudo-Segunda Ordem

A cinética de adsorção também pode ser descrita pelo modelo de Pseudo-Segunda Ordem (PSO). Porém, os efeitos do pH e temperatura em k_2 não são bem conhecidos devido as dificuldades que surgem devido aos efeitos sobre as isotermas de equilíbrio. Sua forma diferencial em batelada é mostrada pela Equação 10 e sua forma integrada linearizada, pela Equação 11 (MISHRA et al., 2017; TAN; HAMEED, 2017).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (10)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{h} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (11)$$

Onde:

$h = k_2 q_e$, sendo $k_2 =$ constante de adsorção de PSO ($\text{g} (\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1})$);

$t =$ tempo (min);

$q_e =$ quantidades adsorvidas no estado de equilíbrio (mg g^{-1});

$q =$ quantidades adsorvidas no tempo t (mg g^{-1});

Os valores da constante k_2 e do q_e e h podem ser obtidos através da plotagem do gráfico de $\frac{t}{q}$ versus t .

3.9.3 Modelo de Elovich

A equação de Elovich é uma das mais úteis para descrever a quimissorção. Ela desconsidera a dessorção dos produtos, sendo que a taxa diminui como tempo devido ao aumento da cobertura superficial. A Equação 12 apresenta o modelos de Elovich e a Equação 13 apresenta a sua forma integrada (WU; TSENG; JUANG, 2009, TAN; HAMEED, 2017).

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q) \quad (12)$$

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (13)$$

Onde:

$t =$ tempo (min);

$\alpha =$ taxa inicial de adsorção ($\text{mg} (\text{g}^{-1} \text{min}^{-1})$);

$\beta =$ constante de dessorção relacionada à extensão da cobertura da superfície e energia de ativação para a quimiosorção (mg g^{-1});

$q =$ quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}).

Os valores da constante α e β podem ser obtidos através da plotagem do gráfico de q versus $\ln t$.

3.9.4 Modelo de Avrami

O coeficiente de taxa de adsorção pode ter uma dependência temporal durante o processo de adsorção. Dessa forma, a Equação 14 apresenta um modelo de ordem geral que

procura compensar as deficiências das equações de PPO e PSO, que apresentam ordens de reação integral pré-determinadas. Assim, o modelo de Avrami apresenta a ordem de reação n que pode ser um número inteiro ou não (TAN; HAMEED, 2017). A Equação 15 apresenta sua forma integrada nas condições iniciais e a Equação 16 sua forma linearizada.

$$\frac{dq}{dt} = k n t^{n-1} (q_e - q) \quad (14)$$

$$q = q_e (1 - \exp(-kt^n)) \quad (15)$$

$$\ln \left(\ln \left(\frac{q_e}{(q_e - q)} \right) \right) = n(\ln k) + n(\ln t) \quad (16)$$

Onde:

t = tempo (min);

k = constante cinética de Avrami;

n = ordem do modelo, relacionada ao mecanismo de adsorção;

q = quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1});

q_e = quantidades adsorvidas no estado de equilíbrio (mg g^{-1});

Os valores da constante n e k podem ser obtidos através da plotagem do gráfico de

$\ln \left(\ln \left(\frac{q_e}{(q_e - q)} \right) \right)$ versus $\ln t$.

3.10 INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO

A indústria de fundição é um setor importante para a economia, pois está relacionada a produção de peças fundidas em ferro, aço e ligas não ferrosas, sendo estas importantes para os demais setores industriais, como o mecânico e automobilístico. Segundo a Associação Brasileira De Fundição (ABIFA) (2016), o Brasil, no ano de 2015 apresentou a produção de aproximadamente 2.316 mil toneladas de fundidos, sendo o 7º colocado a nível mundial no ano de 2014.

O ferro fundido é caracterizado como uma liga de ferro-carbono, sendo o seu teor típico de 1,8 a 4% e elementos como silício, manganês, enxofre e fósforo também podem estar presentes. O processo básico de fundição de ferro é composto por atividades como

derretimento e tratamento de metais; preparação de moldes e núcleos; fundição do metal derretido nos moldes, arrefecimento para solidificação, remoção da fundição dos moldes e acabamento da fundição bruta (LAZZARIN; NORO, 2015).

Para o processo de derretimento do ferro para a produção de produtos siderúrgicos são geralmente utilizados o forno cubilo com oxigênio e o forno de arco elétrico. O forno cubilo usa coque e carvão para derretimento do metal. Nesse processo a escória formada permite separar a ganga (impurezas) do metal derretido. A temperatura dentro do forno chega a atingir 2100 a 2300°C (GEERDES; TOXOPEUS; VLIET, 2009).

Considerando o forno a arco elétrico, sua principal fonte de calor para derreter o ferro é uma tocha de plasma de arco, que inclui um cátodo e um ânodo onde o fluxo de corrente é estabelecido e a transferência de calor se dá por irradiação. A temperatura dentro desse forno atinge até 1800°C (KHODABANDEH et al., 2017).

Os principais resíduos das operações de fundição são as escórias, poeiras e fumos. Estes, sem o devido tratamento, representam sérios riscos a saúde humana e ao meio ambiente. Isto porque as poeiras e fumos, por exemplo, podem conter metais tóxicos nas pequenas partículas. Assim, a eliminação destes ou possível reutilização interna tem sido uma preocupação para as indústrias de fundição (RAO, 2006).

O pó de escape produzido em forno de fundição é um dos resíduos mais complexos, sendo caracterizado como um subproduto do processo de fabricação do ferro. Pode conter, carbono, óxidos de zinco e grandes quantidades de Ferro, entre outros componentes (ZHANG et al., 2017). Se não for devidamente tratado pode causar poluição da água, atmosférica e do solo, além de prejudicar os ciclos ecológicos, colocando o meio ambiente em risco (ZHAO et al., 2016).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos cinéticos e de equilíbrio termodinâmico foram realizados no Laboratório de Operações Unitárias da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS, campus Cerro Largo. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e as leituras espectrofotométricas foram realizadas em triplicata.

4.1 ADSORVENTE

O resíduo da indústria de fundição testado foi o Pó de Filtro Manga (PFM) de coleta de fumos metálicos de forno a arco elétrico obtido na empresa Fundimisa: Fundição e Usinagem, localizada em Santo Ângelo/RS.

O PFM foi primeiramente aquecido em forno mufla a 800 °C por 2 h. Em seguida, o material foi molhado com água destilada 2 vezes com intervalo de 3 dias entre uma umedecida e outra, sendo secado após cada umedecida em estufa a 80°C por cerca de 12 h.

Para avaliação das características físicas foi realizada análise de umidade do material mantido em atmosfera ambiente por meio de gravimetria e utilizada temperatura entre 104 a 110 °C por 1 h, conforme metodologia descrita na American Society for Testing and Materials (ASTM) D3173 (2002). O material volátil foi determinado indiretamente por gravimetria em temperatura de 950 °C por 7 min conforme descrito na ASTM D3175 (2017). As cinzas foram obtidas conforme a ASTM D3174 (2011), por meio de gravimetria, e aquecimento gradual até 750 °C. O carbono fixo foi determinado pela diferença entre 100% e a soma dos teores (%) de umidade, matéria volátil e cinzas, conforme ASTM D3172 (2007).

Além disso, realizou-se a caracterização física e química do adsorvente por meio Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), respectivamente.

4.2 ADSORBATO

Foi preparada uma solução padrão de 50 mg L⁻¹ a partir do Fosfato de Potássio monobásico de peso molecular de 136,09 g mol⁻¹ e 99,4% de pureza. Pipetas e balões volumétricos foram utilizadas para a obtenção das demais soluções com as concentrações desejadas, conforme procedimento definido no *Standard Methods* (APHA, 1998).

4.3 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO FÓSFORO EM SOLUÇÃO

4.3.1 Preparo das soluções para auxílio na leitura de fósforo em espectrofotômetro

As soluções foram preparadas a partir do Standard Methods (APHA, 1998), sendo essas apresentadas a seguir:

- a) Ácido Sulfúrico: Diluição de 70 mL de solução concentrada de ácido sulfúrico (H_2SO_4), com pureza de 95 a 98%, em 500 mL de água destilada;
- b) Tartarato de Antimônio e Potássio: 1,3715 g (2 mmol) do reagente ($\text{K}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{Sb})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), com pureza de 99%, dissolvido em 400 mL de água destilada;
- c) Molibdato de Amônio: 20 g (13 mmol) de molibdato ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), com pureza de 81 a 83% , dissolvido em 500 mL de água destilada;
- d) Ácido Ascórbico: 1,76 g (1 mmol) de ácido ascórbico, com pureza de 99 a 100%, dissolvido em 100 mL de água destilada. Esta solução é estável durante uma semana e deve ser mantida sob temperatura de 4 °C;
- e) Solução Estoque: Primeiramente foram misturados os reagentes (ácido sulfúrico, tartarato, molibdato e ácido ascórbico) para gerar uma solução de volume de 100 mL, sendo 50 mL de ácido sulfúrico, 5 mL de tartarato, 15 mL de molibdato e 30 mL de ácido ascórbico. Após a adição de cada reagente na ordem dada, a solução foi misturada e deixou-se atingir a temperatura ambiente antes da adição da próxima solução. A combinação dos reagentes se mostra estável por 4 h e é utilizada nas leitura de fósforo em solução.

4.3.2 Leitura em espectrofotômetro

No tratamento da amostra para a leitura em espectrofotômetro foi pipetado 5 mL da amostra e em seguida foram adicionados gota do indicador de fenolftaleína e 0,8 mL da solução estoque. A leitura foi realizada em espectrofotômetro, ajustado para o comprimento de onda de máxima absorção de 880 nm em cubetas de vidro com caminho ótico de 1 cm.

4.3.3 Curva de calibração

Para a obtenção da concentração fósforo foi construída uma curva de calibração, utilizando-se 7 concentrações diferentes. As concentrações variaram de 0,16 mg L⁻¹ a 1,16 mg L⁻¹. Depois, foi utilizada água deionizada para completar o volume do balão, sendo a leitura realizada no espectrofotômetro conforme descrito no tópico anterior.

O fósforo possui um comprimento de onda específico e esse comprimento foi obtido a partir de testes realizados em diversas concentrações de fósforo em pH natural na função de varredura do espectrofotômetro, sendo o valor médio obtido de 880 nm.

A curva de calibração foi definida por meio de leituras de Absorbância (Abs) em várias concentrações e a Figura 2 apresenta os pontos experimentais e a equação utilizada para a definição da concentração por meio da absorbância fornecida nas leituras do espectrofotômetro e o coeficiente de correlação.

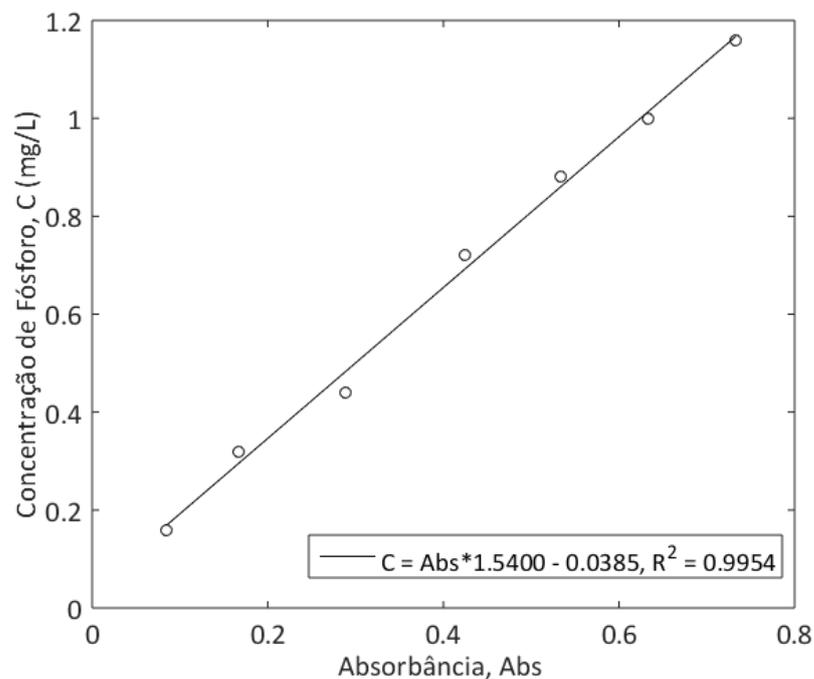


Figura 2 - Curva de calibração do fósforo, equação da curva e coeficiente de correlação.

4.4 EXPERIMENTOS

4.4.1 Isotermas de adsorção

Para o estudo do equilíbrio termodinâmico foram testadas diferentes concentrações iniciais de fósforo (PO_4^{3-}): 10, 20, 30, 40 e 50 mg L^{-1} . Foram utilizados 200 mL de solução de fósforo e 2 mg de adsorvente. Foram testadas temperaturas de 25, 35 e 45°C e pHs de 3, 5,5 (natural) e 8. Os tempos de equilíbrio corresponderam à aproximadamente 2600 min (44 h) para a concentração de 10 mg L^{-1} , 600 min (10 h) para 30 mg L^{-1} , e 240 min (4 h) para 50 mg L^{-1} .

4.4.2 Cinética de adsorção

Para determinação dos parâmetros cinéticos, foram estudadas três concentrações do adsorbato: 10, 30 e 50 mg L^{-1} . Foram utilizados 1 L de solução de fósforo e 1 g de adsorvente, temperatura de 25 °C e pH de 5,5.

4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.5.1 Isotermas de adsorção

Foram preparadas soluções de volume de 200 mL com as concentrações desejadas a partir da solução padrão com auxílio de pipetas e balões volumétricos. As soluções foram colocadas em erlenmeyers de 250 mL. Então, se necessário, realizou-se o ajuste do pH para 3 com auxílio de soluções de HCl (1 mol L^{-1}) e para pH 8, com auxílio de NaOH (0,1 mol L^{-1}).

Uma alíquota de 5 mL foi retirada das soluções para a leitura da concentração inicial de cada amostra. Com o auxílio de pipeta volumétrica e balão volumétrico, esse volume de 5 mL foi diluído para obter-se a adequação com a curva de calibração. Realizou-se então a leitura em espectrofotômetro, sendo determinada a concentração inicial de fósforo na solução.

Posteriormente, foi adicionado o adsorvente, pesado em balança analítica, aos erlenmeyers com a solução. Os erlenmeyers foram levados ao agitador de Banho Dubnoff com agitação de 120 rpm a temperatura constante, até atingirem o tempo de equilíbrio. Foi retirada uma alíquota de 5 mL, a qual foi diluída para realizar leitura em espectrofotômetro. Desta forma, foi determinada a concentração final, de equilíbrio, de fósforo na solução.

4.5.2 Cinética de adsorção

Primeiramente foi preparada uma solução de fósforo de 1 L na concentração desejada partir da solução padrão, sendo a mesma colocada em erlenmeyer de 1 L. Dessa solução foi retirada uma alíquota de 5 mL, para a determinação da concentração inicial de fósforo na solução.

Em seguida, foi adicionado ao erlenmeyer o adsorvente, pesado em balança analítica. Então, a solução passou a ser agitada em agitador magnético, sendo mantido a temperatura constante de 25 °C. Dessa solução foram retiradas alíquotas de 5 mL ao longo do tempo durante o procedimento, sendo determinada então a concentração de fósforo em cada tempo até o equilíbrio.

4.6 AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS AOS MODELOS

A avaliação dos modelos cinéticos e de equilíbrio propostos foi realizada através de um software matemático de simulação numérica que permite a elaboração das curvas e a comparação das curvas geradas com o resultados experimentais. A técnica de otimização linear foi primeiramente utilizada para ajuste dos parâmetros dos modelos. Porém, para a obtenção de um melhor ajuste, utilizou-se a técnica de otimização não-linear com a função objetivo dos mínimos quadrados. O algoritmo desenvolvido por Coleman e Li (1996), denominado *Trust-region-reflective optimization algorithm*, foi utilizado para determinação final dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio dos modelos

Para avaliar a qualidade da curva ajustada por meio do algoritmo, foi utilizado o coeficiente de determinação R^2 , cuja definição é apresentada na Equação 18.

$$R^2 = 1 - \frac{RSS_{mod}}{SS_{exp}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{nt} [q_{mod} - q_{exp}]^2}{\sum_{i=1}^{nt} [C q_{exp} - \overline{q_{exp}}]^2} \quad (18)$$

Onde:

$\overline{q_{exp}}$: Média experimental da variável q;

q_{exp} : valor experimental da variável q;

q_{mod} : valor da variável q predita pelo modelo;

nt : denota o número de dados experimentais disponíveis para o ajuste;

RSS_{mod} : Somatório dos quadrados do resíduo entre o modelo e os dados experimentais;

SS_{exp} : Somatório total dos quadrados dos desvios da média experimental.

O coeficiente de determinação ajustado foi utilizado para avaliar a influência da quantidade de parâmetros associados, como apresentado na Equação 19.

$$R_{ajustado}^2 = 1 - \left(\frac{n_{exp} - 1}{n_{exp} - n_p} \right) \frac{RSS_{mod}}{SS_{exp}} \quad (19)$$

Onde:

n_{exp} : Número total de experimentos;

n_p : Número total de parâmetros.

Assim, o R^2 mostra o ajuste do modelo aos dados experimentais, o $R_{ajustado}^2$ permite a comparação entre diferentes modelos, pois incorpora o número de parâmetros utilizados.

5 RESULTADOS

Nesse tópico serão apresentados e discutidos os resultados da remoção do fósforo por meio da adsorção utilizando o adsorvente preparado a partir do PFM. Serão apresentados os resultados da caracterização do adsorvente desenvolvido, as isotermas de adsorção, o tratamento termodinâmico, as cinéticas de adsorção e a influência do pH no processo.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

5.1.1 Caracterização química do adsorvente

Os resultados para as análises de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo em base úmida são apresentados na Tabela 3.

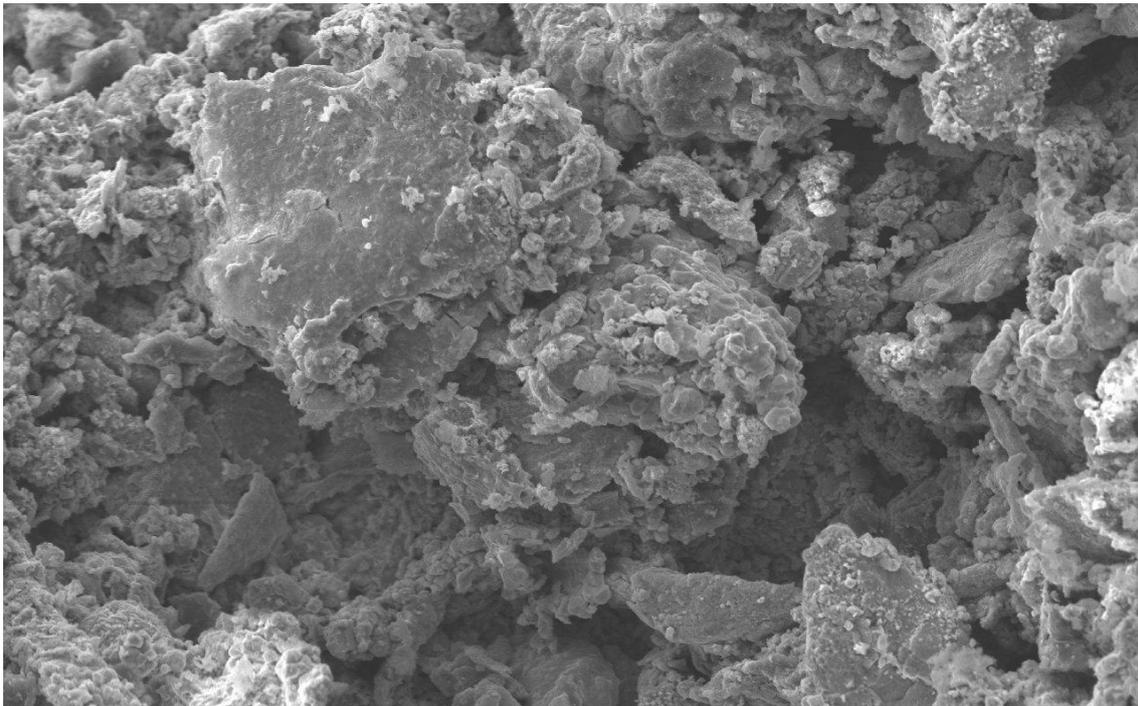
Tabela 3 - Caracterização física do adsorvente

Parâmetro	%
Umidade	0,21
Material Volátil	1,79
Cinzas	96,03
Carbono Fixo	1,97

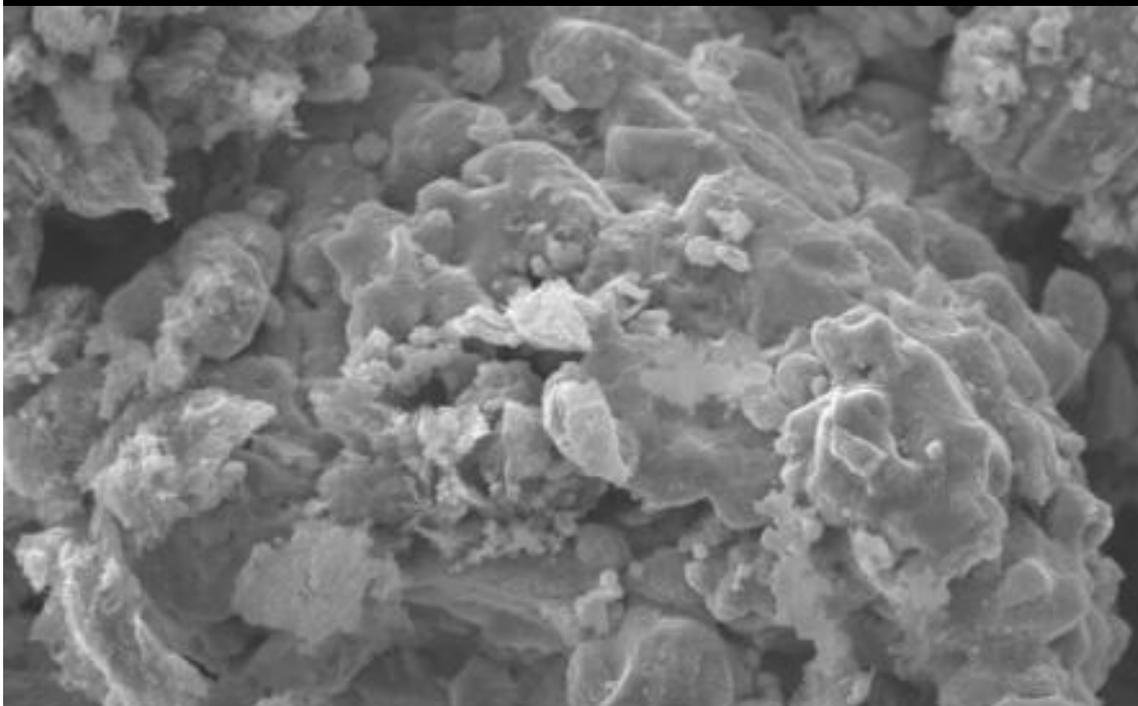
Observando os resultados percebemos que as cinzas representam boa parte do adsorvente, uma vez que o PFM é resíduo do processo de fundição e se compõe principalmente de óxidos metálicos e quanto maior essa porcentagem, melhor é para o processo, pois tem-se conseqüentemente um aumento de material adsorvente. O carbono fixo é um contaminante do material de fundição e o material volátil representa a presença de hidrocarbonetos no adsorvente.

5.1.2 MEV e EDS

A Figura 3 apresenta os resultados das imagens da MEV realizados no PFM já preparado como adsorvente, sendo apresentadas as aproximações entre 100 μm e 1 μm .



AccV	Probe	Mag	WD	Det	20um
15.0kV	3.0	x 500	17	SE	LCMIC-UCS



AccV	Probe	Mag	WD	Det	5um
15.0kV	3.0	x 2000	17	SE	LCMIC-UCS

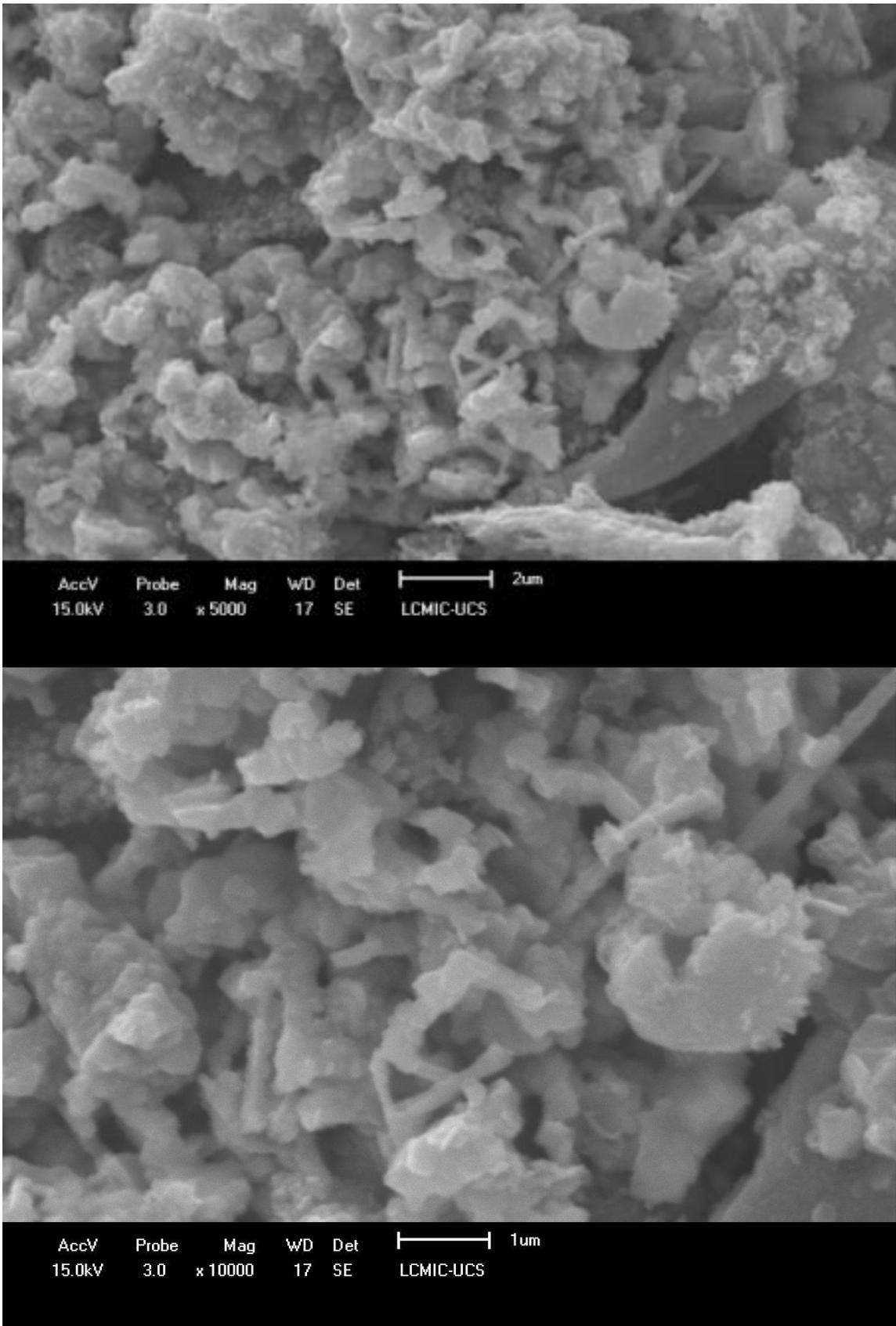


Figura 3 - MEV com aproximações de 100, 20, 5, 2 e 1 μm .

Observando os resultados obtidos pela MEV percebe-se uma estrutura em forma de micropartículas do adsorvente, sugerindo-se a ausência de poros. É ainda possível perceber que a maioria dessas micropartículas apresentam comprimento de aproximadamente 1 μm e estas formam agregados de partículas. Ainda, os componentes com estrutura fibrosa, em forma de hastes podem ser associados a silicatos hidratados de cálcio (TAVARES, 2012).

A Figura 4 apresenta a caracterização química do adsorvente obtida pela EDS. Os resultados obtidos pelo EDS mostram que cerca de 47% do PFM é composto por ferro, 35% oxigênio e 33% carbono, além de alguns outros elementos como silício, alumínio, cálcio e enxofre, em menor quantidade. A presença de ferro, carbono e enxofre está associada ao processo de fundição, sendo os dois últimos compostos considerados contaminantes. O silício, alumínio e cálcio então presentes no adsorvente devido aos agentes escorificantes tipicamente utilizados na fundição.

O oxigênio, conforme as Figuras do Anexo I, está distribuído de forma homogênea na superfície do adsorvente, como ocorre também para o ferro, que é o elemento majoritário. Esses dois elementos aparecem praticamente nos mesmos locais, sugerindo-se presença de óxidos de ferro, nos quais ocorre a adsorção.

Imagem em Camadas EDS 1

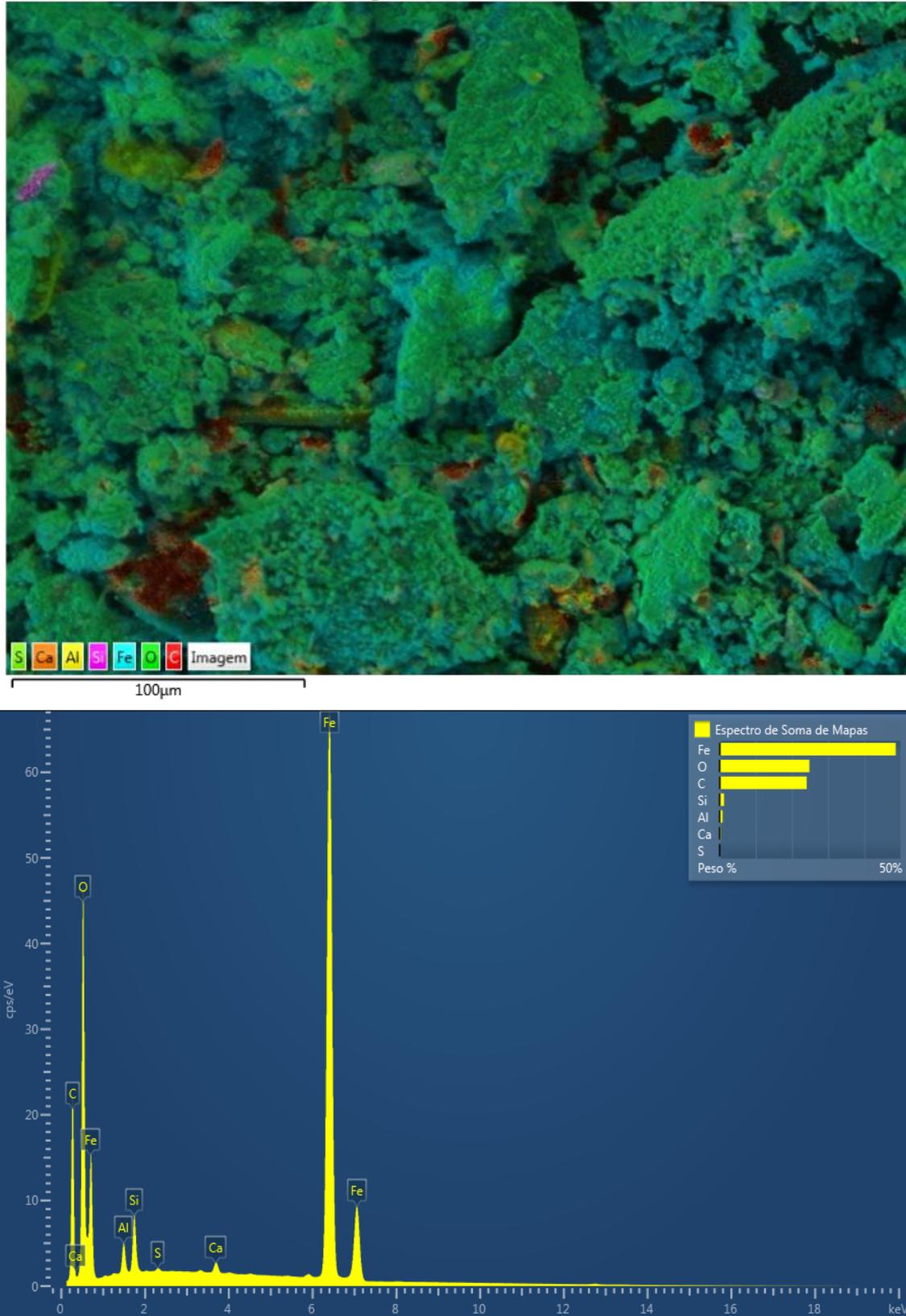


Figura 4 - EDS na aproximação de 100 μm e composição química.

5.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

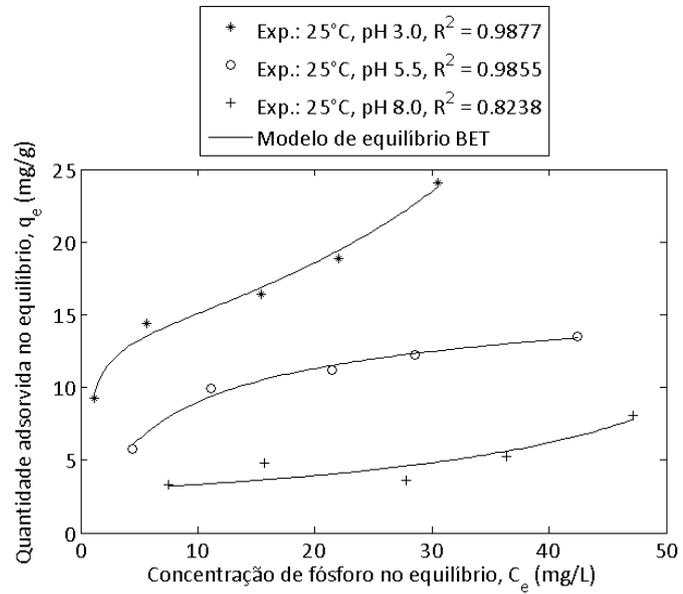
Para determinar as características de isoterma de adsorção de fósforo no PFM, os modelos de Langmuir, Freundlich e BET foram utilizados para ajustar os dados experimentais de equilíbrio. A Tabela 4 apresenta os coeficientes de determinação obtidos para cada modelo a partir dos dados experimentais e a média para cada modelo.

Tabela 4 - Coeficiente de determinação para os conjuntos de dados experimentais de equilíbrio.

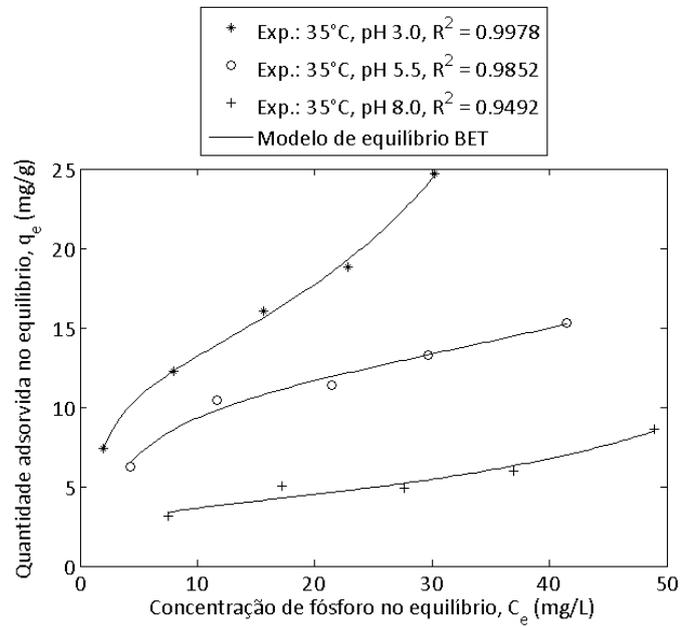
Experimento		Modelo		
T (K)	pH	Langmuir	Freundlich	BET
25	3.0	0,7349	0,9153	0,9877
25	5.5	0,9827	0,9381	0,9855
25	8.0	0,3841	0,5572	0,8238
35	3.0	0,7669	0,9522	0,9978
35	5.5	0,9458	0,9735	0,9852
35	8.0	0,7284	0,8465	0,9492
45	3.0	0,9692	0,9107	0,9845
45	5.5	0,7810	0,9504	0,9969
45	8.0	0,0770	0,3369	0,7221
Média:		0,7078	0,8201	0,9369

Assim, a comparação das médias do coeficiente de determinação indica que a isoterma BET (Brunauer-Emmett-Teller, 1938), desenvolvida para descrever a adsorção em multicamadas apresentou melhor ajuste para o processo de adsorção de fósforo no PFM (R^2 médio de 0,9369). Esse modelo assume que as superfícies adsorventes são perfeitamente planas e que as moléculas podem se adsorver sobre esta superfície ou em cima de outras

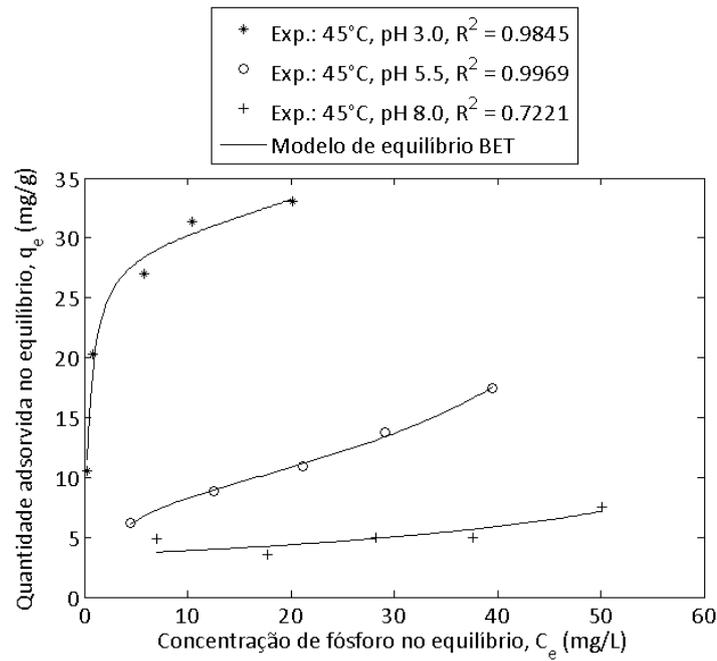
moléculas já adsorvidas (VAN ERP; MARTENS, 2011). Os dados experimentais e o ajuste (por meio de regressão linear) do modelo podem ser conferidos na Figura 5.



(a)



(b)



(c)

Figura 5 - Ajuste dos dados com o modelo BET: (a) 25°C; (b) 35°C; (c) 45°C.

A partir da Figura 5 (a, b e c) é possível observar uma dependência do processo de adsorção com o pH e com a temperatura. Na temperatura de 25 °C e 35 °C se percebe que a quantidade adsorvida no equilíbrio variou entre 2,5 e 25 mg g⁻¹; e na temperatura de 45 °C, a quantidade adsorvida variou entre 2,5 e 33 mg g⁻¹. Assim, o adsorvente apresentou boa capacidade de remoção de fósforo na forma de H₂PO₄⁴⁻ e HPO₄²⁻ da solução aquosa.

No equilíbrio, assume-se um estado pseudo-estável, denominado como equilíbrio dinâmico, no qual tem-se as mesmas taxas de adsorção e dessorção. E, nesse estado, exceto a primeira camada, a energia para a adsorção de cada camada (multicamadas) é a mesma, pois tem-se apenas as interações adsorbato-adsorbato. Assim, duas constantes de equilíbrio devem ser consideradas, uma para a adsorção na monocamada na superfície do adsorvente (K_S) e adsorção na multicamada (K_L) (SCHEUFELE et al., 2016).

A Tabela 5 apresenta a capacidade e as constantes de equilíbrio, obtidos pelo ajuste da isoterma BET.

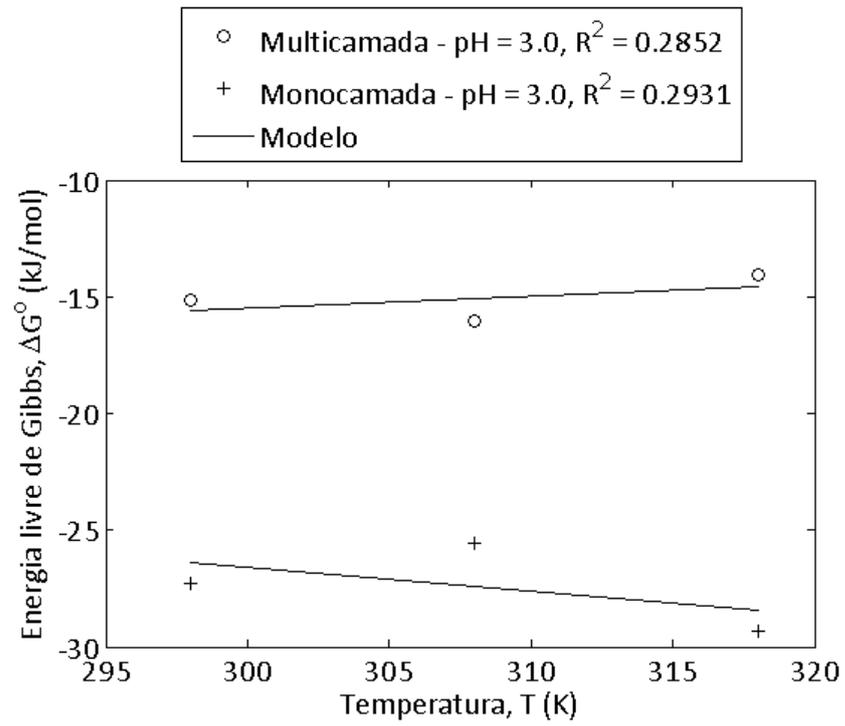
Tabela 5 - Parâmetros ajustados para o modelo BET.

Experimento		Parâmetros do modelo BET		
T	pH	q_m (mg g ⁻¹)	K_S (L mg ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)
25	3.0	13,47	1,955	0,0144
25	5.5	14,14	0,165	0,0016
25	8.0	2,89	2828	0,0134
35	3.0	12,27	0,697	0,0170
35	5.5	11,78	0,262	0,0066
35	8.0	3,65	0,661	0,0118
45	3.0	29,43	2,116	0,0066
45	5.5	8,75	0,398	0,0130
45	8.0	3,48	3000	0,0103

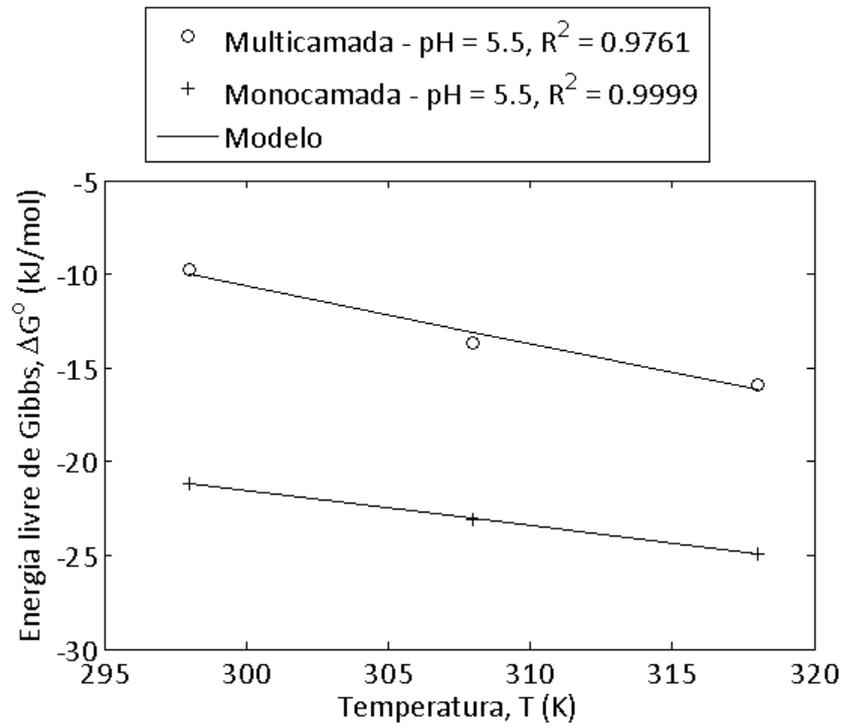
A partir da Tabela 5, é possível perceber que o parâmetro q_m apresenta uma dependência do pH. Além disso, tem-se em todos os casos $K_S > K_L$, mostrando que a adsorção na monocamada é predominante sobre a multicamada. Ainda, é possível perceber que na temperatura de 25 °C q_m aumenta e K_S e K_L diminuem, sendo esse aumento, conforme relatos encontrados na literatura, ser explicado pela agregação do adsorbato, nas formas $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} , no processo de adsorção (SCHEUFELE et al., 2016).

5.3 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

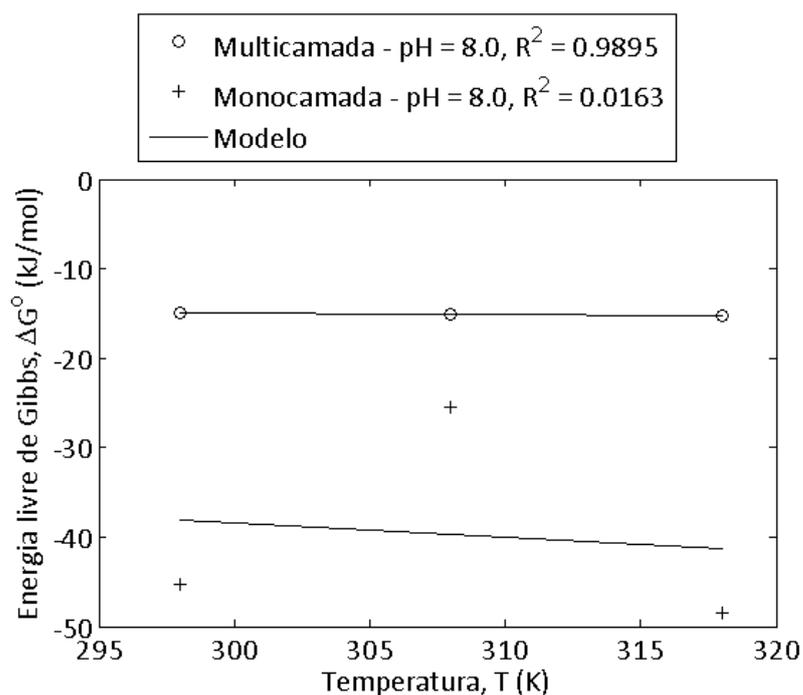
O modelo BET foi melhor ajustado para os dados experimentais de adsorção de fósforo. As constantes de equilíbrio obtidas anteriormente podem ser relacionadas com a grandeza termodinâmica energia livre de Gibbs de cada uma das etapas: adsorção na monocamada e na multicamada. Assim, é possível avaliar as variações das propriedades termodinâmicas de ΔH° e ΔS° . A Figura 6 apresenta o ajuste de dados para cada pH.



(a)



(b)



(c)

Figura 6 - Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura: (a) pH 3; (b) pH 5,5 e (c) pH 8.

Um valor negativo para ΔG° indica a viabilidade e a espontaneidade da reação, sendo que ΔG° tende a crescer com o aumento da temperatura. Em geral o valor de ΔG° entre -20 e 0 kJ/mol representa a fisissorção, enquanto que -80 kJ/mol a -400 kJ/mol sugere a quimissorção (WANG et al., 2016). Como ΔG° está entre essas energias, sugere-se que a adsorção física e química coexistem na monocamada e como ΔG° está -10 e -20 kJ/mol, o processo de adsorção física ocorre na multicamada para todos os pHs e temperaturas.

A partir da Figura 6 foram obtidos valores de variação de ΔH° e ΔS° para a adsorção de fósforo no PFM, sendo esses resumidos na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros termodinâmicos.

pH	Camada de adsorção	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° [kJ (mol ⁻¹ K ⁻¹)]
3.0	Multicamada (L)	-31,44	-0,0532

pH	Camada de adsorção	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° [kJ (mol ⁻¹ K ⁻¹)]
5.5	Monocamada (S)	4,04	0,1020
	Multicamada (L)	81,24	0,3063
8.0	Monocamada (S)	34,75	0,1876
	Multicamada (L)	-10,43	0,0151
	Monocamada (S)	9,48	0,1598

As variações de Entalpia obtidos para o pH 3 mostram que a multicamada se constitui em processo exotérmico enquanto que a monocamada se constitui em processo endotérmico. Para o pH 5,5, a multi e a monocamada constituem-se em processos endotérmicos e para o pH 8 tem-se um processo exotérmico e endotérmico para a multi e monocamada, respectivamente. Com base na entalpia, a quimiosorção controla a adsorção no pH 5,5 tanto na monocamada como a multicamada, pois de acordo com Pohndorf, Cadaval Jr e Pinto (2016), valores ΔH° acima de 20 kJ mol⁻¹ indicam que o processo é predominantemente governado por interações químicas.

Outro parâmetro termodinâmico é a mudança de Entropia, que indica se o mecanismo de adsorção é associativo ou dissociativo. Normalmente, um valor negativo da mudança envolve mecanismo de associação. Porém, no presente estudo a mudança de entropia em quase todas as variáveis testadas apresentou valor positivo e esse valor positivo envolve processo de dissociação, que indica algumas mudanças na estrutura do adsorvente e adsorbato e indica boa afinidade entre o fósforo e o PFM (FITO; TEFERA; VAN HULLE, 2017).

Assim, o estudo termodinâmico mostrou que o processo de adsorção em PFM é um processo viável, espontâneo, endotérmico ou exotérmico e com mecanismos físicos e químicos.

5.4 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

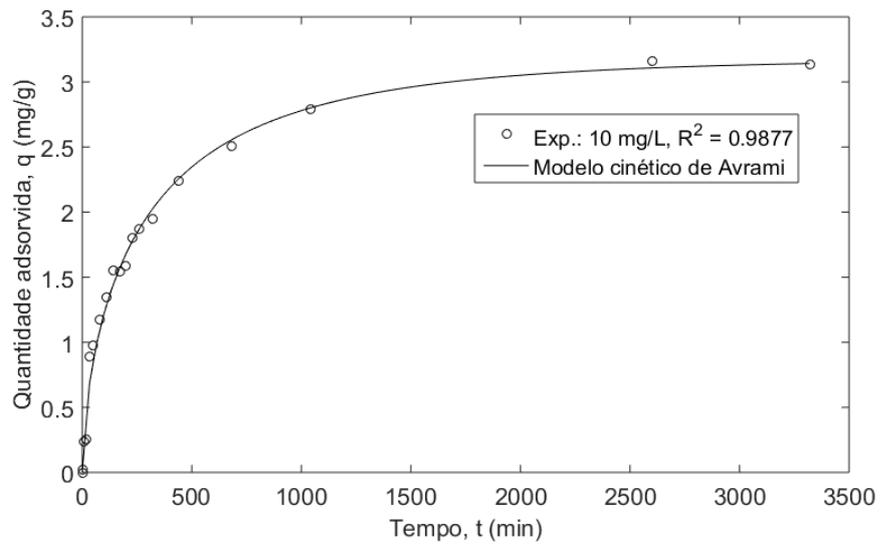
A taxa de adsorção experimental foi ajustada aos modelos de PPO, de PSO, de Elovich e Avrami. A Tabela 7 apresenta o coeficiente de determinação e seu valor ajustado.

Tabela 7 - Coeficiente de determinação em função da capacidade dos dados experimentais aos modelos de velocidade.

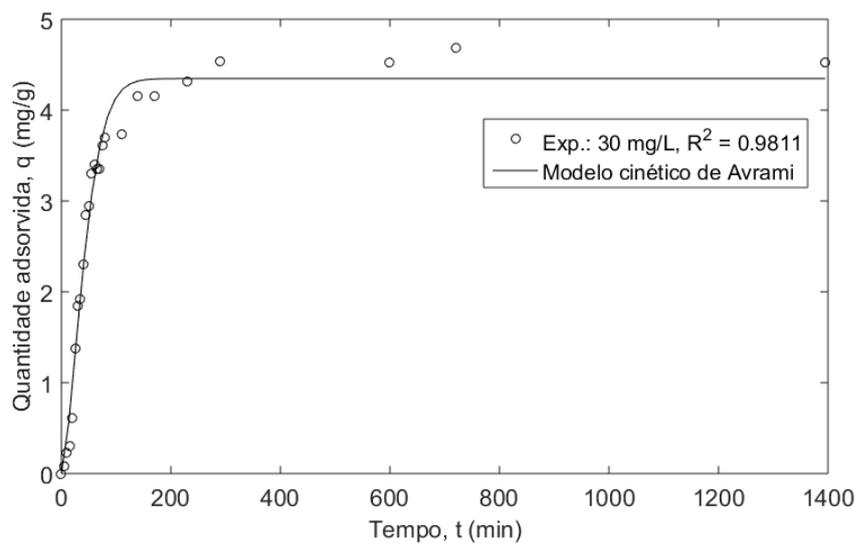
C (mg L ⁻¹)	Modelo	Parâmetro	
		R ²	R ² ajustado
10	PPO	0,9467	0,9436
30		0,9585	0,9567
50		0,8896	0,8823
10	PSO	0,9815	0,9804
30		0,9259	0,9227
50		0,8428	0,8323
10	Elovic	0,8828	0,8759
30		0,8244	0,8167
50		0,7654	0,7497
10	Avrami	0,9877	0,9861
30		0,9811	0,9793
50		0,9817	0,9791

Usando os modelos de PPO, PSO e Elovich, os resultados do R² e R² ajustado não apresentaram uma correlação tão boa como os obtidos pelo modelo proposto por Avrami, o qual foi considerado o mais adequado.

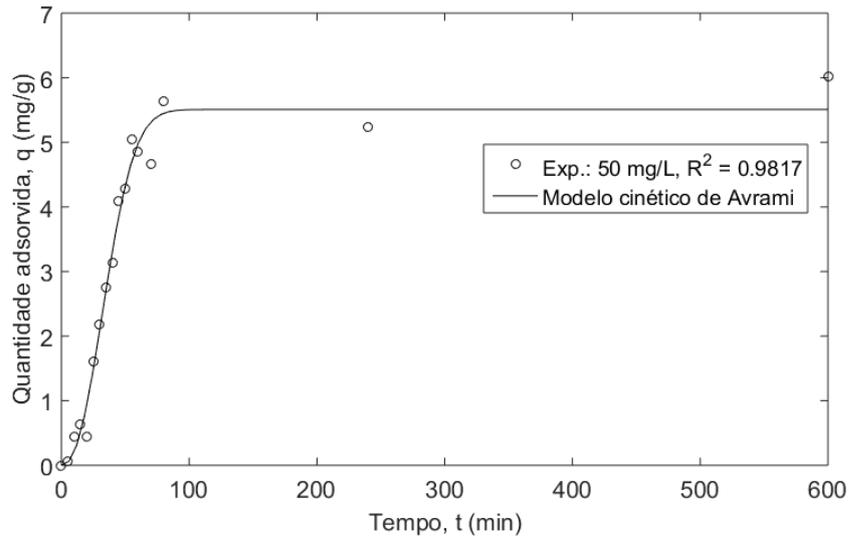
Com isso, a Figura 7 apresenta o ajuste para os dados experimentais por meio desse modelo.



(a)



(b)



(c)

Figura 7 - Dados da cinética de adsorção e ajuste pelo modelo cinético de Avrami nas concentrações iniciais de: (a) 10 mg L^{-1} , (b) 30 mg L^{-1} , (c) 50 mg L^{-1} .

Segundo o modelo de Avrami, as taxas de transformações são baixas no início e perto do equilíbrio, ao final do processo. As maiores taxas são observadas nos períodos intermediários de tempo. As taxas mais lenta no início podem ser atribuídas ao tempo necessário para a formação de núcleos (nucleação) de fósforo. Estes agregados, em períodos intermediários de tempo, são então adsorvidos em velocidades elevadas. Ao final do processo, quando o adsorvente encontra-se perto da saturação, são consumidos em menores velocidades em virtude da diminuição da força motriz do processo. (AVRAMI, 1939).

5.5 INFLUÊNCIA DO PH

O pH desempenha um papel importante em todo o processo de adsorção. Com isso, a influência do pH na adsorção do fósforo em diferentes temperaturas é mostrada na Figura 8 .

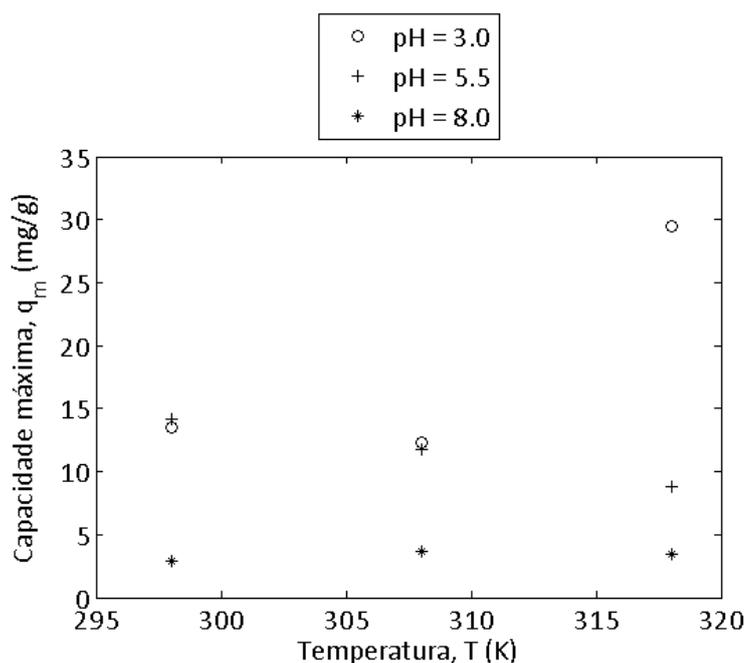


Figura 8 - Efeito do pH na adsorção de P no PFM

Observando a Figura 8 é possível perceber que em pH 3, a capacidade máxima adsorvida diminui um pouco e depois aumenta com o aumento da temperatura. Em pH 5,5 a capacidade máxima diminui levemente com o aumento da temperatura. E, em pH 8, a capacidade máxima se mantém praticamente constante com o aumento da temperatura. Este resultado pode ser devido ao fato do pH e da temperatura apresentarem um forte efeito sobre a concentração de espécies de ortofosfato e nas cargas de superfície dos adsorventes.

Considerando o fósforo, sua espécie muda com o pH devido as reações apresentadas na Tabela 8, considerando os pKa à 25 °C (WANG et al., 2016). A espécie de fósforo com carga mais negativa se torna predominante na solução com o aumento do pH.

Tabela 8 - Mudança das espécies de fósforo em solução com o pH a 25 °C.

Espécie	pKa
$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	2,1
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	7,2
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$	12,3

Considerando o Fe^{3+} , sua espécie também é alterada com o pH. A Figura 9 mostra o diagrama de especiação desse elemento.

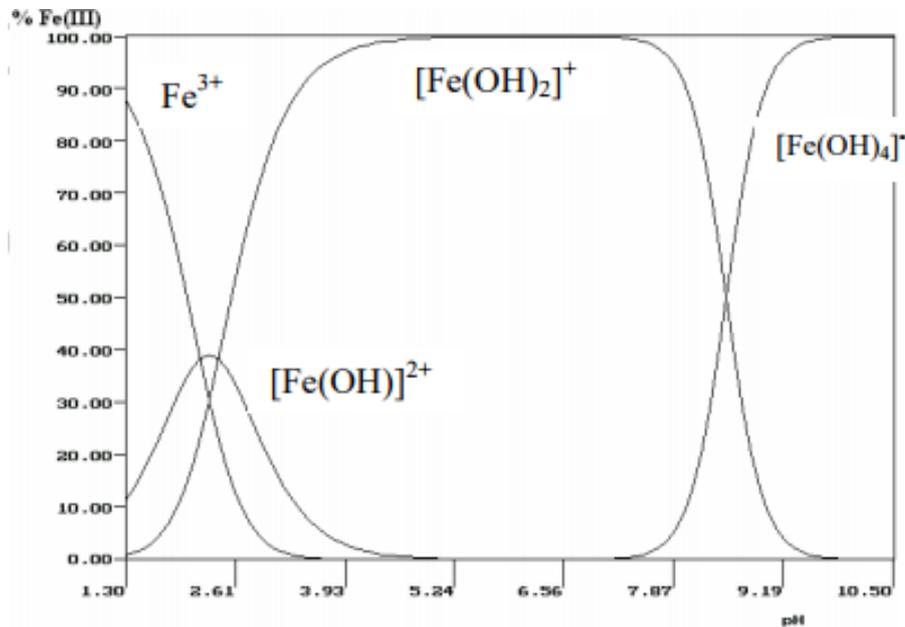


Figura 9 - Distribuição das espécies de Fe^{3+} em função do pH do meio. Fonte: Guimaraes, 2005.

Com isso, a capacidade máxima para o pH 3 e 5,5 e temperatura de 25°C é praticamente a mesma, possivelmente devido ao fato que a espécie H_2PO_4^- , que é predominante na solução, poder interagir com a espécie $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ que é predominante no adsorvente, favorecendo a adsorção. Além disso, em pH mais ácido pode haver a acumulação de carga positiva na superfície do adsorvente que aumenta sua afinidade pelos íons de fosfato (H_2PO_4^-) carregados negativamente (AGYEI; STRYDOM; POTGIETER, 2002).

E, para o pH 8 e temperatura de 25°C tem-se uma redução na capacidade máxima de adsorção. Isso pode ser explicado pela diminuição de $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ e pelo aumento da espécie $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ no adsorvente, bem como pelo aumento da espécie HPO_4^{2-} na solução, e as cargas negativas acabam se repelindo.

Para as demais temperaturas, é necessário uma análise mais aprofundada dos dados e dos diagramas de especiação, pois as espécies variam conforme pH e a temperatura e os dados da literatura geralmente apresentam dados relacionados as diagramas de especiação na temperatura de 25°C .

6 CONCLUSÃO

O mecanismo de adsorção de fósforo em matriz produzida a partir do PFM em sistema batelada foi avaliado. A caracterização da matriz adsorvente indicou um material formado de micropartículas, que formam agregados, e sugere-se a ausência de poros. Além disso, a matriz apresenta como principais compostos o oxigênio e o ferro, o que pode caracterizar a presença de óxidos de ferros na matriz produzida. A esses óxidos de ferro pode ser associada o processo de adsorção.

Os resultados experimentais indicaram um processo de adsorção em multicamadas, sendo descrita pelo modelo BET, e mesmo com a falta de porosidade obteve-se bons rendimentos de adsorção, sendo o processo influenciado pelo pH e pela temperatura. O processo se mostrou espontâneo, predominantemente endotérmico na monocamada e endotérmico na multicamada. Ainda, a entropia indicou que na monocamada predominam interações físicas e químicas e na multicamada predominam interações físicas.

A cinética do processo foi melhor descrita pelo modelo de Avrami, no qual a velocidade de adsorção varia devido a agregação de partículas de fósforo, ao crescimento dos agregados e adsorção desses, e choque de um agregado no outro. Considerando a influência do pH na solução, em pH 3 e 5,5 tem-se uma melhor adsorção devido maior presença da forma negativa do fósforo na solução e maior presença da forma positiva do ferro na solução. No pH 8, tem-se uma redução no processo de adsorção devido ao surgimento de uma espécie negativa de ferro que se repele com a espécie de fósforo, também negativa.

Assim, o presente estudo é o primeiro passo para a pesquisa de adsorção de fósforo em matriz produzida a partir de resíduo da indústria de fundição. Estudos posteriores envolvem o dimensionamento de um módulo experimental para a investigação da transferência de massa envolvido no sistema, bem como estudo envolvendo a recuperação do fósforo adsorvido na matriz produzida. E, apesar a eficiência satisfatória do processo de adsorção, são necessárias mais estudos envolvendo o melhoramento da matriz adsorvente, a fim de aumentar sua capacidade de adsorção.

REFERÊNCIAS

- AGYEI, N. M.; STRYDOM, C. A.; POTGIETER, J. H. The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash, slag, ordinary Portland cement and related blends. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 1889-1897, 2002.
- ALMATOUQ, A.; BABATUNDE, A. O. Concurrent hydrogen production and phosphorus recovery in dual chamber microbial electrolysis cell. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 193–203, 2017.
- AL-OTHMAN, Z. A.; ALI, R.; NAUSHAD, M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 238-247, 2012.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington, 1998.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D3173 Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke**. West Conshohocken: ASTM International, 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D3172 Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke**. West Conshohocken: ASTM International, 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D3174 Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal**. West Conshohocken: ASTM International, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D3175 Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke**. West Conshohocken: ASTM International, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA). Anuário ABIFA 2016, 2016.
- AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103-1112, 1939.
- AYOUB, G. M.; KOOPMAN, B.; PANDYA, N. Coated filter media for low-concentration phosphorous removal. **Water Environment Research**, v. 73, p. 478-485, 2001.
- BOEYKENS, S. P. et al. Eutrophication decrease: Phosphate adsorption processes in presence of nitrates, p. 1-8, 2017.
- BOGDANOVIC, D. M. The role of phosphorus in eutrophication. **Matica Srpska Proceedings for Natural Sciences**, v. 111, p. 75-86, 2006.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, 60, 309-319, 1938.

BUZANCIC, M. et al. Eutrophication influence on phytoplankton community composition in three bays on the eastern Adriatic coast. **Oceanologia**, v. 58, p. 302-316, 2016.

CEVIK, U. et al. Radiological and chemical assessment of phosphate rocks in some countries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 531-535, 2010.

COLEMAN, T.; LI, Y. An interior trust region approach for nonlinear minimization subject to bounds. **SIAM J. Optimization**, v. 6, p. 418-445, 1996.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução 357, Brasília, 2005. 58-63. Publicada no DOU nº 053.

CORRELL, D. L. Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review. **Journal of Environmental Quality**, v. 27, p. 261-266, 1998.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399-447, 2008.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Sumário Mineral**. Brasília: DNPM/MME, v. 35, 2015.

DOKULIL, M. T.; TEUBNER, K. Eutrophication and Climate Change: Present Situation. In: ANSARI, A. A., et al. **Eutrophication: Causes, Consequences, and Control**. Springer, v. 2, 2014. Cap. 1, p. 1053.

DURANOGLU, D.; ROCHIMCZUK, A. W.; BEKER, U. Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 193–202, 2012.

EDIXHOVEN, J. D.; GUPTA, J.; SAVENIJE, H. H. G. Recent revisions of phosphate rock reserves and resources: a critique. **Earth Systems Dynamics**, v. 4, p. 1005-1034, 2013.

FITO, J.; TEFERA, N.; VAN HULLE, S. W. H. Adsorption of distillery spent wash on activated bagasse fly ash: Kinetics and thermodynamics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 5381-5388, 2017.

GEERDES, M.; TOXOPEUS, H.; VLIET, C. **Modern Blast Furnace Ironmaking**. 2. ed. Amsterdam: IOS Press BV, 2009.

GERARDI, M. H. Chemical Phosphorus Removal. **Troubleshooting the Sequencing Batch Reactor**, p. 151-154, 2010.

GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 137–146, 2017.

GONG, Y.; ZHAO, D. Physical–Chemical Processes for Phosphorus Removal and Recovery. **Comprehensive Water Quality and Purification**, v. 3, p. 196-222, 2014.

GUIMARAES, L. **Estudo da Especiação Química do Fe (III) e Fe (II) em Meio Aquoso a Partir de Cálculos DFT**: Implicações para o Mecanismo de Oxidação de Pirita. Dissertação (Mestrado em Química - Físico - Química), p. 124, 2005.

HERRING, J. R.; FANTEL, R. J. Phosphate rock demand into the next century: impact on world food supply. **Natural Resources Research**, p. 226-246, 1993.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, p. 171-177, 2004.

HUANG, J. et al. Nitrogen and phosphorus losses and eutrophication potential associated with fertilizer application to cropland in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 159, p. 171–179, 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). **Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira**. 7. ed. Brasília: IBRAM, 2012.

KHODABANDEH, E. et al. Parametric study of heat transfer in an electric arc furnace and cooling system. **Applied Thermal Engineering**, v. 123, p. 1190-1200, 2017.

LAZZARIN, R. M.; NORO, M. Energy efficiency opportunities in the production process of cast iron foundries: An experience in Italy. **Applied Thermal Engineering**, v. 90, p. 509-520, 2015.

LOPES, E. C. N. et al. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, p. 542-547, 2003.

LUZ, A. D. **Aplicação de Coluna de Adsorção em Leito Fixo para a Remoção de Compostos BTX Multicomponentes Presentes em Efluentes Petroquímicos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Florianópolis, 2012. 193.

MAR, S. S.; OKAZAKI, M. Investigation of Cd contents in several phosphate rocks used for the production of fertilizer. **Microchemical Journal**, v. 104, p. 17-21, 2012.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4^a. ed. New York: Mc Graw Hill, 2003. 1138 – 1144 p.

MISHRA, S. R. et al. Kinetics and isotherm studies for the adsorption of metal ions onto two soil types. **Environmental Technology & Innovation**, v. 7, p. 87-101, 2017.

NGATIA, L. W. et al. Potential phosphorus eutrophication mitigation strategy: Biochar carbon composition, thermal stability and pH influence phosphorus sorption. **Chemosphere**, 2017.

NIJBOER, R.; VERDONSCHOT, P. F. M. Variable selection for modelling effects of eutrophication on stream and river ecosystems. **Ecological Modelling**, v. 177, p. 17-39, 2004.

OLIVEIRA, M.; MACHADO, A. V. The role of phosphorus on eutrophication: a historical review and future perspectives. **Environmental Technology Reviews**, v. 2, p. 117-127, 2013.

POHNDORF, R. S.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Kinetics and thermodynamics adsorption of carotenoids and chlorophylls in rice bran oil bleaching. **Journal of Food Engineering**, v. 185, p. 9-16, 2016.

RAO, S. R. Metallurgical Slags, Dust and Fumes. **Waste Management Series**, v. 7, p. 269-327, 2006.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 432 p.

SALAM, O. E. A.; REIAD, N. A.; ELSHAFEI, M. M. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. **Journal of Advanced Research**, v. 2, p. 297–303, 2011.

SCHEUFELE, F. B. et al. Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1328-1341, 2016.

SENGUPTA, S.; PANDIT, A. Selective removal of phosphorus from wastewater combined with its recovery as a solid-phase fertilizer. **Water Research**, p. 3318-3330, 2011.

SERVIÇO GEOLÓGICO DOS ESTADOS UNIDOS (USGS). **Mineral commodity summaries 2017**. Reston: U.S. Geological Survey, 2017. 202 p.

STEINER, G. et al. Efficiency developments in phosphate rock mining over the last three decades. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 105, p. 235-245, 2015.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Tokyo: Elsevier Science , v. 25, 1990.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25-48, 2017.

TAN, Y.; O'HAVER, J. Use of the BET adsorption isotherm equation to examine styrene adsorption by nonionic surfactants at the water–silica interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 289-295, 2004.

TAVARES, P. H. C. P. Obtenção de pigmentos de óxido de ferro a partir da lama gerada no beneficiamento de itabirito. **Tese (doutorando em Engenharia de Materiais)**, Ouro Preto, p. 153, 2012.

VAN ERP, T. S.; MARTENS, J. A. A standardization for BET fitting of adsorption isotherms. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 145, p. 188-193, 2011.

VOLLENWEIDER, R. A. The scientific basis of lake and stream eutrophication, with particular reference to the phosphorus and nitrogen as eutrophication factors. **Technical Report**, Paris, p. 250, 1968.

VON SPERLING, M. **Princípios de tratamento biológico de águas residuárias: introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: DESA/UFGM, 2005. 425 p.

WANG, D. et al. Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 464, 277-284 2016.

WANG, Y. et al. Comparison study of phosphorus adsorption on different waste solids: Fly ash, red mud and ferric–alum watertreatment residues. **Journal of Environmental Sciences**, v. 50, p. 79-86, 2016.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 366-373, 2009.

XING, B. et al. Removal of phosphate from aqueous solution by activated siderite ore: Preparation, performance and mechanism. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. In Press, p. 1-8, 2017.

YEOMAN, S. et al. The Removal of Phosphorus During Wastewater Treatment: A Review. **Environmental Pollution**, v. 49, p. 183-233, 1988.

ZHANG, D. et al. Selective leaching of zinc from blast furnace dust with mono-ligand and mixed-ligand complex leaching systems. **Hydrometallurgy**, v. 169, p. 219-228, 2017.

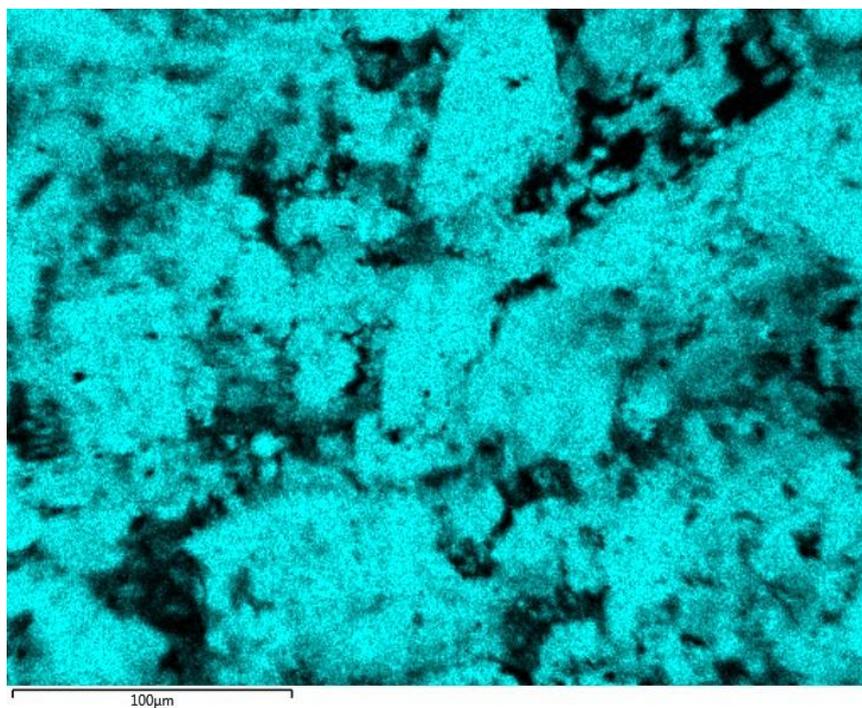
ZHANG, H. et al. Influence of macrophytes on phosphorus fractionation in surface sediments in a constructed wetland: Insight from sediment compositions. **Ecological Engineering**, v. 97, p. 400–409, 2016.

ZHAO, D. et al. Structure characteristics and combustibility of carbonaceous materials from blast furnace flue dust. **Applied Thermal Engineering**, v. 108, p. 1168-1177, 2016.

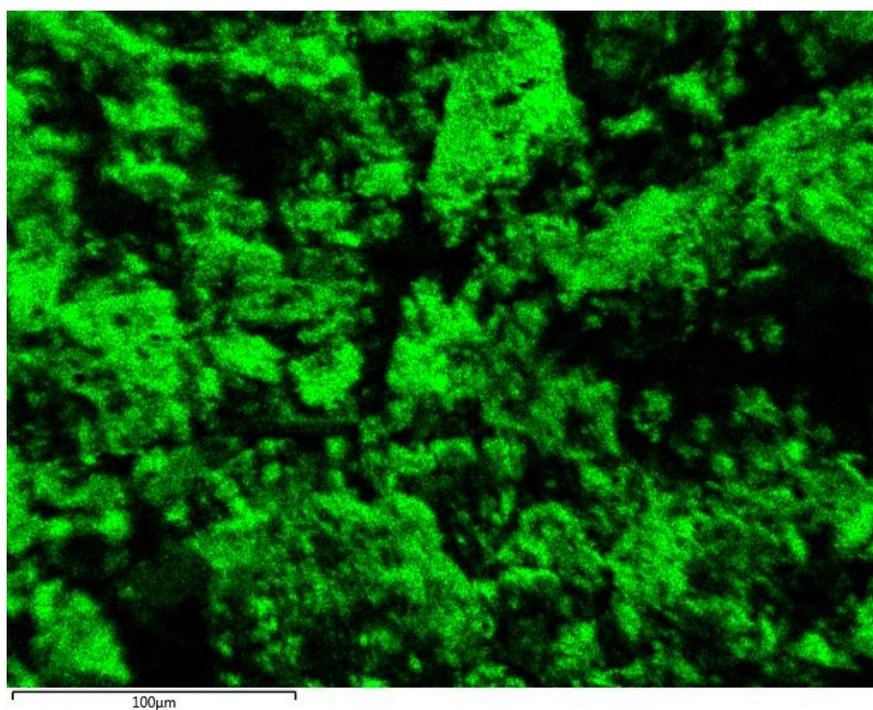
ZHONG-LIANG, S.; FU-MEI, L.; SHU-HUA, Y. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide. **New Carbon Materials**, v. 26, p. 299-306, 2011.

ANEXO I

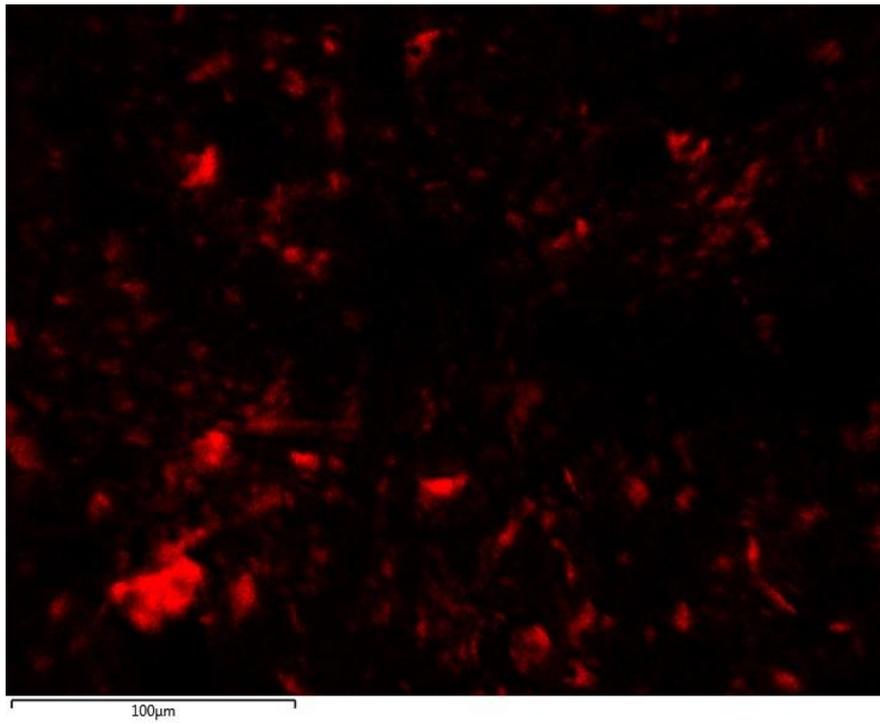
A Figura 10 apresentada a seguir apresenta os mapas relativos aos compostos presentes na matriz adsorvente obtidos através da análise de EDS.



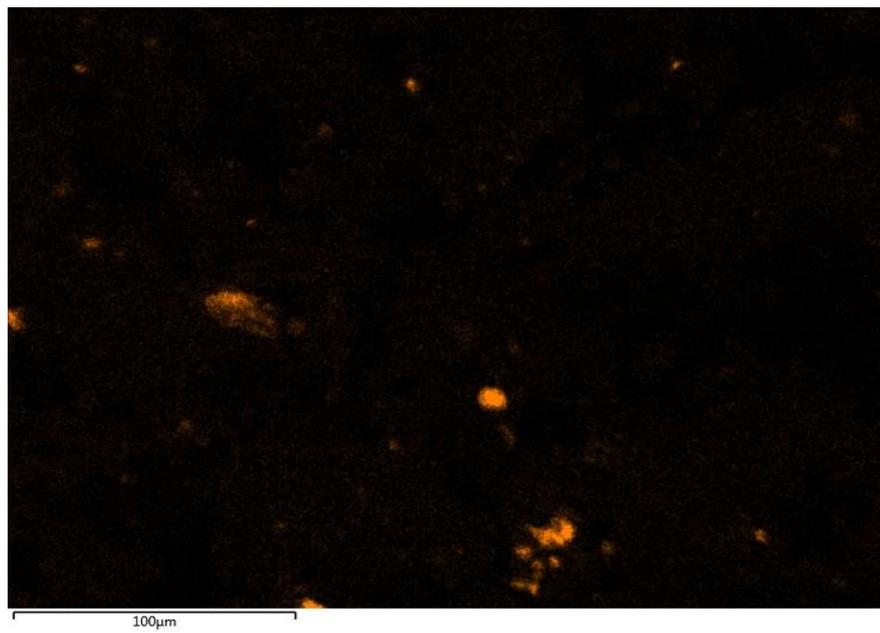
(a)



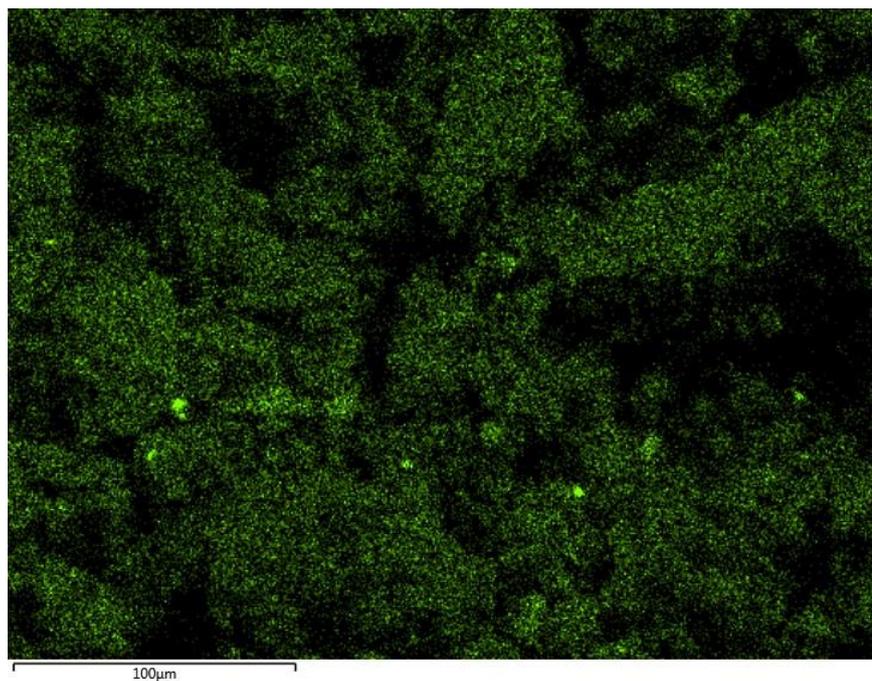
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 10 - Imagens da distribuição elementar na superfície da matriz de adsorção produzida:
(a) Ferro; (b) Oxigênio, (c) Carbono, (d) Cálcio, (e) Enxofre