



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM AMBIENTE E TECNOLOGIAS
SUSTENTÁVEIS

JULIA CATIANE ARENHART BRAUN

ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM
ÓXIDOS DE FERRO

CERRO LARGO

2018

JULIA CATIANE ARENHART BRAUN

**ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM
ÓXIDOS DE FERRO**

Dissertação de Mestrado, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.
Linha de pesquisa: Desenvolvimento de Processos e Tecnologias.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

Co-orientadora: Profa. Dra. Juliana Marques Schontag

CERRO LARGO

2018

BRAUN, Julia Catiane Arenhart Braun.

Adsorção de fósforo em carvão ativado impregnado com óxidos de ferro / Julia Catiane Arenhart Braun.-- 2018. 91 f. ; il.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel.

Co-orientadora: Prof. Dra. Juliana Marques Schöntag.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Mestrado em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis – PPGATS, Cerro Largo, RS, 2018.

1. Óxidos de ferro. 2. Impregnação do adsorvente. 3. Fósforo. 4. Modelo de equilíbrio com dois tipos de sítios ativos. 5. Difusão interna. I. WENZEL, Bruno München, orient. II. SCÖNTAG, Juliana Marques, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

JULIA CATIANE ARENHART BRAUN

**ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM
ÓXIDOS DE FERRO**

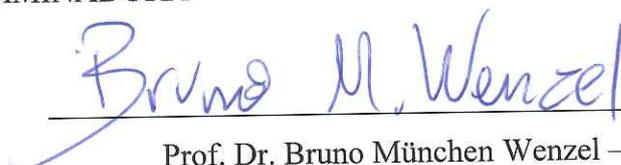
Dissertação de Mestrado, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.
Linha de pesquisa: Desenvolvimento de Processos e Tecnologias.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

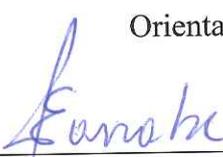
Co-orientadora: Profa. Dra. Juliana Marques Schöntag

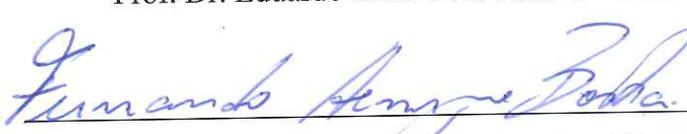
Esta Dissertação de Mestrado foi defendida e aprovada pela banca em 07 de agosto de 2018.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Bruno München Wenzel – UFFS

Orientador


Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe – UFSM


Prof. Dr. Fernando Henrique Borba – UFFS

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, meus pais René e Airte, pelo amor, amizade, apoio e incentivo em todas as etapas de minha vida. Aos meus irmãos Luana, Augusto e Roberta pelo carinho e amizade.

Ao professor orientador Bruno München Wenzel pela confiança, orientação, apoio e disponibilidade durante todas as etapas da pesquisa.

À professora co-orientadora Juliana Marques Schöntag, pela ajuda e disponibilidade.

Ao meu namorado Denilson, pelo apoio, amor, amizade, companheirismo e paciência.

Aos meus amigos e colegas de caminhada acadêmica, em especial Fernanda e Vera, pela amizade, apoio e incentivo mútuo durante os anos de graduação e mestrado.

Aos demais professores do PPGATS, pelo aprendizado.

Ao Prof. Dr. Marcelo Godinho e Dra. Daniele Perondi da Universidade de Caxias do Sul, e ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, pelas análises realizadas.

À CAPES, pela concessão da bolsa durante parte do mestrado.

Ao Programa de Pós Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis pela disponibilidade e auxílio.

RESUMO

A presença de nutrientes, como o fósforo (P), em corpos hídricos representa um problema para a qualidade da água, incluindo a eutrofização, que é considerado um sério impacto ambiental. Dentre as tecnologias de tratamento terciário de efluentes disponíveis para a remoção de fósforo solúvel, a adsorção tem sido investigada por apresentar-se como um processo relativamente simples, e que permite a reciclagem do nutriente. Métodos que aumentam a capacidade de adsorção do adsorvente para remoção de P, como a impregnação por óxidos de ferro, têm sido investigados. O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a adsorção de fósforo por carvão ativado comercial impregnado com óxidos de ferro (CAG-Fe). Para tanto, foi realizado um estudo preliminar que definiu o método de impregnação que resultou em maior capacidade de adsorção de fósforo. Ainda, foi definido que o adsorvente deve ser mantido em ambiente inerte após a preparação, para manter as características de desempenho. A caracterização física e química do CAG-Fe foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), análise termogravimétrica (TGA) e ponto de carga zero (pH_{ZPC}). Para descrição do equilíbrio da adsorção, foi desenvolvido um novo modelo de isoterma, que considera a existência de dois tipos de sítios ativos na superfície do adsorvente. Este modelo, na sua versão que considera apenas adsorção na monocamada, apresentou melhor ajuste dos dados experimentais de equilíbrio. Os resultados indicaram alta dependência da capacidade máxima de adsorção (q_m) com o pH da solução, apresentando melhor capacidade de adsorção em pH 3,0 ($q_m = 2,874 \text{ mg g}^{-1}$). A análise do ponto de carga zero indicou carga positiva do CAG-Fe em pH menor que 3,5, explicando a alta afinidade do fósforo com o adsorvente em soluções ácidas. O processo de adsorção se mostrou espontâneo e favorável nas temperaturas estudadas (25, 35 e 45°C). Os resultados termodinâmicos sugerem dois tipos de mecanismos de adsorção na superfície, sendo que para um dos tipos de sítios ativos a energia envolvida é compatível com quimissorção. O modelo cinético que descreveu melhor os dados experimentais foi o que considera a transferência de massa interna como etapa limitante da velocidade do processo. Temperatura e concentração inicial não apresentaram influência no coeficiente de difusão efetivo do modelo. Desta forma, neste estudo é apresentado o desenvolvimento e aplicação de material alternativo para adsorção de fósforo, contribuindo para o conhecimento do mecanismo envolvido no processo e apresentando nova formulação para o equilíbrio do sistema.

Palavras-chave: Óxidos magnéticos; impregnação do adsorvente; fósforo; modelo de equilíbrio com dois tipos de sítios ativos; difusão interna.

ABSTRACT

The presence of nutrients, such as phosphorus (P), in water bodies represents a global issue for water quality. Among all the pollution problems, the eutrophication has been considered a serious environmental problem. Tertiary treatment technologies are available for the control of soluble phosphorous, and adsorption has been investigated as a relatively simple process facilitating the recycling of the nutrient. The increase of the adsorption capacity has been investigated, as the impregnation of the adsorbent by iron oxides. The objective of this work was to evaluate the phosphorus adsorption by commercial granular active carbon impregnated with iron oxides (GAC-Fe). For this, a preliminary study was carried out to define the impregnation method that obtains the better capacity of adsorption of phosphorus. The adsorbent developed must be stock in an inert environment after the process. Physical and chemical characterization of GAC-Fe was performed including Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS), Thermogravimetric analysis (TGA) and zero point charge (pH_{ZPC}) analyzes. A new adsorption isotherm was development considering the presence of two activated sites in the adsorbent surface. This model was showed as be best isotherm model to describe the system equilibrium. The results indicated high dependence of the adsorption with pH solution, showing best adsorption capacity in pH 3.0 ($q_m = 2.874 \text{ mg g}^{-1}$). An analysis of the zero charge point of the adsorbent indicated a positive charge at pH less than 3.5, explaining the higher affinity to phosphate. The process was spontaneous and favorable at the temperatures studied (25, 35 and 45°C). The thermodynamic results suggest two types of adsorption mechanisms at the surface, related to chemisorption. The best kinetic model of adsorption considers the internal mass transfer as the rate-limiting step. The temperature and initial concentration not shows influence on effective diffusion coefficient. Hence, the study shows an alternatively material for phosphorus adsorption and contributes know the mechanism involved in the process and equilibrium of the system.

Keywords: Magnetic oxide; adsorbent impregnation; phosphorus; two active surface site equilibrium model; internal diffusion resistance.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. PROCESSOS DA ADSORÇÃO. FONTE: (TAN; HAMEED, 2017).....	21
FIGURA 2. MECANISMOS DE QUIMISSORÇÃO DE FÓSFORO. FONTE: ADAPTADO DE LI ET AL. (LI ET AL., 2016)	29
FIGURA 3. CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO UTILIZANDO DIFERENTES MÉTODOS DE IMPREGNAÇÃO: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELO DE CINÉTICA DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM AJUSTADO.....	41
FIGURA 4. DADOS EXPERIMENTAIS E MODELO DE CINÉTICA DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM AJUSTADO PARA ADSORÇÃO DE FÓSFORO UTILIZANDO DIFERENTES CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO: (A) ARMAZENAMENTO EM AMBIENTE NÃO INERTE PARA DIFERENTES TEMPOS DE REPOUSO; (B) ARMAZENAMENTO EM AMBIENTE INERTE PARA DIFERENTES TEMPOS DE REPOUSO.....	45
FIGURE 5. SEM OF GAC-FE. MAGNIFICATIONS: (A) X100, (B) X1000, (C) X2000, AND (D) X5000.....	64
FIGURE 6. SEM-EDS OF GAC-FE: (A) ELEMENTAL DISTRIBUTION MAP; (B) EDS SPECTRUM.....	65
FIGURE 7. TGA-DSC THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS: (A) WEIGHT LOSS; (B) HEAT FLOW.....	66
FIGURE 8. SUPERFICIAL CHARGE (SC) OF GAC-FE.....	67
FIGURE 9. MONOL2SS ISOTHERM MODEL PREDICTION VS. EXPERIMENTAL RESULTS ($R^2 = 0.9960$).....	70
FIGURE 10. PHOSPHORUS ADSORPTION ISOTHERMS (EXPERIMENTAL VS. MONOL2SS MODEL) FOR PHS OF 3.0, 5.5, AND 8.0, IN DIFFERENT TEMPERATURES: (A) 25°C; (B) 35°C; (C) 45°C.....	72
FIGURE 11. STANDARD STATE FREE GIBBS ENERGY OF ADSORPTION IN ACTIVE SITES S1 AND S2 AT DIFFERENT PHS.....	74
FIGURE 12. IMTC KINETIC MODEL OF PHOSPHORUS ADSORPTION AT PH 5.5, IN THE TEMPERATURE: 25°C, 35°C AND 45°C.....	76
FIGURE 13. IMTC KINETIC MODEL OF PHOSPHORUS ADSORPTION AT PH 5.5, IN THE INITIAL CONCENTRATIONS: 4 MG L ⁻¹ , 25 MG L ⁻¹ AND 50 MG L ⁻¹	77

FIGURE 14. SEM-EDS OF IRON IMPREGNATED AC SHOWING MAPS OF CHEMICAL ELEMENTS DISTRIBUTION: (A) CARBON; (B) IRON; (C) OXYGEN; (D) CHLORINE; (E) SILICON; (F) SULFUR..... 78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PADRÃO DE QUALIDADE PARA CORPOS D'ÁGUA DOCE.....	18
TABELA 2. CARACTERÍSTICAS DA ADSORÇÃO QUÍMICA E FÍSICA.....	22
TABELA 3. COMPARAÇÃO DE ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	31
TABELA 4. CORRIDAS EXPERIMENTAIS E PARÂMETROS DO MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.....	39
TABELA 5. TESTES DE HIPÓTESE DE FISHER PARA COMPARAÇÃO DA VARIÂNCIA ASSOCIADA À ALTERAÇÃO NO MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO COM A VARIÂNCIA EXPERIMENTAL.....	40
TABELA 6. ANÁLISES DE VARIÂNCIA PARA TESTES DA INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS ASSOCIADAS AO ARMAZENAMENTO DO CAG-FE (TEMPO E AMBIENTE INERTE).....	42
TABLE 7. AN EQUILIBRIUM RELATIONSHIP FOR ADSORPTION IN MULTILAYERS ABOVE TWO TYPES OF ACTIVE SURFACE SITES.....	49
TABLE 8. MATERIAL BALANCE FOR THE CONCENTRATION OF ADSORBATE IN THE DIFFERENT LAYERS AND ACTIVE SURFACE SITES.....	55
TABLE 9. SUMMARY OF ISOTHERM MODELS TESTED.....	59
TABLE 10. MORPHOLOGICAL PROPRIETIES OF GAC AND FEGAC OBTAINED BY N ₂ PHYSISORPTION.....	63
TABLE 11. DETERMINATION COEFFICIENTS R^2 FOR PREDICTION OF EXPERIMENTAL DATA (PH'S 3.0, 5.5, AND 8.0; TEMPERATURES 25, 35, AND 45°C) BY VARIOUS EQUILIBRIUM MODELS.....	68
TABLE 12. ANALYSIS OF VARIANCE FOR COMPARISON OF DIFFERENT EQUILIBRIUM MODELS.....	69
TABLE 13. PARAMETERS VALUES OF THE MONOLAYER TWO SURFACE SITES MODEL FOR ADSORPTION OF PHOSPHATE IN GAC-FE.....	70
TABLE 14. KINETICS PARAMETERS OF PHOSPHATE ADSORPTION AT PH 5.5 FOR DIFFERENT INITIAL CONCENTRATIONS AND TEMPERATURES.....	75

LISTA DE SÍMBOLOS

$A_i S_i$ = ligação adsorbato e sítio ativo

A = Fator pré-exponencial do modelo de Arrhenius

E_a = energia de ativação

a_K = constante do modelo de isoterma de Khan

b_K = constante do modelo de isoterma de Khan

b_L = constante de Langmuir que mede a energia da adsorção ($L\ mg^{-1}$)

C_A e C_B = concentrações de ácido e base, respectivamente ($mol\ L^{-1}$)

C_{ads} = concentração de adsorvente suspensão ($g\ L^{-1}$).

C_0 = concentração inicial de adsorbato ($mg\ L^{-1}$)

C_e = concentração de equilíbrio da solução ($mg\ L^{-1}$)

D_{ef} = coeficiente de difusão efetivo no adsorvente, modelo IMTC ($cm^2\ min^{-1}$)

f_{S1} = fração do soluto na primeira camada que é anexada ao sítio ativo 1

g_{1st} = quantidade adsorvida na monocamada

h = taxa de adsorção inicial, modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)

K = constante de equilíbrio termodinâmico definido

k_1 = constante cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

k_2 = constante cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)

K_F = indica a capacidade da adsorção, modelo de Freundlich

k_f = coeficiente volumétrico de transferência de massa, modelo cinético EMTC (min^{-1})

K_L = constante empírica de multicamada ($L\ mg^{-1}$)

K_S = constante empírica de monocamada ($L\ mg^{-1}$)

K_{S1} = constante empírica de monocamada no sítio ativo 1 ($L\ mg^{-1}$)

K_{S2} = constante empírica de monocamada no sítio ativo 2 ($L\ mg^{-1}$)

m = massa de adsorvente (g)

n_F = intensidade de adsorção, modelo de Freundlich

pH_{ZPC} = ponto de carga zero

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$)

q_m = capacidade máxima de adsorção do adsorvente ($mg\ g^{-1}$)

q = capacidade de adsorção alcançada no tempo t ($mg\ g^{-1}$)

R = constante dos gases ($8,314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)

R = raio (cm)

r = fração da superfície do adsorvente de sítio ativo 1

S_1 = sítio ativo tipo 1

S_2 = sítio ativo tipo 2

SC = carga residual do adsorvente (mol g^{-1})

T = temperatura (K)

t = tempo (min)

V = volume da solução (L)

ΔG° = variação da energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})

ΔH° = variação da entalpia (kJ mol^{-1})

ΔS° = variação da entropia ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

ρ_s = densidade do adsorvente (g cm^3)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
1.1.	OBJETIVOS	15
1.1.1.	Objetivo geral	15
1.1.2.	Objetivos específicos	15
1.2.	ESTRUTURA DO TRABALHO	15
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	FÓSFORO	17
2.2	EUTROFIZAÇÃO.....	18
2.3	PROCESSOS DE REMOÇÃO DE FÓSFORO	19
2.4	ADSORÇÃO	20
2.4.1	Fatores que influenciam na adsorção	22
2.4.2	Isotermas de adsorção	23
2.4.2.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	23
2.4.2.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	24
2.4.2.3	<i>Isoterma de BET</i>	24
2.4.2.4	<i>Isoterma de Khan</i>	24
2.4.3	Cinética de adsorção	25
2.4.3.1	<i>Cinética de Pseudo-Primeira Ordem</i>	25
2.4.3.2	<i>Cinética de Pseudo-Segunda Ordem</i>	25
2.4.4	Termodinâmica da adsorção	26
2.5	ADSORVENTES.....	26
2.5.1	Carvão ativado	27
2.5.2	Impregnação com hidróxidos de ferro	27
2.5.2.1	<i>Efeitos do pH e ponto de carga zero (PCZ)</i>	28
2.5.2.2	<i>Mecanismos de adsorção com óxidos metálicos</i>	28
2.6	RECICLO DE FÓSFORO	30
2.7	COMPARAÇÃO DE ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	30
3.	RESULTADOS – PARTE I: DETERMINAÇÃO DO MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR	34
3.1.	INTRODUÇÃO	34
3.2.	METODOLOGIA.....	34
3.2.1.	Preparação do carvão	34

3.2.2.	Determinação analítica de Fósforo.....	35
3.2.3.	Determinação analítica de Ferro	36
3.2.4.	Ensaio de adsorção de fósforo e cinética de adsorção.....	36
3.2.5.	Investigação de diferentes métodos de preparação do CAG-Fe.....	37
3.2.6.	Investigações relacionadas ao armazenamento do CAG-Fe.....	37
3.2.7.	Testes estatísticos	38
3.3.	RESULTADOS	38
3.3.1.	Experimentos e ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem	38
3.3.2.	Influência do método de preparação do CAG.....	39
3.3.3.	Influência do tempo e atmosfera do armazenamento do carvão.....	41
3.3.4.	Análise de ferro total em solução.....	45
3.4.	CONCLUSÃO	45
4.	RESULTADOS – PARTE II: PHOSPHORUS ADSORPTION IN FE-LOADED ACTIVATED CARBON: MONOLAYER TWO ACTIVE SURFACE SITES EQUILIBRIUM MODEL AND PHENOMENOLOGICAL KINETIC DESCRIPTION	
	46	
4.1.	ABSTRACT.....	46
4.2.	INTRODUCTION	46
4.3.	MATHEMATICAL MODELING.....	48
4.3.1.	Development of adsorption isotherm models considering two types of active surface sites	48
4.3.1.1.	<i>Monolayer adsorption in two types of active surface sites (MonoL2SS)</i>	52
4.3.1.2.	<i>Multilayer adsorption in two types of active surface sites (MultiL2SS)</i>	52
4.3.2.	Kinetic modeling	53
4.3.2.1.	<i>External mass transfer controlled process (EMTC)</i>	53
4.3.2.2.	<i>Internal mass transfer controlled process (IMTC)</i>	54
4.3.2.3.	<i>Multilayer and or monolayer active site adsorption controlled process (MMASC)</i> .	54
4.3.2.4.	<i>Pseudo-order kinetics</i>	56
4.4.	MATERIAL AND METHODS.....	57
4.4.1.	Impregnation of activated carbon	57
4.4.2.	Characterization of adsorbent	57
4.4.3.	Phosphate solutions and analytical procedure	58
4.4.4.	Adsorption experiments	58
4.4.5.	Adsorption isotherm models and thermodynamics	59

4.4.6.	Kinetics models and the influence of temperature in the kinetic constant.....	60
4.4.7.	Models adjustment and selection.....	61
4.5.	RESULTS AND DISCUSSION.....	62
4.5.1.	Adsorbent characterization	63
4.5.2.	Adsorption equilibrium: models adjust and selection.....	67
4.5.3.	MonoL2SS adsorption isotherm and thermodynamic	70
4.5.4.	Adsorption kinetics: model development and results.....	74
4.6.	CONCLUSIONS	77
4.7.	APPENDIX A: SEM-ED IMAGES OF DISTRIBUTION OF MAJOR ELEMENTS IN THE SORBENT SURFACE.....	78
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
	REFERÊNCIAS BIBLOGRÁFICAS	80

1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um nutriente essencial para a vida, é encontrado na maioria dos tecidos biológicos além de ser componente vital para o sustento da cadeia de produção de alimentos (ACELAS et al., 2015). O descarte de águas residuárias com altos teores desse nutriente em corpos hídricos representa um risco para o equilíbrio ecológico do meio e resulta em sérios problemas ambientais (KUNASCHK et al., 2015; XING et al., 2017). Nos ambientes aquáticos o P é responsável pela estabilização da matéria orgânica e pelo crescimento das plantas aquáticas (WU et al., 2017). No entanto, sua disposição inadequada e presença excessiva em ambiente natural causam diversos problemas ambientais, como a eutrofização (KIM et al., 2018).

A presença de fósforo em corpos hídricos pode ser resultado de processos naturais ou antropogênicos. Os processos naturais podem levar muitos anos para mudar drasticamente um ambiente aquático, porém com o desenvolvimento tecnológico as fontes antropogênicas são as que mais interferem na qualidade do ecossistema. A interferência humana pode ocorrer de forma pontual, pelo descarte de águas residuárias com altos teores de fósforo em corpos hídricos, ou de forma não pontual, quando ocorre o processo de lixiviação de terras agrícolas onde ocorreu a aplicação de fertilizantes (SERRANO et al., 2017).

Portanto, o controle e disposição adequada desse elemento são de extrema importância para a manutenção e qualidade da água. Inúmeros são os tratamentos que proporcionam a remoção de fósforo de águas residuais, como precipitação, troca iônica e remoção biológica (SU et al., 2015). Dentre os processos utilizados, a adsorção surge como um tratamento eficiente e de baixo custo para a resolução do problema, além de ser o método mais indicado quando as concentrações do nutriente presente na água são baixas (LIU et al., 2011).

A eficiência no processo de adsorção de fósforo é diretamente ligada às características do adsorvente, como área superficial, volume de poros e grupos funcionais na superfície do adsorvente (KRISHNA VENI et al., 2017). O carvão ativado (CA) é um dos adsorventes mais utilizados devido ao baixo custo e grande área superficial. Sua forma granular (CAG) permite uma separação mais fácil do adsorvente com o elemento adsorvido quando se objetiva uma posterior dessorção (HAN et al., 2015). A utilização do CAG como adsorvente é eficiente, mas para determinados elementos, como o P, a adsorção sofre efeito negativo devido a presença de ânions concorrentes (ACELAS et al., 2015). Portanto, é necessário o desenvolvimento de técnicas para aprimorar esse processo (HAN et al., 2015).

A metodologia de impregnação do adsorvente com hidróxidos de ferro se mostra uma alternativa eficiente para promover a adsorção de fósforo, pois materiais magnéticos possuem alta seletividade em relação a esse elemento (CHEN; CHEN; LV, 2011; HAN et al., 2015). A técnica permite também realizar o posterior reciclo do nutriente (KUNASCHK et al., 2015), tendo em vista que se trata de um recurso não renovável (ASHLEY; CORDELL; MAVINIC, 2011; CORDELL; DRANGERT; WHITE, 2009).

O presente trabalho apresenta uma nova metodologia de impregnação de ferro, aprimorada a partir do estudo de Han et al. (HAN et al., 2015), com a determinação das melhores condições de armazenamento do carvão impregnado (CAG-Fe). É apresentado um novo modelo de isoterma considerando a existência de dois sítios ativos na camada do adsorvente e determinado o modelo cinético que melhor descreve os dados experimentais.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Avaliar a adsorção de fósforo por carvão ativado comercial impregnado com óxidos de ferro.

1.1.2. Objetivos específicos

- Determinar o melhor procedimento de impregnação de Fe em CAG;
- Avaliar a influência do tempo e armazenamento do CAG-Fe após a fabricação;
- Realizar a caracterização do adsorvente;
- Desenvolver um novo modelo de isoterma considerando a existência de dois sítios ativos na monocamada da superfície do adsorvente;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo;
- Avaliar a influência do pH e temperatura no processo;
- Determinar o modelo cinético que melhor descreve os dados experimentais.

1.2. ESTRUTURA DO TRABALHO

A fim de alcançar os objetivos propostos, o trabalho foi estruturado da seguinte forma:

(i) Capítulo 2: apresenta uma revisão bibliográfica para contextualizar a pesquisa desenvolvida;

(ii) Capítulo 3: apresenta a primeira parte dos resultados da pesquisa, os testes preliminares que serviram de base na escolha do método de impregnação do CAG comercial e seu armazenamento. Nessa parte são apresentadas as metodologias de impregnação do carvão por óxidos de ferro e as variáveis que influenciam na capacidade de adsorção. São apresentados também os resultados, onde é determinada a metodologia que apresentou melhor eficiência de adsorção de fósforo, bem como as condições de armazenamento do CAG-Fe.

(iii) Capítulo 4: é apresentada a segunda parte dos resultados, que consiste no artigo a ser submetido para publicação, intitulado “Phosphorus adsorption in Fe-loaded activated carbon: development and application of new isotherm and kinetic models”. Este estudo de adsorção utilizou o adsorvente desenvolvido na primeira parte dos resultados. São apresentados os resultados de caracterização do adsorvente, o novo modelo de isoterma desenvolvido e os resultados dos testes cinéticos;

(iii) Capítulo 5: apresenta as considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FÓSFORO

O fósforo (P) é um composto base para a vida. Seres humanos adultos contêm aproximadamente 0,7 kg de fósforo em seu corpo, principalmente em ossos e dentes. O trifosfato de adenosina (ATP) é o principal transportador de energia química nas células e os fosfolipídios são encontrados nas membranas celulares e nas lipoproteínas do sangue. As plantas, que obtêm o fósforo a partir do solo, necessitam deste composto para o seu crescimento celular e para produção de frutos e sementes, sendo de grande importância para a agricultura (ASHLEY; CORDELL; MAVINIC, 2011).

Do ponto de vista da produção de fertilizantes, o principal método de obtenção de fósforo é através de sua extração de rochas fosfáticas. Após sua retirada, ele é frequentemente combinado em fertilizantes minerais, como ácido fosfórico, com nitrogênio e potássio para aplicação agrícola. Estudos apontam que devido a esse alto índice de exploração de rochas fosfatadas nos últimos anos, esse elemento pode não estar mais disponível até o final do século XXI, pois trata-se de um recurso finito (CORDELL; DRANGERT; WHITE, 2009). Uma alternativa para reverter esse quadro seria a reutilização do fósforo perdido no sistema utilizando-se de técnicas de reciclagem do nutriente (ASHLEY; CORDELL; MAVINIC, 2011; CORDELL; DRANGERT; WHITE, 2009; KOPPELAAR; WEIKARD, 2013).

Com o uso deste composto na agricultura e em demais ramos da indústria, eventualmente ocorre o seu descarte no meio, e se não houver o tratamento adequado, o mesmo pode acabar chegando a corpos hídricos, provocando alterações na sua estrutura natural. A presença de fósforo na água pode se apresentar na forma orgânica, combinado à matéria orgânica, ou inorgânica, na forma de ortofosfato e polifosfato. Em esgotos domésticos, a forma inorgânica de fosfatos é proveniente de detergentes e outros produtos químicos domésticos. Os ortofosfatos são moléculas mais simples e são diretamente disponíveis para o metabolismo biológico, sem a necessidade de transformação. Estes podem estar presentes na água em diferentes formas, como por exemplo, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- e H_3PO_4 , dependendo das faixas de pH. Em esgotos domésticos típicos o fósforo se apresenta, predominantemente, na forma HPO_4^{2-} . Os polifosfatos são moléculas mais complexas, com dois ou mais átomos de fósforo e pode ser convertido em ortofosfato através de hidrólise (VON SPERLING, 2005).

Porém, mesmo sendo um elemento essencial para o desenvolvimento e crescimento de diversas espécies, altas taxas do nutriente podem provocar diversos problemas ambientais, como a eutrofização (KRISHNA VENI et al., 2017).

A Resolução CONAMA 357 (2005) dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Na Tabela 1 estão apresentadas as concentrações máximas de descarte em corpo hídrico de água doce.

Tabela 1. Padrão de qualidade para corpos d'água doce.

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	0,100	0,100	0,150	-

* Ambiente intermediário: tempo de residência de 2 a 40 dias.

Fonte: adaptado de CONAMA 357/2005

2.2 EUTROFIZAÇÃO

O processo de eutrofização de um ambiente aquático acontece através da alta disponibilidade de nutrientes no meio, como nitrogênio e fósforo, favorecendo o crescimento excessivo de algas e biomassa fitoplântica (QIN et al., 2013; WU et al., 2017). Esse grande surgimento de vegetais em corpos hídricos altera a transparência da água e a quantidade de oxigênio dissolvido presente, deteriorando sua qualidade e o equilíbrio ecológico deste ecossistema (YAN et al., 2016).

A eutrofização pode ocorrer de forma natural, devido à remineralização do substrato, afloramento e aumento dos fluxos de rios. Esta ocorre sem a intervenção humana e é um processo que pode levar vários anos (BUŽANČIĆ et al., 2016). Ainda, a intervenção humana pode acelerar drasticamente este processo.

As descargas de nutrientes podem ocorrer através de fontes pontuais e não pontuais. As descargas pontuais ocorrem com o descarte de efluentes urbanos, rurais, e de processos produtivos. As fontes não pontuais ocorrem quando há processo de lixiviação de solos

agrícolas onde ocorreu o uso de fertilizantes para melhorar a eficiência do plantio (SERRANO et al., 2017).

São inúmeros os problemas gerados pela eutrofização, como estéticos e recreacionais, maus odores, mortandade de peixes e presença de insetos. Pode ocorrer também uma situação de condições anaeróbicas no fundo do corpo d'água ou como um todo, esse processo acontece pelo aumento de bactérias heterotróficas, que se alimentam da matéria orgânica, das algas e de outros microrganismos mortos, consumindo o oxigênio dissolvido do meio (VON SPERLING, 2007).

Devido a todos esses problemas, o tratamento dessas águas se torna um desafio, aumentando a dificuldade e os custos do tratamento, necessitando haver a remoção da própria alga, da cor, sabor e odor na água, além de consumir maior quantidade de produtos químicos no tratamento (VON SPERLING, 2007).

2.3 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE FÓSFORO

Muitas técnicas são utilizadas para a remoção de fósforo de águas residuais, as mais comumente aplicadas são métodos biológicos e físico-químicos (CHOI et al., 2016).

Nos processos biológicos, o fósforo é assimilado por células bacterianas como nutriente para armazenamento de energia, atividade celular, síntese de material celular e crescimento celular (MARQUES et al., 2018). A remoção biológica de fósforo envolve a sua incorporação na biomassa celular e a posterior remoção do sistema (HENRIQUE et al., 2010). O processo de remoção biológica pode ocorrer em sistemas de lagoas de estabilização, sendo elas facultativas e/ou anaeróbicas e/ou aeradas; reatores anaeróbicos, podendo ser tanque séptico ou UASB; sistemas de lodos ativados e; reatores aeróbicos com biofilmes (VON SPERLING, 2007).

Porém, mesmo sendo um sistema eficiente para a remoção de fósforo, este é um processo difícil de ser controlado, necessitando condições específicas de pH e temperatura, além de gerar subprodutos que devem ter uma destinação adequada, como o lodo. Também a redução para concentrações menores de 2 mg L^{-1} é difícil de ser alcançada por esse sistema, necessitando um outro tratamento para a redução significativa do nutriente (GERARDI, 2010).

Em processos físicos químicos, como a precipitação, adiciona-se uma solução de compostos químicos que irão remover o poluente através de reação química, formando um precipitado removido por sedimentação. O processo de precipitação é frequentemente usado

para a remoção de ortofosfatos e os íons mais utilizados são cálcio (Ca^{2+}), alumínio (Al^{3+}) e ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}). Estes compostos reagem com o fósforo, promovendo a coagulação/floculação das partículas para e posterior decantação. A desvantagem da técnica é a ocorrência de uma maior geração de lodo que também deve ser manuseado (GERARDI, 2010; ZHANG; LIN; HU, 2018).

A precipitação estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) é uma técnica muito empregada na recuperação de fósforo de águas residuárias (KIM et al., 2018) e pode ser realizada através da adição de reagentes químicos (CASTRO et al., 2015). Porém, ainda sendo uma técnica eficiente para a remoção e recuperação de fósforo de águas residuárias, são relatadas desvantagens, como a necessidade de controle de pH para a formação do sólido, difícil controle das quantidades molares, além da possível ocorrência de reações químicas paralelas (CASTRO, 2014).

Outro proeminente método de tratamento de águas residuárias contaminados com fósforo é a adsorção, que apresenta fácil operação, baixo custo, além de apresentar uma vasta opção de adsorventes a serem usados no processo (XING et al., 2017). As principais dificuldades, entretanto, estão relacionadas com a obtenção de adsorventes com elevada capacidade, utilização de material que proporcione uma fácil separação no processo e que seja capaz de aplicação em efluentes com composição heterogênea.

2.4 ADSORÇÃO

Nas últimas décadas, processo de adsorção vem sendo foco de vários estudos para remoção de inúmeros poluentes, como metais pesados (FAN et al., 2018), medicamentos (LI et al., 2018), pesticidas (DERYLO-MARCZEWSKA et al., 2017), herbicidas (VINHAL et al., 2017), compostos BTEX (KONGGIDINATA et al., 2017) e também na remoção de nutrientes, como o fósforo (CHOI et al., 2016; XING et al., 2017).

A adsorção consiste num fenômeno físico-químico onde uma substância que está em uma solução aquosa (adsorbato) é transferida para uma interface sólida (adsorvente). Ocorre no processo, a transferência de massa do adsorbato que está solução para a superfície do adsorvente (METCALF; EDDY, 2003).

O processo de adsorção pode ser descrito como ocorrendo em três etapas, de acordo com a Figura 1, e descrito abaixo:

- Transporte por difusão do filme: envolve o movimento do material a ser adsorvido do seio da fase líquida para o adsorvente, através da camada limite (filme) que se forma em torno da partícula até a entrada dos poros do adsorvente;
- Transporte por difusão interna (nos poros): envolve o transporte do material a ser adsorvido através dos poros do adsorvente até a superfície do adsorvente;
- Adsorção nos sítios ativos: envolve a fixação do material a ser adsorvido nos sítios de adsorção presentes no adsorvente. A adsorção pode ocorrer na superfície externa e nos poros do adsorvente. Os tipos de poros podem ser divididos pelo tamanho, seguindo as normas da IUPAC, como: microporos ($< 20 \text{ \AA}$), mesoporos ($20\text{-}500 \text{ \AA}$) e macroporos ($> 500 \text{ \AA}$).

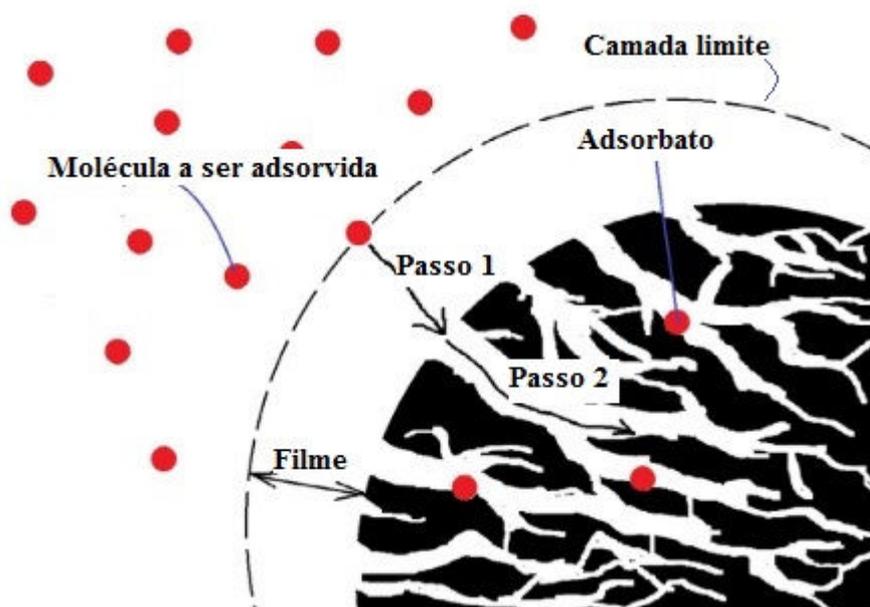


Figura 1. Processos da adsorção. Fonte: (TAN; HAMEED, 2017).

A transferência de uma substância de uma solução para o adsorvente tem como força motriz a diferença de concentração entre o fluido e a superfície do adsorvente, e sendo assim, a área de superfície do adsorvente é determinante para a eficiência da adsorção, quanto maior a superfície, maior será a acumulação do elemento no adsorvente. Em geral são utilizados adsorventes sólidos com alta porosidade (BORBA, 2006).

No processo de adsorção a ligação entre adsorvente e adsorbato pode ocorrer tanto de natureza física como química. As principais diferenças deste processo são apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2. Características da adsorção química e física.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Baixo calor de adsorção (< 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização).	Alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização)
Formação de monocamada ou multicamada. Não há dissociação das espécies adsorvidas. Ocorrem baixas temperaturas.	Somente formação de monocamada. Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas. Ocorrência em uma larga escala de temperatura.
Rápida, reversível e sem envolver energia de ativação. Não há transferência de elétron embora possa haver polarização do adsorbato.	Pode ser lenta e irreversível, e envolve energia para ativação. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorbato e o adsorvente.

Fonte: Ruthven (1984), adaptado de (BORBA, 2006).

As vantagens do processo, além de sua eficiência na remoção de inúmeros poluentes, é o baixo custo, uma vez que os adsorventes podem ser provindos de inúmeros materiais que muitas vezes são considerados resíduos. Também destaca-se sua fácil operação e a não geração de uma poluição secundária, como na precipitação química, por exemplo (XING et al., 2017). Nesse processo também é possível a realização da dessorção do adsorbato, podendo promover seu reciclo (WANG et al., 2015).

O reciclo de nutrientes como o fósforo é de extrema importância para a manutenção desse elemento não renovável e finito (ASHLEY; CORDELL; MAVINIC, 2011), técnicas como a adsorção, podem mostrar-se eficientes tanto na remoção de P, quanto na possibilidade de reinserção do nutriente no sistema.

A quantidade adsorvida por unidade de massa pode ser calculada a partir da Eq. (1) (METCALF; EDDY, 2003). Onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); V o volume da solução (L); C_0 a concentração inicial de adsorbato (mg L^{-1}); C_e , concentração de equilíbrio do adsorbato (mg L^{-1});

m = massa de adsorvente (g) empregada no teste.

$$q_e = \frac{V (C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

2.4.1 Fatores que influenciam na adsorção

A eficiência do processo de adsorção depende de vários fatores, internos e externos. Dentre eles podem ser citadas (LUZ, 2009):

- Área superficial do adsorvente: preferencialmente deve ser grande para melhorar a capacidade de adsorção. O volume de poros aumenta a disponibilidade de área de sítios ativos no interior do adsorvente;
- Temperatura da solução;
- pH: pode interferir na adsorção, principalmente química, uma vez que a adsorção ocorre devido às forças intermoleculares das moléculas;
- Solutos presentes na solução: podem auxiliar ou interferir na adsorção, se há forte interação entre o soluto presente e o adsorvente, o processo de adsorção do adsorbato será prejudicada. Porém se há uma fraca interação entre soluto e adsorvente, um aumento na força iônica poderá favorecer a adsorção;
- Natureza do adsorvente e adsorbato: solubilidade e polaridade dos compostos;
- Velocidade de agitação: a dispersão homogênea das partículas auxilia na adsorção pois diminuem a espessura da camada limite e aumentam a taxa de transferência de massa.

2.4.2 Isotermas de adsorção

Quando adsorvente e adsorbato ficam em contato por um tempo suficiente, o equilíbrio termodinâmico entre eles é atingido. No estudo do equilíbrio da adsorção, são utilizadas as isotermas de adsorção, que consiste em dados de equilíbrio, em várias composições do sistema, em uma mesma temperatura. Elas são importantes na explicação de como o adsorvente interage com o adsorbato durante o mecanismo de adsorção além de apontar a máxima capacidade de adsorção do processo (LI et al., 2016).

2.4.2.1 Isoterma de Langmuir

A obtenção do modelo de equilíbrio de Langmuir pressupõe que a adsorção ocorre na monocamada da superfície do adsorvente, ou seja, cada sítio ativo adsorve uma molécula de adsorbato, a energia de cada sítio de adsorção é igual, e não ocorre interação entre os íons adsorvidos (LANGMUIR, 1918). A Eq. (2) apresenta a isoterma de Langmuir, onde: q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); q_m , a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}); b_L , constante de Langmuir que mede a energia da adsorção (L mg^{-1}); C_e , concentração de equilíbrio da solução (mg L^{-1}).

$$q_e = \frac{q_m b_L C_e}{(1 + b_L C_e)} \quad (2)$$

2.4.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é uma das primeiras equações empíricas baseada na superfície heterogênea e no calor de adsorção. A expressão abrange a heterogeneidade da superfície e a distribuição exponencial de sítios ativos e sua energia. É considerado no modelo que os sítios com ligação mais forte são ocupados primeiro e que a força de ligação diminui com o aumento do grau de ocupação do sítio (REED; MATSUMOTO, 1993). Matematicamente pode ser representada pela Eq. (3). Onde: K_F indica a capacidade da adsorção; e n_F a intensidade de adsorção.

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

Valores de $1/n_F$ menores do que 1 mostram que a adsorção é favorável. Valores entre 0 e 1 estão relacionados à heterogeneidade da superfície e valores maiores de n caracterizam uma adsorção favorável e superfície mais heterogênea (ANANDKUMAR; MANDAL, 2009).

2.4.2.3 Isoterma de BET

O modelo de isoterma de BET considera que a adsorção ocorre em multicamadas na superfície do adsorvente e que esta é dividida em locais distribuídos aleatoriamente. Esses sítios ativos podem estar vazios ou abrangidos por diferentes camadas de moléculas adsorvidas (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). O modelo de BET é apresentado na Eq. (4). Onde: K_S é a constante de equilíbrio da monocamada ($L \text{ mg}^{-1}$); eK_L , a constante de equilíbrio da multicamada ($L \text{ mg}^{-1}$).

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

2.4.2.4 Isoterma de Khan

A isoterma de Khan (Eq. (5)) é um modelo generalizado sugerido para as soluções puras. A equação pode ser representada por (FOO; HAMEED, 2010). Onde: b_K e a_K são as constantes do modelo.

$$q_e = \frac{q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}} \quad (5)$$

2.4.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a relação entre o tempo de contato e a adsorção do contaminante na solução aquosa e pode ser descrita por diversos modelos, sendo os mais utilizados os de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem (TAN; HAMEED, 2017).

2.4.3.1 Cinética de Pseudo-Primeira Ordem

A equação de Pseudo-Primeira Ordem é expressa pela equação diferencial da Eq. (6) (AL-OTHMAN; ALI; NAUSHAD, 2012; DURANOĞLU; TROCHIMCZUK; BEKER, 2012; TAN; HAMEED, 2017). Onde: k_1 é a constante cinética de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem (min^{-1}); q , a capacidade de adsorção ao longo do tempo (mg g^{-1}); t , tempo (min).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (6)$$

2.4.3.2 Cinética de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem pode ser expresso pela Eq. (7) (AL-OTHMAN; ALI; NAUSHAD, 2012; DURANOĞLU; TROCHIMCZUK; BEKER, 2012; TAN; HAMEED, 2017), onde k_2 é a constante cinética de adsorção de Pseudo-Segunda Ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (7)$$

O modelo de Pseudo-Segunda Ordem é o modelo que mais frequentemente descreve a cinética de adsorção em sistemas aquosos, indicando sua superioridade em relação aos demais modelos cinéticos (TAN; HAMEED, 2017).

2.4.4 Termodinâmica da adsorção

O processo de adsorção pode ser caracterizado, além dos parâmetros obtidos com a cinética e equilíbrio, pela determinação de seus parâmetros termodinâmicos. Estes são a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), que se refere à espontaneidade do processo; variação da entalpia (ΔH°), que indica se o processo é endotérmico ou exotérmico e; variação da entropia (ΔS°), que está relacionada à ordem do sistema após a adsorção (ANTUNES, 2011).

Os parâmetros como a variação da entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) são calculados a partir do gráfico de $\ln K$ por $1/T$, conforme a Eq. (8) (AL-OTHMAN; ALI; NAUSHAD, 2012; DURANOĞLU; TROCHIMCZUK; BEKER, 2012). Onde: K = constante de equilíbrio termodinâmico definido; R , a constante da lei dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T , temperatura (K).

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (8)$$

A variação da energia livre de Gibbs pode ser calculada pela seguinte Eq. (9).

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

2.5 ADSORVENTES

As características do adsorvente são essenciais na efetiva remoção de poluentes de soluções aquosas. O fator mais importante é a área superficial, pois quanto maior, um maior número de sítios ativos estarão disponíveis, refletindo em maiores capacidades de adsorção. Também, o adsorvente deve ter alta porosidade, pois o tamanho dos poros é importante para permitir o acesso das moléculas do adsorbato no interior do adsorvente onde há sítios ativos disponíveis. Outro fator de extrema importância para a eficiente remoção de determinados elementos são os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (KALINKE et al., 2017; KRISHNA VENI et al., 2017).

Os adsorventes podem ser classificados em higroscópicos (superfície polar), que possuem afinidade com substâncias polares como a água, e hidrofóbicos (superfície apolar), que não possuem afinidade com a água (LUZ, 2009).

Os materiais adsorventes podem ser oriundos de diversas fontes. Os materiais naturais, como quitosana, zeólitas e argila, têm a característica de serem efetivos para a adsorção, ter disponibilidade local e baixo custo. Resíduos industriais, como cinzas, carvão e óxidos, também podem ser utilizados como adsorvente, apresentando alta capacidade e baixo custo (BABEL; KURNIAWAN, 2003). Outros materiais adsorventes muito estudados são os bissorventes, como casca de frutas e cereais, palha de milho e bagaço de cana, estes apresentam baixo custo, eficiência e, como são considerados resíduos, sua utilização como material adsorvente é uma boa alternativa para sua gestão (AL-OTHMAN; ALI; NAUSHAD, 2012).

2.5.1 Carvão ativado

A utilização de carvão ativado como adsorvente tem sido estudada ao longo de muitos anos e é muito eficaz na remoção de inúmeros compostos de soluções aquosas. O carvão ativado pode também ser oriundo de diversos materiais, como casca de coco, bagaço de cana, casca de amendoim, e inúmeros resíduos naturais. Também pode ser produzido a partir de outros materiais alternativos como madeira e pneu (AL-OTHMAN; ALI; NAUSHAD, 2012).

O carvão ativado apresenta alta área superficial e alta porosidade tornando-se um dos adsorventes mais utilizados. Ele pode ser encontrado em forma granular ou em pó. O carvão ativado em pó apresenta melhor capacidade cinética de sorção que o carvão ativado granular (CAG), mas a separação de adsorvente e adsorbato não é fácil, tornando o CAG a melhor alternativa onde objetiva-se adsorção eficiente e um posterior reciclo do adsorbato (HAN et al., 2015).

2.5.2 Impregnação com hidróxidos de ferro

A utilização do carvão ativado como adsorvente é eficiente, mas para determinados elementos, como o fósforo, a adsorção sofre efeito negativo devido a presença de ânions concorrentes (ACELAS et al., 2015). Portanto, é necessário o desenvolvimento de técnicas que melhoram a eficiência de adsorção de fósforo como a impregnação do adsorvente com hidróxidos de ferro, que possui alta seletividade em relação ao fósforo (HAN et al., 2015).

O processo de impregnação de adsorventes por óxidos de ferro além de ser efetivo na remoção de fósforo, também vem sendo estudado para remoção de outros compostos como arsênio (HE et al., 2018), nitrobenzeno e nitrato (MINES et al., 2018), manganês (ÇIFÇI; MERİÇ, 2017) e mercúrio (TROBAJO et al., 2018).

Na literatura também são reportados estudos de remoção de fósforo através de processo de impregnação por óxidos de zircônio (SU et al., 2013), hidróxidos de lantânio (KONG et al., 2018) e hidróxidos de alumínio (GYPSER et al., 2017).

2.5.2.1 Efeitos do pH e ponto de carga zero (PCZ)

O pH da solução de fosfato é fator determinante em todo o processo de adsorção pois apresenta influência na carga da superfície do adsorvente, na estabilidade de grupos funcionais nos sítios ativos do adsorvente e na solução química de fosfato. Todos esses fatores influenciam diretamente na capacidade de adsorção do adsorvente (LI et al., 2016).

O fosfato pode estar em solução aquosa como H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} , com $\text{pK}_1 = 2,15$, $\text{pK}_2 = 7,20$ e $\text{pK}_3 = 12,33$, respectivamente.

O PCZ funciona como indicativo da capacidade de adsorção e os tipos de centro ativos na superfície do adsorvente. Em uma faixa de pH de 2 a 12, quando o $\text{pH}_{\text{solução}} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a adsorção do fosfato pode ser afetada pela repulsão eletrostática e aumento da competição de íons de OH pelos sítios ativos, desfavorecendo a adsorção. Quando o $\text{pH}_{\text{solução}} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do adsorvente está carregada positivamente, favorecendo a adsorção. Por isso, geralmente a capacidade de adsorção tende a diminuir com o aumento do pH (LI et al., 2016).

2.5.2.2 Mecanismos de adsorção com óxidos metálicos

A interação entre adsorvente e adsorbato é fator importante para a otimização do processo e aumento da capacidade de adsorção, além de auxiliar no processo de dessorção. O mecanismo de quimissorção é normalmente o mais prevalente e depende do pH da solução. Nesse mecanismo podem ocorrer troca iônica ou atração eletrostática (LI et al., 2016). Ainda, quando há alta dependência de pH a adsorção pode ocorrer por complexação na superfície (YU et al., 2008).

As forças eletrostáticas entre um adsorvente carregado positivamente facilita a adsorção do fosfato em solução, que possui carga negativa, aumentando a atração entre ambos (SU et al., 2015), conforme apresentado na Figura 2.

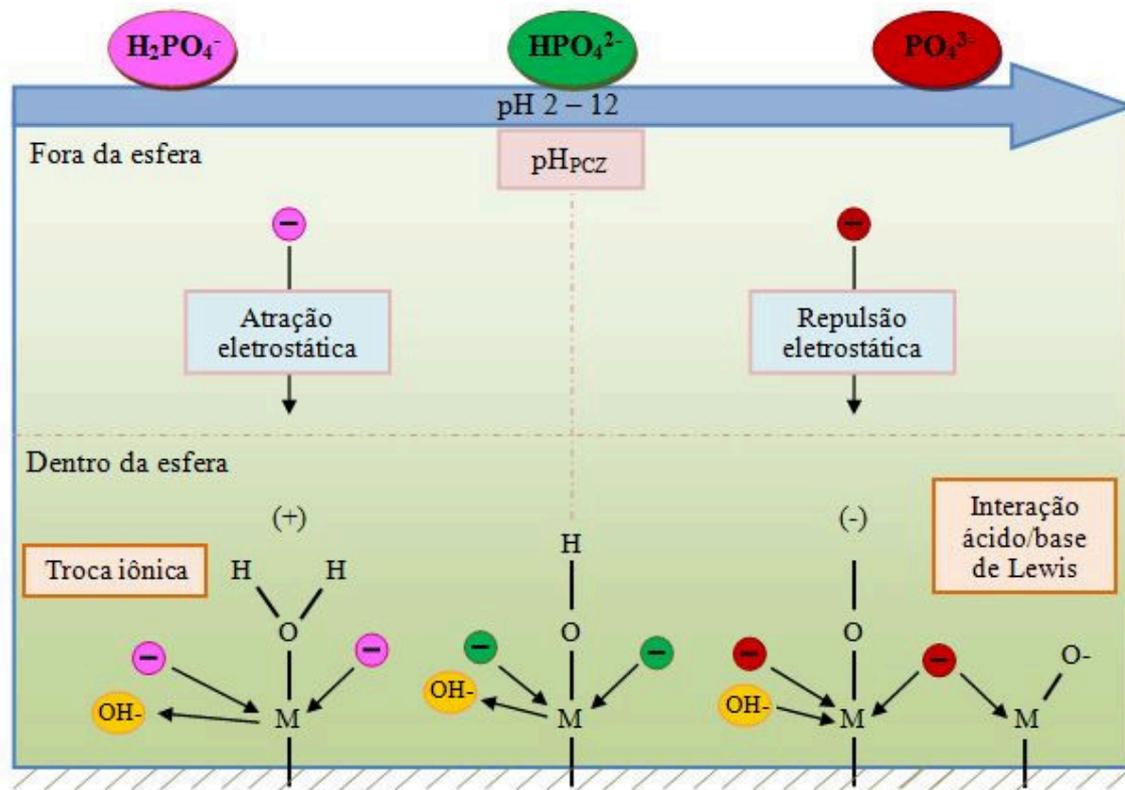


Figura 2. Mecanismos de quimissorção de fósforo. Fonte: adaptado de Li et al. (LI et al., 2016)

Conforme a Figura 2 observa-se que quando $\text{pH}_{\text{solução}} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a superfície do adsorvente fica com carga negativa, formando grupos hidroxila desprotonados, e ocorre a repulsão entre adsorvente e fosfato. Os íons hidroxila também entram em competição com o fosfato para ocupar os sítios de adsorção. Quando $\text{pH}_{\text{solução}} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, o aumento de íons H^+ reage com grupos hidroxila na superfície do adsorvente formando grupos hidroxila protonados e a atração eletrostática entre um grupo hidroxila protonado (carga positiva) e o fosfato favorecerá a adsorção (LI et al., 2016; SU et al., 2015).

Outro mecanismo de adsorção que pode ocorrer com este tipo de adsorvente é a troca iônica através da permuta entre o fosfato e OH, presente em óxidos metálicos. Pode ocorrer a complexação, onde ânions de fosfato criam ligações covalentes com cátions metálicos na superfície do adsorvente. Este método possibilita a recuperação do fósforo, pois geralmente é um processo reversível (KUZAWA et al., 2006; LIU et al., 2011). O processo de troca iônica ocorre quando $\text{pH}_{\text{solução}} \leq \text{pH}_{\text{PCZ}}$ (Figura 2).

O mecanismo de interação ácido/base de Lewis depende do pH da solução. Em pH ácido, os sítios ativos do adsorvente são protonados (há excesso de íons de hidrogênio na solução) e tornam-se um ácido de Lewis, atuando como receptores de elétrons. Assim, os

ânions de fosfato tornam-se um base de Lewis, doando elétrons e fazendo a ligação entre adsorvente e adsorbato. Em pH básico, os sítios ativos do adsorvente são desprotonados e ficam com carga negativa (base de Lewis), os ânions de fosfato atuam como receptores de elétrons e tornam-se agora um ácido de Lewis (Figura 2) (ACELAS et al., 2015; SENGUPTA; PANDIT, 2011).

Pode-se observar ainda na Figura 2 que os mecanismos de adsorção são altamente dependentes do pH da solução, em geral quando $\text{pH}_{\text{solução}} \leq \text{pH}_{\text{PCZ}}$ ocorre troca iônica do grupo hidróxido superficial com fosfato ou então as forças eletrostáticas atuam na atração entre adsorvente (carga positiva) e adsorbato (carga negativa). Quando $\text{pH}_{\text{solução}} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ não ocorre atração de adsorvente e fósforo, podendo governar essa fase os mecanismos de interação ácido/base de Lewis (KUNASCHK et al., 2015; LI et al., 2016).

2.6 RECICLO DE FÓSFORO

Alguns métodos possibilitam a dessorção de fósforo de uma matriz adsorvente. A utilização de alguns sais possibilita a dessorção de fosfato de adsorventes com força de adsorção fraca. Ácidos e bases também são utilizados para a remoção de fosfato de óxidos metálicos pela diferença de pH pois nesses pHs ocorre uma diminuição na adsorção. Em alguns estudos o fosfato foi dessorvido utilizando 2,5% NaCl e 2,0% NaOH. Porém, no caso de NaCl, a presença de altas concentrações de Cl^- pode causar dificuldades na reutilização do P recuperado (LI et al., 2016).

Em um estudo utilizando como adsorvente trocador aniônico polimérico impregnado com óxidos de ferro, foi utilizada na dessorção do P soluções de NaCl e NaOH. Os resultados apontaram a recuperação de cerca de 90% do fósforo adsorvido, podendo ser comparado a fertilizantes de alta pureza (SENGUPTA; PANDIT, 2011).

2.7 COMPARAÇÃO DE ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Na Tabela 3 estão listados alguns trabalhos com ensaios de adsorção utilizando adsorventes de diferentes naturezas, inclusive com impregnação de hidróxidos de Ferro, para remoção de alguns poluentes de solução aquosa, principalmente fósforo. Também está listada a aproximada capacidade máxima obtida.

Tabela 3. Comparação de estudos de adsorção.

Poluente/adsorbato	Adsorvente	Capacidade máxima aproximada	Referência
Fósforo	Magnetita sintetizada com óxidos de ferro	14,5 mg g ⁻¹	(CHOI et al., 2016)
Fosfato	Nanopartículas de óxido de ferro magnético	6 mg g ⁻¹	(YOON et al., 2014)
Fosfato	Minério de siderita ativado	2,5 mg g ⁻¹	(XING et al., 2017)
Fósforo	Alumina ativada	8,4 mg g ⁻¹	(URANO; TACHIKAWA, 1991)
Fosfato	Zeólita clinoptilolite natural tratado com Ca(OH) ₂	10 mg g ⁻¹	(MITROGIANNIS et al., 2017)
Fosfato	Óxido férrico hidratado (HFeO), óxido de zircônio hidratado (HZrO) e óxido de cobre hidratado (HCuO)	100 mg g ⁻¹ (HFeO) 80 mg g ⁻¹ (HZrO) 60 mg g ⁻¹ (HCuO)	(ACELAS et al., 2015)
Fosfato	Resíduos de casca de ovo/hidróxido de ferro	13 mg g ⁻¹	(MEZENNER; BENSMAILI, 2009)
Fosfato	Resíduos de minério com baixo teor de ferro e com fósforo	9 mg g ⁻¹	(YUAN et al., 2015)
Fosfato	Óxidos metálicos (ACF-FeO) e hidróxidos metálicos (ACF-FeOH)	60 mg g ⁻¹ (ACF-FeOH) 50 mg g ⁻¹ (ACF-FeO)	(ZHANG et al., 2016)
Fosfato	Óxido binário Fe–Mn	25 mg g ⁻¹	(ZHANG et al., 2009)
Fosfato	Material de silitacos mesoporosos dopados com Lantânio (III)	20 mg g ⁻¹	(ZHANG et al., 2010)
Fosfato	Materiais híbridos mesoporosos silicatos 3D funcionalizados com amino-	50 mg g ⁻¹	(ZHANG et al., 2011)

coordenados com Fe			
Fosfato	Base de óxido de ferro modificada	35 mg g ⁻¹	(LALLEY et al., 2016)
Pesticida	Nanopartículas de Fe ₂ O ₃ -Paligorsquite	350 µg g ⁻¹	(OUALI et al., 2015a)
Pesticidas Organofosfatadas	Estruturas orgânicas de metal porosas baseadas em Zr (MOFs) da UiO-67	2,4 mmol g ⁻¹	(ZHU et al., 2015)
Fenantreno; fenol	Carvão ativado e biocarvão impregnados com magnetita	25 mg g ⁻¹ (fenantreno) 80 mg g ⁻¹ (fenol)	(HAN et al., 2015)
Pentaclorofenol	Núcleo-casca de SiO ₂ com revestimento de Fe ₃ O ₄ funcionalizado revestido com nanotubos de carbono de paredes múltiplas	35 mg g ⁻¹	(ZHOU et al., 2014)
Azul metílico, vermelho congo, rodamina B, íons Cr ⁶⁺	Adsorventes de magnetita/carbono da reciclagem de cascas de frutas descartadas	70 mg g ⁻¹ (azul metílico) 105 mg g ⁻¹ (vermelho congo) 90 mg g ⁻¹ (rodamina B) 240 mg g ⁻¹ (Cr ⁶⁺)	(MA; SUN; CHEN, 2017)
Pb(II)	Carvão ativado magnético incorporado com grupos amino	100 mg g ⁻¹	(FU et al., 2016)
Metais	Carbono ativado impregnado com Fe ₃ O ₄ preparado a partir de ameixa (<i>Prunus nigra</i>)	70 mg g ⁻¹ (Cu(II)) 70 mg g ⁻¹ (Pb(II))	(PARLAYICI; PEHLIVAN, 2017)
Metais	Sílica mesoporosa magnética funcionalizada por Tiol	0,5 mmol g ⁻¹ (Pb ²⁺) 1,1 mmol g ⁻¹ (Hg ²⁺)	(LI et al., 2011)

Conforme a Tabela 3, observa-se que foi obtida capacidade máxima de adsorção de até 100 mg P g⁻¹ utilizando óxidos de ferro. Esse alto valor de q_m foi obtido com a utilização de óxido de ferro apenas, não houve um processo de impregnação ou foi preparado a partir de desse composto. Quando comparado com outros óxidos, zircônio (80 mg g⁻¹) e cobre (60 mg g⁻¹), o ferro alcançou melhor resultado para remoção de fosfato.

Quando o material é preparado a partir do auxílio de óxidos de ferro ou com resíduos possuindo esse elemento em sua base, obteve-se um valores de 2,5 mg g⁻¹ até 14,5 mg g⁻¹ de remoção de fosfato. Impregnação com Latânio teve valores de capacidade máxima de 20 mg g⁻¹.

Materiais magnéticos também são utilizados na literatura para a remoção de outros compostos como metais, corantes, fenois e pesticidas.

3. RESULTADOS – PARTE I: DETERMINAÇÃO DO MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR

3.1. INTRODUÇÃO

Os resultados apresentados a seguir consistem em um estudo preliminar para determinação de um método para impregnação de óxidos de ferro em carvão ativado granular (CAG-Fe), com vistas na aplicação para a adsorção de fósforo em solução aquosa. Foi utilizado como base a técnica de precipitação química, de acordo com o método empregado por Han et al. (HAN et al., 2015), Oliveira et al. (OLIVEIRA et al., 2002) e Castro et al. (CASTRO et al., 2009).

O objetivo desta parte do trabalho foi avaliar o efeito de algumas variáveis envolvidas no processo de impregnação de óxidos de ferro e no armazenamento do CAG-Fe sobre a adsorção de fósforo. Foram investigadas as seguintes variáveis independentes: (i) proporção Fe/CAG, (ii) repetição do procedimento de impregnação, (iii) tempo de estoque do CAG-Fe, e (iv) armazenamento em ambiente inerte. Como variável de resposta foram utilizados os valores da constante cinética (k_2) e da capacidade em equilíbrio (q_e), considerando adsorção de pseudo-segunda ordem. O valor de k_2 foi obtido através do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, que apresentou melhores resultados de R^2 que o modelo de pseudo-primeira ordem. Comparou-se esses dois modelos pois são os mais utilizados em trabalhos na literatura.

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. Preparação do carvão

Para os testes experimentais do estudo foi utilizado carvão ativado granular (CAG) comercial (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.) produzido a partir da casca de coco (*Cocos nucifera*). O CAG foi submetido primeiramente a uma ativação química para limpeza e abertura dos poros. Foi empregada solução de HCl (1 mol L⁻¹) em uma razão de 1 g de carvão para 10 mL de solução. A suspensão foi aquecida a 80°C e mantida sob agitação (120 rpm) em banho Dubnoff (Nova Instruments) por 6 horas. Em seguida filtrada e seca à 80°C em estufa (Lucadema).

O procedimento padrão de impregnação de ferro no CAG ativado quimicamente utilizou 20 g de carvão, 14,64 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 26,64 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O carvão e os sais de ferro foram adicionados a 800 mL de água destilada. A suspensão foi agitada (1500 rpm) e aquecida à 65°C com o emprego de um agitador magnético com aquecimento (Centauro). Em seguida o aquecimento foi desligado e a solução foi mantida em agitação até atingir a temperatura de 40°C .

Então, o pH da solução foi ajustado entre 10 e 11 empregando NaOH 5 M, com monitoramento por pHmetro (Hannah Instruments). Desta forma, ocorre a precipitação de hidróxidos de ferro sobre a superfície do CAG (HAN et al., 2015). Em seguida a solução foi agitada por 1 hora, coberta com plástico filme e deixada em repouso por aproximadamente 12h. A seguir a solução foi filtrada e o CAG foi lavado com água destilada e, então, com etanol (99wt%). O material foi mantido em estufa a 80°C durante 4 horas. Com o auxílio de um imã foram retiradas as partículas de carvão ativado magnetizadas. O material foi lavado novamente com água destilada e seco à 80°C durante aproximadamente 12h. Este procedimento padrão foi baseado na técnica descrita por Han et al. (HAN et al., 2015).

3.2.2. Determinação analítica de Fósforo

Para determinação da concentração de fósforo em solução aquosa, foi utilizado o método colorimétrico do ácido ascórbico (APHA, 1998). Foi determinada uma curva de calibração empregando soluções padrão de fósforo (entre 0,25 e 1,35 mg P L⁻¹), preparadas a partir da dissolução de KH_2PO_4 .

A técnica utilizou a mistura de 5 mL da amostra (da solução aquosa contendo fósforo), 1 gota do indicador fenolftaleína e 0,8 mL de uma solução estoque. A leitura do fósforo foi realizada em espectrofotômetro (UV-5300(PC) UV/VIS Spectrophotometer), em cubeta de vidro com caminho de luz de 1 cm, em comprimento de onda de 880 nm.

A solução estoque para leitura em espectrofotômetro foi produzida a partir da mistura de 50 mL de solução de ácido sulfúrico (5 N), 5 mL de solução de tartarato de antimônio e potássio (1,3715 g de $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 400 mL de água destilada), 15 mL de solução de molibdato de amônio (20 g de $(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissolvidas em 500 mL de água destilada) e 30 mL de solução de ácido ascórbico (0,1 M, estável por 1 semana mantida à 4°C). A solução estoque foi obtida a partir da mistura dos reagentes, na ordem apresentada, sendo estável por 4 horas (APHA, 1998).

3.2.3. Determinação analítica de Ferro

Para determinação da concentração de ferro em solução aquosa, foi utilizado o método colorimétrico de fenantrolina (APHA, 1998). Foi gerada uma curva de calibração usando soluções padrão de ferro (entre 0,1 e 4 mg Fe L⁻¹).

Para o preparo da solução de ferro, foi adicionado em um balão volumétrico de 1000 mL uma solução de ferro (1,404 g de Fe(NH₄)₂(SO₄)₂•6H₂O dissolvidas na combinação de 20 mL de ácido sulfúrico concentrado e 50 mL de água destilada), seguida da adição de solução de permanganato de potássio (0,316 g em 100 mL de água destilada) até atingir coloração rosa claro. Após preencheu-se esse balão volumétrico com água destilada.

A técnica utilizou a mistura de 25 mL da amostra (da solução aquosa contendo ferro), 2 mL de ácido sulfúrico concentrado (98wt%), 1 mL de solução de hidroxilamina (10 g de NH₂OH•HCl dissolvidas em 100 mL de água destilada), 10 mL de solução tampão (250 g de NH₄C₂H₃O₂ em dissolvidas em 150 mL de água destilada e adicionados 700 mL de ácido acético glacial concentrado) e 4 mL da solução de fenantrolina (0,1 g de fenantrolina em dissolvidas em 100 mL de água destilada sob agitação e aquecimento a 80°C). As soluções foram adicionadas a um balão volumétrico de 50 mL e preencheu-se o balão com água destilada (APHA, 1998).

A leitura de ferro foi realizada em espectrofotômetro, em cubeta de vidro com caminho de luz e 1 cm, em comprimento de onda de 510 nm.

3.2.4. Ensaios de adsorção de fósforo e cinética de adsorção

Foram realizados ensaios padrão de cinética de adsorção de fósforo em solução aquosa com concentração de 4 mg P L⁻¹, concentração média de fósforo total em esgotos domésticos (VON SPERLING, 2005) Foram empregados 3 g do adsorvente, submetido a diferentes condições de preparação e/ou armazenamento, em 1000 mL de solução aquosa em temperatura de 25°C e pH 5,5 (sem ajuste). Os experimentos foram realizados em banho Dubnoff com agitação de 120 rpm, durante aproximadamente 7 dias, até que o equilíbrio foi alcançado. Ao longo do tempo, foram retiradas alíquotas de 5 mL para determinação da concentração de fósforo.

Para caracterizar o desempenho dos diferentes adsorventes testados, foram utilizados os valores do parâmetro de constante cinética (k_2) e capacidade do equilíbrio (q_e), obtidos do ajuste dos dados a um modelo de cinética de pseudo-segunda ordem (PSO), conforme

apresentado na Eq. (10). Onde: q é a quantidade de fósforo adsorvida na matriz sólida (mg g^{-1}); e t o tempo (min).

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

O valor experimental de q foi calculado a partir da Eq. (11), onde: C é a concentração de fósforo na solução; C_0 a concentração inicial (mg L^{-1}); V o volume do sistema (L); e m a massa de adsorvente empregada no teste.

$$q = \frac{V}{m}(C_0 - C) \quad (11)$$

A estimação dos parâmetros foi realizada a partir do algoritmo de otimização “trust-region-reflective” descrito por Coleman e Li (COLEMAN; LI, 1996), usando os mínimos quadrados como função objetivo a ser minimizada. A determinação da função objetiva envolveu a solução da equação diferencial. Foi empregado o método descrito por Shampine e Reichelt (SHAMPINE; REICHEL, 1997).

3.2.5. Investigação de diferentes métodos de preparação do CAG-Fe

Foram avaliados os efeitos de variáveis relacionadas ao armazenamento do CAG-Fe e à técnica de impregnação de óxidos de ferro.

A preparação do CAG impregnado com óxidos de ferro considerou o procedimento padrão (descrito em seção anterior), a partir do qual foram realizadas algumas modificações. As diferentes formas de preparação do adsorvente são descritas a seguir:

(i) Método A: método padrão, conforme descrito na seção 2.1.1.1 (HAN et al., 2015).

(ii) Método B: no processo de impregnação utilizou-se o dobro da massa dos reagentes de ferro (em relação ao Método A), tendo as seguintes proporções: 20 g CAG; 29,28 g de FeSO_4 ; 53,28 FeCl_3 ; 800 mL água destilada.

(iii) Método C: o procedimento de impregnação seguiu o Método A, porém realizado duas vezes seguidas.

3.2.6. Investigações relacionadas ao armazenamento do CAG-Fe

Foram realizados testes visando investigando as condições de armazenamento do CAG-Fe após sua preparação. As variáveis investigadas foram as seguintes:

(i) Inertização do carvão em ambiente de argônio após sua preparação: 0 – não-inerte; 1 – inerte;

(ii) Tempo de repouso do carvão impregnado antes do teste de adsorção: logo após a impregnação – 0; 1 semana após – 1; 2 semanas após – 2.

3.2.7. Testes estatísticos

Para determinação da significância dos efeitos associados à mudança das variáveis independentes sobre a adsorção de fósforo, foram empregadas análises de variância (ANOVA). Os testes estatísticos foram aplicados em pares de dados, de forma a investigar o efeito das variáveis relacionadas ao método de preparação do CAG-Fe e ao armazenamento do material.

A variância associada à mudança de um fator independente foi comparada com a variância experimental (erro experimental). Desta forma, obteve-se a probabilidade da hipótese nula ser verdadeira (p-valor). A hipótese nula considerou que a variância associada à alteração de uma variável independente genérica pode ser considerada como resultante do erro experimental. Ou seja, se a hipótese nula foi verdadeira, a variável independente testada não influencia significativamente sobre a variável de resposta. Caso contrário, a alteração do fator influencia significativamente a variável de resposta.

De forma a descartar (ou não) a hipótese nula, foi adotado um p-valor crítico de 0,05. Foi considerado que para os casos de p-valor $> 0,05$, há uma fraca evidência (não significativa) contra a hipótese nula, de modo que esta não é rejeitada.

O erro experimental foi determinado a partir de experimentos feitos com réplicas, em duas condições experimentais distintas.

3.3. RESULTADOS

3.3.1. Experimentos e ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Foram realizados diversos testes cinéticos de adsorção, empregando adsorventes submetidos a diferentes métodos de impregnação (Método A, B e C) e condições de armazenamento (tempo de armazenamento e atmosfera de armazenamento).

Para verificar as melhores condições para a adsorção de fósforo na matriz sólida, os resultados foram ajustados a um modelo cinético de pseudo-segunda ordem, onde foram

determinadas a constante cinética (k_2) e a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e). O modelo de pseudo-segunda ordem foi utilizado em vista do fato de apresentar melhores ajustes dos dados em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem.

Na Tabela 4 estão sistematizados os experimentos realizados, método de impregnação (A, B e C), variáveis de armazenamento (inerte-1, não inerte-0), tempo de estoque antes da utilização do CAG-Fe no processo de adsorção (0, 1, 2 e 3 semanas) e os parâmetros cinéticos obtidos no ajuste dos dados, que foram utilizados para realização de testes estatísticos visando determinar os efeitos das variáveis independentes sobre o desempenho do processo de adsorção (k_2 e q_e).

Tabela 4. Corridas experimentais e parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem

Corrida experimental	Variáveis independentes			Modelo cinético de pseudo-segunda ordem		
	Método	Tempo	Inerte	$k_2 \left(\frac{g}{mg \text{ min}} \right)$	$q_e \left(\frac{mg}{g} \right)$	R^2
1	B	0	0	0,001342	1,098	0,9754
2	B	0	0	0,001616	1,097	0,9838
3	B	1	0	0,001273	1,049	0,9710
4	B	1	1	0,001645	1,082	0,9796
5	B	2	0	0,001732	1,014	0,9739
6	B	2	1	0,002043	1,094	0,9786
7	C	0	0	0,001316	1,263	0,9785
8	A	0	0	0,001959	1,083	0,9719
9	B	3	0	0,003687	0,706	0,9400
10	B	3	0	0,002016	0,712	0,9789

Todos os experimentos apresentaram valores de R^2 maiores que 0,97, ou seja, o modelo apresentou bom ajuste nas diferentes corridas experimentais. O maior valor de capacidade de adsorção foi no experimento 7, utilizando o método de impregnação C.

3.3.2. Influência do método de preparação do CAG

Foram realizadas análises de variância (ANOVA), de modo a determinar o efeito do método de impregnação do CAG sobre a adsorção do fósforo. A variância associada ao erro experimental foi determinada a partir das repetições para as condições das seguintes corridas experimentais (ver Tabela 4): corridas 1 e 2; corridas 9 e 10.

Os testes estatísticos empregados compararam os efeitos dos métodos A, B e C sobre k_2 e sobre q_e , sendo os seguintes:

Teste (a) – comparação entre o método de impregnação A e B (experimento 8 vs. média dos experimentos 1 e 2);

Teste (b) – comparação entre o método de impregnação B e C (média dos experimentos 1 e 2 vs. experimento 7);

Teste (c) – comparação entre o método de impregnação A e C (experimento 8 vs. experimento 7).

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos. Observa-se que a constante cinética k_2 não apresentou uma diferença significativa em nenhum dos testes. Ou seja, a velocidade de adsorção não se alterou para os diferentes métodos de impregnação empregados.

Tabela 5. Testes de hipótese de Fisher para comparação da variância associada à alteração no método de impregnação com a variância experimental

Teste	Variável testada	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	F-valor	p-valor	Decisão*
a	k	$2,309 \times 10^7$	1	$1,611 \times 10^{-1}$	0,8612	NS
	q_e	$2,250 \times 10^{-4}$	1	$1,204 \times 10^{14}$	0,0767	NS
b	k	$2,656 \times 10^6$	1	$1,853 \times 10^{-2}$	0,9818	NS
	q_e	$2,723 \times 10^{-2}$	1	$1,457 \times 10^{14}$	0,0007	S
c	k	$4,141 \times 10^7$	1	$2,89010^{-1}$	0,7758	NS
	q_e	$3,240 \times 10^{-2}$	1	$1,734 \times 10^{14}$	0,0006	S
Erro experimental	k	$1,433 \times 10^8$	2	-	-	-
	q_e	$1,868 \times 10^9$	2	-	-	-

* 95% de confiança (nível de significância, $\alpha = 0,05$): S – significativo; NS – não significativo.

Para a variável resposta q_e , no Teste (a) não houve diferença significativa na capacidade de adsorção entre os métodos A e B, ou seja, mesmo dobrando a massa dos reagentes de ferro a capacidade de equilíbrio não se altera. Com base nos resultados dos Testes (b) e (c), percebe-se uma significativa influência positiva quando empregado o Método C (em relação aos Métodos A e B) sobre a capacidade de adsorção. Assim, a aplicação do procedimento de impregnação duas vezes seguidas melhora a capacidade de adsorção do CAG-Fe no equilíbrio. Na Figura 3 são apresentados os resultados experimentais e de ajuste dos dados estão expostos graficamente.

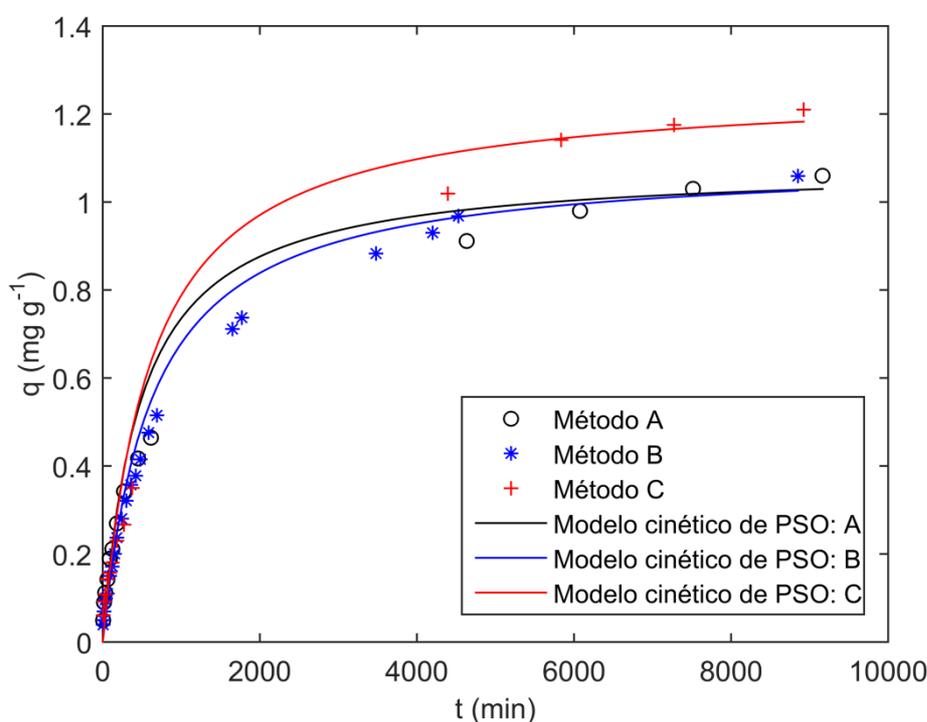


Figura 3. Cinética de adsorção de fósforo utilizando diferentes métodos de impregnação: dados experimentais e modelo de cinética de pseudo-segunda ordem ajustado.

3.3.3. Influência do tempo e atmosfera do armazenamento do carvão

Para avaliar a influência do armazenamento do CAG-Fe em ambiente inerte, e o tempo de repouso antes da aplicação para adsorção de fósforo, foram empregados testes estatísticos de análise de variância, utilizando a constante cinética k_2 e capacidade no equilíbrio q_e como variáveis de resposta.

Os testes estatísticos realizados foram os seguintes:

Teste (a) – influência do tempo de armazenamento do adsorvente em ambiente sem inertização comparando 0 (logo após a impregnação) e 1 semana após a impregnação (média dos experimentos 1 e 2 vs. experimento 3);

Teste (b) – influência do tempo de armazenamento em ambiente sem inertização, comparando 1 semana após a impregnação com 2 semana após a impregnação (experimento 3 vs. experimento 5);

Teste (c) – influência do armazenamento do CAG-Fe em ambiente inerte e não-inerte em tempo de 1 semana após a impregnação (experimento 4 vs. experimento 3);

Teste (d) – influência do armazenamento do CAG-Fe em ambiente inerte e não-inerte em tempo de 2 semana após a impregnação (experimento 6 vs. experimento 5);

Teste (e) – influência do tempo de armazenamento em ambiente inerte, comparando 1 semana após a impregnação com 2 semana após a impregnação (experimento 4 vs. experimento 6);

Teste (f) – influência do tempo e ambiente de armazenamento, comparando o CAG-Fe utilizado logo após a impregnação com material armazenado com inertização durante 1 semana (média dos experimentos 1 e 2 vs. experimento 4);

Teste (g) – influência do tempo e ambiente de armazenamento, comparando o CAG-Fe utilizado logo após a impregnação com material armazenado com inertização durante 2 semana (média dos experimentos 1 e 2 vs. experimento 6);

A Tabela 6 apresenta os resultados dos testes estatísticos aplicados. Observa-se que nenhum dos testes mostrou-se significativo para a variável resposta k_2 , sendo que a velocidade de adsorção não se alterou significativamente.

Tabela 6. Análises de variância para testes da influência de variáveis associadas ao armazenamento do CAG-Fe (tempo e ambiente inerte).

Teste	Variável testada	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	F-valor	p-valor	Decisão*
a	k	$4,226 \times 10^6$	1	$2,949 \times 10^{-2}$	0,9714	NS
	q_e	$2,343 \times 10^{-3}$	1	$1,254 \times 10^{14}$	0,0079	S
b	k	$2,111 \times 10^7$	1	$1,473 \times 10^{-1}$	0,8716	NS
	q_e	$1,232 \times 10^{-3}$	1	$6,594 \times 10^{14}$	0,0149	S
c	k	$1,381 \times 10^7$	1	$9,639 \times 10^{-2}$	0,9121	NS

	q_e	$1,089 \times 10^{-3}$	1	$5,828 \times 10^{14}$	0,0169	S
d	k	$9,621 \times 10^6$	1	$6,714 \times 10^{-2}$	0,9371	NS
	q_e	$6,432 \times 10^{-3}$	1	$3,442 \times 10^{14}$	0,0029	S
e	k	$1,584 \times 10^7$	1	$1,105 \times 10^{-1}$	0,9005	NS
	q_e	$1,464 \times 10^{-4}$	1	$7,836 \times 10^{14}$	0,1132	NS
f	k	$2,758 \times 10^6$	1	$1,925 \times 10^{-2}$	0,9811	NS
	q_e	$2,372 \times 10^{-4}$	1	$1,269 \times 10^{14}$	0,0730	NS
g	k	$3,182 \times 10^7$	1	$2,221 \times 10^{-1}$	0,8183	NS
	q_e	$1,089 \times 10^9$	1	$5,828 \times 10^{-1}$	0,6318	NS
Erro experimental	k	$1,433 \times 10^8$	2	-	-	-
	q_e	$1,868 \times 10^9$	2	-	-	-

* 95% de confiança (nível de significância, $\alpha = 0,05$): S – significativo; NS – não significativo.

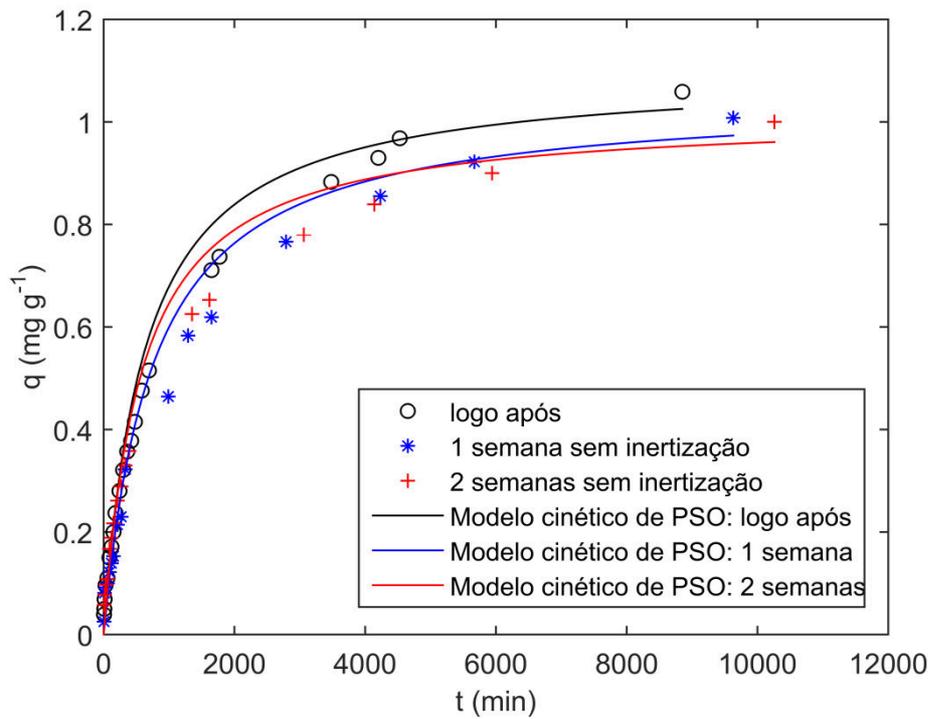
Considerando a variável resposta q_e , pode-se observar na Tabela 6 que: Os Testes (a) e (b), aplicados para determinar a influência o tempo de armazenamento do adsorvente antes do processo de adsorção em ambiente sem inertização foram significativos. Desta forma é evidenciada a perda da capacidade de adsorção no equilíbrio em função do tempo de armazenamento do CAG-Fe em ambiente não-inerte.

Os Testes (c) e (d), que compararam a capacidade de adsorção em equilíbrio para CAG-Fe armazenado em ambiente com e sem inertização, mostraram-se significativos. Ou seja, a capacidade de adsorção no equilíbrio é significativamente menor, caso o carvão seja mantido em ambiente sem inertização por 1 e por 2 semanas.

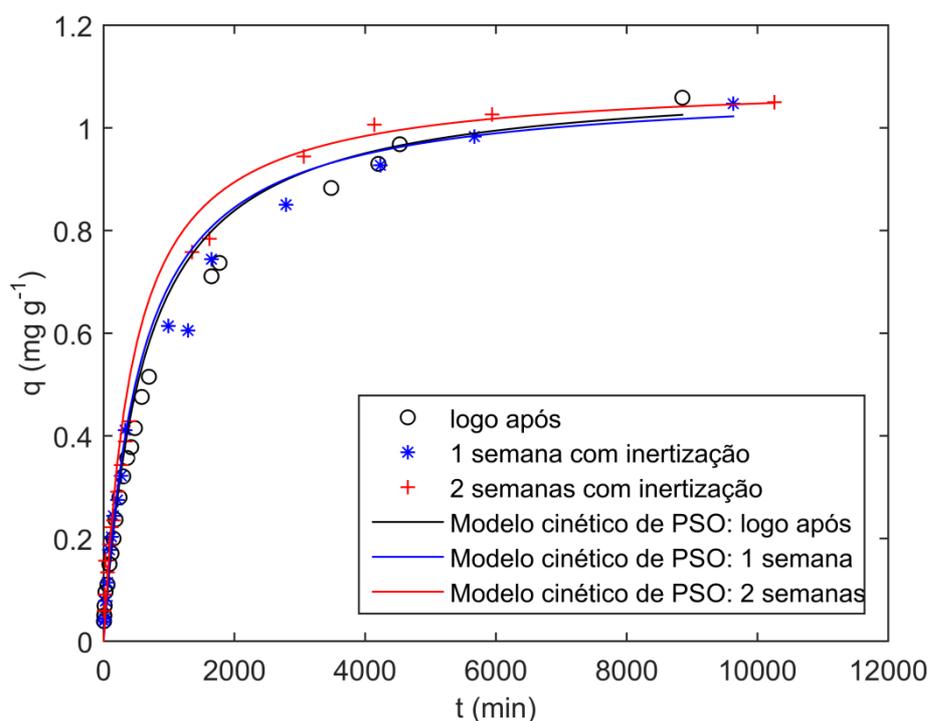
As análises de variância para o tempo de armazenamento do CAG-Fe em ambiente inerte (Testes (e) (f) e (g)), não se mostraram significativas. Ou seja, o carvão não diminui sua capacidade de adsorção quando armazenado em ambiente inerte.

Com isto, considerando um nível de confiança de 95%, foi determinando que o CAG-Fe deve ser mantido em ambiente inerte após a sua impregnação visando manter as propriedades relacionadas à adsorção de fósforo. Os resultados das corridas experimentais e o modelo de pseudo-segunda ordem ajustados são apresentados na Figura 4.

Este fato pode ter ocorrido pela oxidação e hidratação da superfície do adsorvente, formando assim, grupos hidroxila que possuem carga negativa, provocando a repulsão entre adsorvente e adsorbato. As hidroxilas que permanecem na superfície do adsorvente também podem entrar em competição com o fosfato para ocupar os sítios ativos do adsorvente (LI et al., 2016).



(a)



(b)

Figura 4. Dados experimentais e modelo de cinética de pseudo-segunda ordem ajustado para adsorção de fósforo utilizando diferentes condições de armazenamento: (a) armazenamento em ambiente não inerte para diferentes tempos de repouso; (b) armazenamento em ambiente inerte para diferentes tempos de repouso.

3.3.4. Análise de ferro total em solução

Durante os experimentos cinéticos de adsorção de fósforo com carvão impregnado com hidróxidos de ferro, as concentrações de ferro em solução foram analisadas. As determinações analíticas indicaram concentrações de ferro menores $0,5 \text{ mg Fe L}^{-1}$ em todas as amostras. Como base de comparação, no Brasil, o valor máximo permitido para disposição em corpo hídrico é de $15 \text{ mg Fe-total L}^{-1}$ (CONAMA, 2011).

3.4. CONCLUSÃO

A partir dos testes cinéticos e estatísticos realizados, verificou-se que o melhor método de impregnação de óxidos de ferro magnético em carvão ativado granular (CAG) foi aquele no qual o procedimento padrão foi realizado duas vezes seguidas, pois apresentou melhores capacidades de adsorção de fósforo no equilíbrio. Também foi determinado que o CAG-Fe deve ser armazenado em ambiente inerte (atmosfera de argônio) até a sua utilização nos

processos de adsorção, visando não alterar de forma significativa sua capacidade de adsorção no equilíbrio. Foi verificado também que a utilização do CAG-Fe não libera quantidades significativas de ferro para a solução aquosa, sendo que o método de adsorção estudado não gerou contaminação secundária.

4. RESULTADOS – PARTE II: PHOSPHORUS ADSORPTION IN FE-LOADED ACTIVATED CARBON: MONOLAYER TWO ACTIVE SURFACE SITES EQUILIBRIUM MODEL AND PHENOMENOLOGICAL KINETIC DESCRIPTION

4.1. ABSTRACT

This work presents an investigation of the impregnation of iron oxide in a granular activated carbon (GAC-Fe), to employ for the adsorption of phosphorous from aqueous solution. Physical and chemical characterization of CAG-Fe was performed including Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS), Thermogravimetric analysis (TGA) and zero point charge (pH_{ZPC}) analyzes. A new adsorption isotherm was development considering the presence of two activated sites in the adsorbent surface. This model was showed as the best isotherm model to describe the system equilibrium. The results indicated high dependence of the adsorption with pH solution, showing best adsorption capacity in pH 3.0 ($q_m = 2.874 \text{ mg g}^{-1}$). An analysis of the zero charge point of the adsorbent indicated a positive charge at pH less than 3.5, explaining the higher affinity to phosphate. The process was spontaneous and favorable at the temperatures studied (25, 35 and 45 ° C). The thermodynamic results suggest two types of adsorption mechanisms at the surface, related to chemisorption. The best kinetic model of adsorption considers the internal mass transfer as the rate-limiting step. The temperature and initial concentration not shows influence on effective diffusion coefficient. Hence, the study shows an alternatively material for phosphorus adsorption and contributes know the mechanism involved in the process and equilibrium of the system.

Key-words: Magnetic oxides; adsorbent impregnation; phosphorus; two active surface site equilibrium model; internal diffusion resistance.

4.2. INTRODUCTION

The disposal of wastewater with high nutrients concentrations in the water bodies stands out as a significant contamination source of these environments and results in several environmental problems. Phosphorus (P) is an important nutrient for the development of microorganisms that are responsible for the stabilization of organic matter and for the increases of aquatic plants. However, high rates of phosphorus disposal in the water bodies result in excessive growth of microorganisms, causing eutrophication (HUANG et al., 2017; WU et al., 2017). Also, the blooms of plants in water bodies alter the transparency of water and the amount of dissolved oxygen, causing a deterioration in its quality and in the ecological balance of this ecosystem (WU et al., 2017).

For phosphorus removal from wastewater, several treatment techniques have been studied, such as electrocoagulation (ZHANG; LIN; HU, 2018), biological treatment (MARQUES et al., 2018), activated sludge (GE et al., 2017), struvite precipitation (HUANG et al., 2016; KRUK; ELEKTOROWICZ; OLESZKIEWICZ, 2014), adsorption, among others. To eliminate pollutants from water and wastewater in low concentrations, the adsorption is one of the most effective processes. The material used as the adsorbent is relatively low cost and is not need a complex operation (ALTMANN et al., 2016; CHOI et al., 2016; KUNASCHK et al., 2015; SHEPHERD; SOHI; HEAL, 2016; XING et al., 2017). However, should exhibit an adequate capacity to avoid a quick saturation. Between the adsorbents available, activated carbon (AC) is one of the most used sorbent for removing pollutants from water and wastewater. The use of granular form of AC allows an easier separation of the adsorbent from cleaned aqueous solution (HAN et al., 2015). The effective removal of a specific pollutant, as phosphorous, depends on the proprieties of the sorbent (such as surface area, surface functional groups, ion exchange capacity or surface precipitation). Therefore, is necessary the improvement of the material so that the capacity could be increased (KRISHNA VENI et al., 2017; MA; SUN; CHEN, 2017; XING et al., 2017) .

On the other hand, magnetic iron-based particles have been described in many studies as an efficient method used to remove organic and inorganic pollutants from wastewater (CHOI et al., 2016; LALLEY et al., 2016; LI et al., 2011; OUALI et al., 2015b; XING et al., 2017; YOON et al., 2014; YUAN et al., 2015; ZHANG et al., 2009, 2011, 2016; ZHOU et al., 2014). In this form, the sorbents can be separated from the aqueous solution after adsorption process by a magnetic step, making possible the separation and recovery of phosphorus (KUNASCHK et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2002). Between works that involves the materials upgrade by iron-loaded matrix, can be highlighted those who used activated carbon (AC) (CASTRO et al., 2009; FU et al., 2016; HAN et al., 2015; MA; SUN; CHEN, 2017;

OLIVEIRA et al., 2002; PARLAYICI; PEHLIVAN, 2017). Despite the adsorption of phosphates by magnetic iron-based adsorbents was focused in several studies (ACELAS et al., 2015; LALLEY et al., 2016; MEZENNER; BENSMAILI, 2009; XING et al., 2017; YOON et al., 2014; YUAN et al., 2015; ZHANG et al., 2009, 2011, 2016). However, there are not studies that describe the performance of adsorption of phosphate by matrix produced from the iron-impregnated activated carbon.

Thus, in this paper a granular activated carbon (produced from coconuts shells) was impregnated with magnetic iron oxide particles for investigation of your employment for phosphorous removal. The procedure of chemical precipitation was based on the work of Han et al. (HAN et al., 2015). The characteristic of the adsorbent and the performance for remove phosphorus was evaluated by equilibrium and kinetic studies. It was evaluated the effects of pH, initial phosphorous concentration and temperature on the process.

Based on the characteristics of the adsorption in an impregnated activated carbon, in this work, we develop and apply new isotherm models to the system. The equilibrium models were based on the assumption of two types of interaction between the adsorbent surface and the adsorbate. It was applied a kinetic approach to determine the rate-limiting step in the adsorption of phosphorus.

4.3. MATHEMATICAL MODELING

4.3.1. Development of adsorption isotherm models considering two types of active surface sites

The use of isotherm models to describe the equilibrium is fundamental for the knowledge base of the nature of adsorption. These models present the fundamentals to determine the tendency of mobility and the maximum amount of an adsorbate compound in a porous adsorbent. The isotherm expressions combined with a specific kinetic model is used as a basis for the project, simulation, and evaluation of applicable practices.

The BET equilibrium model developed by Brunauer, Emmett, and Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) is pointed as the most successful model between the various types of expressions used by the researches (EBADI; SOLTAN MOHAMMADZADEH; KHUDIEV, 2009), as well as the Langmuir isotherm (LANGMUIR, 1918). We can highlight the phenomenological basis used in the development as an important feature of these models. The BET considers the adsorbent layered above the active surface

sites, while the Langmuir isotherm account only one layer of adsorbate on the adsorbent surface.

In this work we adopt a similar approach that used to BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; EBADI; SOLTAN MOHAMMADZADEH; KHUDIEV, 2009) to develop new equilibrium models. Here, the novelty is that is considered two types of active surface sites (S_1 and S_2), that have capacities of adsorption by different mechanisms/energetic of the processes.

Firstly we can suppose that in equilibrium on a closed system, the ratio between the quantity of a generic solute A adsorbed at equilibrium (q_e) and the maximum capacity at the first layer (q_m) can be expressed as the ratio of concentrations, according to Eq. (12). Where: $[S_1]$ and $[S_2]$ represents the concentration of the free actives surface sites, S_1 and S_2 , respectively; $[A_1S_1]$ and $[A_1S_2]$ represents the concentrations of adsorbate “A” coupled to the active surface sites type 1 and type 2, respectively; $[A_iS]$ ($i \geq 2$) is the concentration of the solute adsorbed in all the multilayers above the surface (layers ≥ 2). The numerator of Eq. (12) presents the sum of adsorbate linked to the adsorbent at monolayer ($[A_1S_1] + [A_1S_2]$) and at the multilayers ($\sum_{i=2}^n [A_iS]$), while the denominator represents the maximum quantity at monolayer (quantity adsorbed, $[A_1S_1] + [A_1S_2]$, plus the actives surface sites available to adsorption, $[S_1] + [S_2]$).

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{[A_1S_1] + [A_1S_2] + \sum_{i=2}^n [A_iS]}{\{[S_1] + [S_2]\} + \{[A_1S_1] + [A_1S_2]\}} \quad (12)$$

The overall adsorption equilibrium in two active sites, and in mono and multilayer, can be expressed as a set of steps characterized by your equilibrium constants, according to Equations (13) to (16) in the Table 7.

Table 7. An equilibrium relationship for adsorption in multilayers above two types of active surface sites.

Layer	Equilibrium and equilibrium constant	Equation
nth	$A_{n-1}S + A \rightleftharpoons A_nS$ $K_{L,n-1}^* = \frac{[A_nS]}{[A_{n-1}S][A]}; K_{L,n-1} = \frac{[A_nS]}{[A_{n-1}S]C_e};$	(13)

⋮	⋮		
3th	$A_2S + A \rightleftharpoons A_3S$	$K_{L,2} = \frac{[A_3S]}{[A_2S] C_e}$	(14)
2nd	$[f_{S1} A_1S_1 + (1 - f_{S1}) A_1S_2] + A \rightleftharpoons A_2S$	$K_{L,1} = \frac{[A_2S]}{\{[A_1S_1] + [A_1S_2]\} C_e}$	(15)
1st	$S_1 + A \rightleftharpoons A_1S_1$ $K_{S1} = \frac{[A_1S_1]}{[S_1] C_e}$	$S_2 + A \rightleftharpoons A_1S_2$ $K_{S2} = \frac{[A_1S_2]}{[S_2] C_e}$	(16)
	Active surface site type 1 (S_1)	Active surface site type 2 (S_2)	

The relationships of Table 7 establish that the multilayer adsorption process occurs: (i) at the surface of adsorbent (in the first layer, when monolayer adsorption takes place): the adsorbate (A) can be coupled to each active sites (S_1 and S_2) with different energetic effects, according with yours equilibrium constants, K_{S1} and K_{S2} ; (ii) At the layers above the 1st layer (when multilayer adsorption takes place): the adsorbate is coupled above subsequently occupied sites. The equilibrium constants in these multilayers are designed by $K_{L,i-1}$, when i is the actual layer, according to Equations (13) to (15).

The second layer (see Eq. (15)) is formed above the first layer. The first layer, in turn, is composed of the solute adsorbed in S_1 and in S_2 . In this manner, we insert an auxiliary variable, f_{S1} , defined as the fraction of the solute in the first layer that is attached to the surface site type 1. This variable can be expressed as a function of the equilibrium constants at each site (K_{S1} and K_{S2}), the concentration of the adsorbent at equilibrium (C_e), and a new parameter of adsorbent matrix, r , according to Eq. (17), $r \equiv \frac{[A_1S_1]+[S_1]}{[A_1S_1]+[S_1]+[A_1S_2]+[S_2]}$ is defined as the fraction of surface site type 1 in the solid matrix, and can be considered as an propriety of the adsorbent.

$$f_{S1} = \frac{[A_1S_1]}{[A_1S_1] + [A_1S_2]} = \frac{r \left(1 + \frac{1}{K_{S,2}C_e}\right)}{(1-r) \left(1 + \frac{1}{K_{S,1}C_e}\right) + r \left(1 + \frac{1}{K_{S,2}C_e}\right)} \quad (17)$$

From the relations of Table 7, can be write the Eq. (18), that presents a relation of occupied sites of the actual layers with the vacant site of previous layers. Eq. (18 d) represents the multilayer's adsorption (for a generic layer i), Eq. (18 a, b), the monolayer adsorption (first layer), and Eq. (18 c) the second layer equilibrium.

$$\frac{[A_1S_1]}{[S_1]} = K_{S,1} C_e \quad (18 \text{ a})$$

$$\frac{[A_1S_2]}{[S_2]} = K_{S,2} C_e \quad (18 \text{ b})$$

$$\frac{[A_2S]}{[A_1S_1] + [A_1S_2]} = K_{L,1} C_e \quad (18 \text{ c})$$

$$\frac{[A_iS]}{[A_{i-1}S]} = K_{L,i-1} C_e \quad (18 \text{ d})$$

From the definition of Eq. (12), divided by $[S] = [S_1] + [S_2]$ and by the expansion of the ratio of concentrations, we can write:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{1}{1 + \frac{[S_1] + [S_2]}{[A_1S_1] + [A_1S_2]}} \left(1 + \frac{[A_2S]}{[A_1S]} + \frac{[A_3S]}{[A_2S]} \frac{[A_2S]}{[A_1S]} + \frac{[A_4S]}{[A_3S]} \frac{[A_3S]}{[A_2S]} \frac{[A_2S]}{[A_1S]} + \dots \right. \quad (19)$$

$$\left. + \prod_{i=2}^n \frac{[A_iS]}{[A_{i-1}S]} \right)$$

Using the relations of Eqs (18 a, b, c, d), it can be obtained:

$$\frac{q_e}{q_m} = \left[\frac{C_e}{f_{S1}/K_{S1} + (1 - f_{S1})/K_{S2} + C_e} \right] \left[1 + K_{L,1} C_e + K_{L,1} C_e K_{L,2} C_e \right. \quad (20)$$

$$\left. + K_{L,1} C_e K_{L,2} C_e K_{L,3} C_e + \dots + C_e^{n-1} \prod_{i=1}^{n-1} K_{L,i} \right]$$

Thus, a general isotherm model for multilayer adsorption and two types of active surface sites can be stated, according to Eq. (21).

$$q_e = \left[1 + \sum_{i=1}^{n-1} \left(C_e^i \prod_{j=1}^i K_{L,i} \right) \right] \left[\frac{q_m C_e}{f_{S1}/K_{S1} + (1 - f_{S1})/K_{S2} + C_e} \right] \quad (21)$$

4.3.1.1. Monolayer adsorption in two types of active surface sites (MonoL2SS)

Suppose that the adsorbent maintain de adsorbate in only one layer ($n = 1$), the Eq. (21) can be expressed as:

$$q_e = \frac{q_m C_e}{f_{S1}/K_{S1} + (1 - f_{S1})/K_{S2} + C_e} \quad (22)$$

This model can be seen as analogous to the Langmuir isotherm (LANGMUIR, 1918), but considering two different types of active surface sites.

4.3.1.2. Multilayer adsorption in two types of active surface sites (MultiL2SS)

Assuming that the adsorption process occurs in multilayers, with the number of layers $n \rightarrow \infty$ and that K_L is constant in all multilayer ($n \geq 2$), the term between brackets of Eq. (23) can be expressed as:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left(C_e^i \prod_{j=1}^i K_{L,i} \right) = \sum_{i=1}^{\infty} (C_e K_L)^i = \frac{C_e}{1/K_L - C_e} \quad (23)$$

In this case, the general isotherm model is reduced to Eq. (24). This model is equivalent to the BET model (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), but considering two types of active surface sites.

$$q_e = \frac{q_m C_e}{[f_{S1}/K_{S1} + (1 - f_{S1})/K_{S2} + C_e] (1 - K_L C_e)} \quad (24)$$

Important information when we consider multilayer adsorption is the knowledge of the quantity of adsorbate in the monolayer (g_{1st}). This parameter can be obtained by the Eq. (25) and be used in the establishment of the kinetic model.

$$g_{1st} = \frac{q_e|_{n=1}}{q_e|_{n \rightarrow \infty}} = \frac{[A_1S_1] + [A_1S_2]}{[A_1S_1] + [A_1S_2] + \sum_{i=2}^{\infty} [A_iS]} = 1 - K_L C_e \quad (25)$$

4.3.2. Kinetic modeling

In order to evaluate the limiting step of the adsorption rate, we can suppose that different resistances can control the process, as defined in the literature (MONTE BLANCO et al., 2017; SCHEUFELE et al., 2016; TAN; HAMEED, 2017): (i) external mass transfer; (ii) internal mass transfer; (iii) adsorption in the multilayer and or monolayer active site; (iv) pseudo-order models. The mathematical models presented above represents each of these limiting rate for an isothermal liquid-solid batch system, with an ideal mixture.

4.3.2.1. External mass transfer controlled process (EMTC)

Considering the external mass transfer rate as the controlling step of the process, the Eq. (26) can be used to describe the transient behavior of the adsorption capacity. Where: q is the amount of pollutant adsorbed in the solid matrix (mg g^{-1}); t is the time (min); k_f , is the volumetric mass transfer coefficient (min^{-1}); ρ_s is the density of adsorbent, $C = C_0 - q \frac{m}{V}$ is the bulk concentration of adsorbate in the liquid phase, that depends on the initial concentration (C_0), adsorbent mass employed and volume of the system (m and V , respectively). In the EMTC model, is important to note that is considered that the equilibrium is reached in the external surface of the solid matrix. Therefore, the driving force is established as the difference between bulk and equilibrium concentrations (C_e).

$$\frac{dq}{dt} = \frac{k_f}{\rho_s} (C - C_e) \quad (26)$$

The concentration in equilibrium whit the solid capacity in its turn, should be evaluated from a specific isotherm model and can be changed over time. I.e., C_e is a solution of the isotherm function employed considering $q = q_e$.

4.3.2.2. *Internal mass transfer controlled process (IMTC)*

If the internal mass transfer step rate control of the adsorption process, the Crank's spherical intraparticle model (CRANK, 1975) presented in the Eq. (27) can be employed (MONTE BLANCO et al., 2017; TAN; HAMEED, 2017). Where: r is the radius of the particle; q_r is the amount of pollutant adsorbed in solid, that is a function of r and t ; and D_{ef} is the effective diffusion coefficient in the adsorbent ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$).

$$\frac{\partial q_r}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_r}{\partial r} \right) \quad (27)$$

The solution of the problem requires the initial and boundary conditions, according to Eqs (28), (29), and (30). Where R is the radius of the adsorbent particle (cm).

$$q_r(r, t = 0) = 0 \quad (28)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} q_r(r = 0, t > 0) = 0 \quad (29)$$

$$q_r(r = R, t > 0) = q_e \quad (30)$$

The average amount of pollutant adsorbed in the solid matrix, q , in the spherical particle with radius R over time can be obtained by Eq. (31).

$$q = \frac{3}{R^2} \int_0^R r^2 q_r dr \quad (31)$$

The boundary condition of the Eq (30) should be evaluated by the isotherm equilibrium model, that is a function of the bulk concentration (C) that, in turn, depends on the solution of Eq. (31), since $C = C_0 - q \frac{m}{V}$.

4.3.2.3. *Multilayer and or monolayer active site adsorption controlled process (MMASC)*

Based in the kinetic model proposed originally by Thomas (THOMAS, 1944) and improved by Scheufele et al. (SCHEUFELE et al., 2016), in this work was considered that the

adsorption can take place at two types of active surface sites and in multilayers, according to the equilibrium relationships developed in the previous section.

In a batch system, the material balance can be stated as the steps presented in Table 8. In each layer, a characteristic rate of the adsorbed material can be obtained by considering a reversible reaction with a characteristic equilibrium constant. The equilibrium constants are in accordance with the isotherm models developed.

Table 8. Material balance for the concentration of adsorbate in the different layers and active surface sites.

Layer	Rate of adsorption in different layers and/or active surface sites		Equation
	Active surface site type 1:	Active surface site type 2:	
1st	$\frac{d}{dt}[A_1S_1] = k_{S1} \left([S_1] C - \frac{[A_1S_1]}{K_{S1}} \right)$	$\frac{d}{dt}[A_1S_2] = k_{S2} \left([S_2] C - \frac{[A_1S_2]}{K_{S2}} \right)$	(32)
2nd	$\frac{d}{dt}[A_2S] = k_L \left[([A_1S_1] + [A_1S_2]) C - \frac{[A_2S]}{K_L} \right]$		(33)
3rd	$\frac{d}{dt}[A_3S] = k_L \left[[A_2S] C - \frac{[A_3S]}{K_L} \right]$		(34)
⋮	⋮		
nth	$\frac{d}{dt}[A_nS] = k_L \left[[A_{n-1}S] C - \frac{[A_nS]}{K_L} \right]$		(35)

The total quantity of pollutant adsorbed can be obtained by a sum of concentrations in the layers, according to Table 8. We apply a mathematical manipulation and assumes some consideration to obtain the final model of the Eq (36). The parameters considered were based on the equilibrium model developed (see previous section), as follow: (i) the fraction of active surface site type 1 in the solid matrix (r), the fraction of the monolayer's adsorbed material in the surface site type 1 (f_{S1}), and the fraction of the adsorbed material present in the monolayer (g_{1st}) in equilibrium; (ii) for infinite layers ($n \rightarrow \infty$), $\sum_{i=1}^{n-1}[A_iS] \cong \sum_{i=1}^n[A_iS]$.

$$\begin{aligned}
\frac{dq}{dt} = & k_{S1} \left[q_m r C - f_{S1} g_{1st} q \left(C + \frac{1}{K_{S1}} \right) \right] \\
& + k_{S2} \left[q_m (1 - r) C - (1 - f_{S1}) g_{1st} q \left(C + \frac{1}{K_{S2}} \right) \right] \\
& + k_L q \left(C - \frac{1 - g_{1st}}{K_L} \right)
\end{aligned} \tag{36}$$

In the case of also a monolayer adsorption takes place, we can prove that the model of Eq. (36) can be rewritten disregarding the last term on the right side of the equation.

4.3.2.4. Pseudo-order kinetics

Also in this work we used the traditional pseudo first order (PFO) and pseudo second order (PSO) models. An generic form of these models is presented in the Eq. (37). Where: α is the order of the adsorption ($\alpha = 1$ imply in PFO, and $\alpha = 2$, PSO); and k_α is the kinetic constant.

$$\frac{dq}{dt} = k_\alpha (q_e - q)^\alpha \tag{37}$$

For the special case in which also monolayer adsorption take place, but in two types of surface sites in the solid matrix, we can test a dual adsorption rates model, as presented in Eqs. (38) and (39). The total quantity of pollutant adsorbed is the sum of quantities adsorbed in these two types of active site ($q = q_{S1} + q_{S2}$). In these equation, q_{S1} is the quantity of phosphorus adsorbed in the active site type 1 (mg g^{-1}); q_{S2} is the quantity of solute linked at S2 active surface site (mg g^{-1}); $q_{e,S1}$ and $q_{e,S2}$ represents equilibrium quantities of phosphorus adsorbed at surfaces sites S1 and S2, respectively.

$$\frac{dq_{S1}}{dt} = k_{\alpha,S1} (q_{e,S1} - q_{S1})^\alpha \tag{38}$$

$$\frac{dq_{S2}}{dt} = k_{\alpha,S2} (q_{e,S2} - q_{S2})^\alpha \tag{39}$$

For evaluation of the equilibrium conditions in the different types of active surface sites, we can use the parameter f_{S1} (fraction adsorbed in the active site type 1), defined in the isotherm model development. By this way: $q_{e,S1} = f_{S1} q_e$ and $q_{e,S2} = (1 - f_{S1}) q_e$

4.4. MATERIAL AND METHODS

4.4.1. Impregnation of activated carbon

It was used a commercial granular activated carbon produced from coconuts shells for this study. The material used present particle sizes between 1.4 to 2.0 mm. The impregnation of magnetic iron oxides was prepared by using 2.5 g activated carbon, 1.83 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 3.33 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. In a beaker, the reagents were combined with activated carbon, and added 100 mL of distilled water. It was stirred and heated to 65°C , than stirred and cooled to 40°C . The pH was adjusted to 10-11 using a 5 M NaOH solution, resulting in the precipitation of iron hydroxides. The mixture keeps stirring for one hour and then reposes for approximately 20 hr. After that, the solution was filtered and the activated carbon was rinsed with distilled water and ethanol. The AC particles were dried at 80°C for 4 hours. The separation of iron-impregnated AC was made by using a magnetic rod. The material was washed with distilled water and dry at 80°C overnight. The iron-impregnation procedure was repeated twice. The adsorbent was stored in the inert environment. This chemical precipitation technique was adapted from the works of Han et al. (HAN et al., 2015), Oliveira et al. (OLIVEIRA et al., 2002) and Castro et al. (CASTRO et al., 2009). The final density of the material was reached at about 1.32 g/cm^3 (measured by pycnometer test).

4.4.2. Characterization of adsorbent

Surface area, pore volume, and pore size distribution were determined through the adsorption/desorption isotherms of N_2 at 77 K in a Surface Area and Pore Size Analyser (Quantachrome Instruments, Nova 1200, USA). The tests were preceded by 20 h outgas under vacuum at 380°C . The specific surface area was determined from the Brunauer, Emmett, and Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) multipoint method; the total pore volume by a single point at relative pressure of 0.911; and the pore size distribution by the Barret, Joyner, and Halenda (BJH) method.

Morphological analysis and surface elemental composition of the iron-impregnated activated carbon was performed by Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS Oxford Instruments).

Thermogravimetric analysis (TGA) were conducted in a nitrogen atmosphere (flow rate of 20 mL/min) at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$, in a Perkin-Elmer analyzer.

The total ash was evaluated by incinerating the CAG at 600°C (TESTS, 1956).

The zero point charge (pH_{ZPC}) of the iron-impregnated AC was determined by pH drift method. Two parallel suspensions with 100 mL of 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ and 5 g of the adsorbent were subjected to titration with HNO₃ (0.1 mol L⁻¹) and with NaOH (0.1 mol L⁻¹). It was recorded the volume of acid and base necessary to achieve the pHs between 2 and 10. The Eq. (40) was used for determination of the residual superficial charge of the adsorbent (SC) (MONTE BLANCO et al., 2017). The pH_{ZPC} correspond to pH range in which SC is equal to zero. In Eq. (40): SC is the residual superficial charge of the adsorbent (mol g⁻¹), C_A and C_B are acid and base concentrations in the medium during the titrations (mol L⁻¹), respectively; $[\text{OH}^-] = 10^{-14+\text{pH}}$ and $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ are the ions concentrations in the suspensions (mol L⁻¹), determined by the pH measurements; and C_{ads} is the adsorbent concentration in the suspension (g L⁻¹).

$$SC = \frac{C_A - C_B - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{C_{\text{ads}}} \quad (40)$$

4.4.3. Phosphate solutions and analytical procedure

The phosphate solution was prepared by dissolving 219.5 mg anhydrous KH₂PO₄ (136.09 g mol⁻¹) in 1000 mL of distilled water. The pH of solutions were adjusted to the desired value by using HCl (0.1 mol L⁻¹) or NaOH (0.1 mol L⁻¹). The analytical determinations of phosphorus in experiments were carried out by the ascorbic acid colorimetric method (APHA, 2005) using UV-Vis spectrophotometer (UV-5300PC) at 880nm wavelength. A calibration curve for concentration between 0.01 to 2 mg L⁻¹ was used to the phosphate determination. For the high concentrations, the sample was diluted.

4.4.4. Adsorption experiments

The equilibrium experiments were carried out by adding 0.3 g of adsorbent to 100 mL phosphate solution with concentrations of 3, 6, 12, 18, 24, 30, 45 and 60 mg L⁻¹ in Erlenmeyer flasks. These conditions were tested in temperatures of 25, 35 and 45°C and for pH of 3.0, 5.5 and 8.0. The experiments were carried out in a batch system (temperature-controlled shaker) during one week at fixed temperature and 120 rpm ensuring that the equilibrium condition was reached.

The adsorption kinetics experiments were performed with three different initial phosphate concentrations (4, 25 and 50 mg L⁻¹), and three temperatures (25, 35 and 45°C). The experiments lasted one week using a fixed dose of adsorbent of 3 g L⁻¹, controlled temperature, initial pH of 5.5, and at 120 rpm.

The amount of the phosphorous adsorbed was calculated by the Eq. (41). All experiments were made in triplicate and were used the mean of the determinations.

$$q = \frac{(C_0 - C) V}{m} \quad (41)$$

In Eq. (41): q is the amount of phosphorous adsorbed (mg g⁻¹); C_0 and C are the initial and sample phosphorous concentration (mg L⁻¹), respectively; V is the volume of the experimental system (L); and m is the mass of the adsorbent used in the experiment (g).

4.4.5. Adsorption isotherm models and thermodynamics

To describes the phosphorous adsorbed at equilibrium, were tested some isotherm models. Were employ models already described in the literature as Langmuir, Freundlich, BET and Khan, and also two models developed, according to section 3.2.2.1. The new models consider the presence of two types of active sites on the adsorbent surface. The difference is the supposition that mono and multilayers adsorption takes place (see Eqs. (46) and (47), respectively). The isotherms are described in the Table 9.

Table 9. Summary of isotherm models tested.

Model and reference	Isotherm model	Parameters	Equation
Langmuir (LANGMUIR, 1918; SCHEUFELE et al., 2016)	$q_e = \frac{q_m K_S C_e}{1 + K_S C_e}$	q_m, K_S (equilibrium constant)	(42)
Frenudlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	n, K_F (equilibrium constant)	(43)
Khan (FOO; HAMEED,	$q_e = \frac{q_m b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}}$	q_m, a_K ; equilibrium	(44)

2010; KHAN;
ATAULLAH;
AL-HADDAD,
1997)

constant: b_K

BET
(BRUNAUER;
EMMETT;
TELLER,
1938;
SCHEUFELE
et al., 2016)

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e}{(1 - K_L C_e)[1 + (K_S - K_L)C_e]}$$

q_m ;
equilibrium
constants: K_S ,
 K_L (45)

MonoL2SSn* –
Monolayer two
surface sites
(this work)

$$q_e = \frac{q_m C_e}{f_{S1}/K_{S,1} + (1 - f_{S1})/K_{S,2} + C_e}$$

q_m, r ;
equilibrium
constants:
 $K_{S,1}, K_{S,2}$ (46)

MultiL2SSn* –
Multilayer two
surface sites
(this work)

$$q_e = \frac{q_m C_e}{[f_{S1}/K_{S,1} + (1 - f_{S1})/K_{S,2} + C_e](1 - K_L C_e)}$$

q_m, r ;
equilibrium
constants:
 $K_{S,1}, K_{S,2}, K_L$ (47)

* Were: $f_{S1} = \frac{r [1+1/(K_{S,2}C_e)]}{(1-r)[1+1/(K_{S,1}C_e)]+r[1+1/(K_{S,2}C_e)]}$.

To evaluate the influence of temperature on the process, the equilibrium constants can be described by thermodynamics principles. To each pH tested, the Van't Hoof relationship was used to evaluate the equilibrium constant as a function of temperature, according to Eqs. (48) and (49). In these equations, ΔG° is the standard state free Gibbs energy (kJ/mol), ΔH° (kJ/mol) and ΔS° [kJ/(mol K)] is the standard state enthalpy and entropy of the adsorption process; K is a generic equilibrium constant; $MM_P = 31 \text{ g mol}^{-1}$ is the molar mass of phosphorus; and $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ is the ideal gas constant.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T \quad (48)$$

$$K = \frac{1}{MM_P} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (49)$$

4.4.6. Kinetics models and the influence of temperature in the kinetic constant

To describes the kinetic of phosphorous adsorption were adjusted the following models to the experimental data: (i) External mass transfer controlled process (EMTC) (Eq. (26)); (ii) Internal mass transfer controlled process (IMTC) (Eq. (31)); (iii) Multilayer and/or monolayer active site adsorption controlled process (MMASC) (Eq. (36)); (iv) Pseudo-first order kinetic with single rate (Eq. 37), $\alpha = 1$); (v) Pseudo-first order kinetic with dual rate (Eq. (37), $\alpha = 1$); (vi) Pseudo-second order kinetic with single rate (Eq. (37), $\alpha = 2$); (vii) Pseudo-second order kinetic with dual rate (Eq. (37), $\alpha = 2$).

The estimation of the kinetic parameters was made by use of the trust-region-reflective optimization algorithm described by Coleman and Li (COLEMAN; LI, 1996), using the least-squares as the objective function to be minimized. The objective function involves the solution of a differential equation and the evaluation of the equilibrium along the time. For solutions of the ordinary differential equation (ODE) (or ODE systems), was used the method described by Shampine and Reichelt (SHAMPINE; REICHEL, 1997). The parabolic-elliptic partial differential equation (PDE) (IMTC model) was used the method described by Skeel and Berzins (SKEEL; BERZINS, 1990).

In all models adjustment was considered that the kinetic constants (k_f ; D_{ef} ; k_{S1} and k_{S2} ; k_1 ; $k_{1,S1}$ and $k_{1,S2}$; k_2 ; $k_{2,S1}$ and $k_{2,S2}$) not change for the different initials concentrations (C_0) employed, and the effect of temperature was described by the Arrhenius law (Eq. (50)).

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{R T}\right) \quad (50)$$

4.4.7. Models adjustment and selection

The equilibrium experimental data was used to adjust the isotherm models of Table 9 and to select the best model. The values of the nonlinear isotherm model parameter's were obtained from the application of the trust-region-reflective optimization algorithm (COLEMAN; LI, 1996), using the least-squares as the objective function to be minimized.

The procedure used to determine the best isotherm model it was based on the primary assumption that the data of C_e vs q_e should present good adjustment. Furthermore, the equilibrium constants must satisfy the thermodynamics principles, according to Eqs. (48) and (49) (SCHEUFELE et al., 2016). Therefore, we adjust each equilibrium model to a set of results obtained at de same pH, but considering the results at temperatures of 25, 35 and 45°C. Thus, to each pH tested, we obtain the parameters ΔH° and ΔS° for each equilibrium

constant of the models, more the parameters related with the capacity of the sorbent, as q_m , n , a_K , and r (one value for each pH-T pair).

Firstly, all models of Table 9 was adjusted of each pH investigated (3.0, 5.5 and 8.0) and the power of prediction was evaluated by the computation of the determination coefficients (R^2) of the regressions. Based on these values, in this step some prominent models were selected for application of a variance analysis.

Thus, in a second step, a variance analysis (F-test) was applied to compare the different prominent models selected. The comparison was made between pairs of models (groups), denoted by “G1” and “G2”. In this test, the generic model “G2” has a larger number of parameters than the generic model “G1”. In this manner "G2" model has a more powerful to predict the response variable. The null hypothesis assumes that the variance associated to the models “G2” and “G1” (variability between groups) is comparable to the variance associated to the model “G2” (variability within the group G2). If the null hypothesis is true, the model “G2” will not be significantly more appropriate than the model “G1”. The Fischer parameter (F-value) is available by the Eq (51). In this equation: $RSS_{"k"} = \sum_{i=1}^{nt} [(q_e)_{\text{mod "k"}} - (q_e)_{\text{exp}}]^2$ is the residual sum of squares of a model “k”; $(q_e)_{\text{mod "k"}}$ is the response variable obtained by the generic model “k”; $(q_e)_{\text{exp}}$ is the experimental value of the response variable; $np_{G2} - np_{G1}$ and $nt - np_{G2}$ represents the degrees of freedom associated with the statistical test; nt is the number of experimental data adjusted by the model, and np_k is the number of parameters of the generic model “k”. A statistical p-value (probability of the null hypothesis to be true) of 0.05 was used as the critical one to reject the null hypothesis.

$$F_0 = \left(\frac{RSS_{G1} - RSS_{G2}}{np_{G2} - np_{G1}} \right) / \left(\frac{RSS_{G2}}{nt - np_{G2}} \right) \quad (51)$$

The total number of experiments takes into account the data obtained at the temperatures of 25, 35, and 45°C, for each pH's considered. The total number of parameters account the following: (i) two thermodynamic proprieties (ΔH° and ΔS°) for each pH and for each equilibrium constant present in the isotherm model; (ii) for the others parameters presents in the equilibrium model, was necessary adopt one value for each temperature-pH pair tested.

4.5. RESULTS AND DISCUSSION

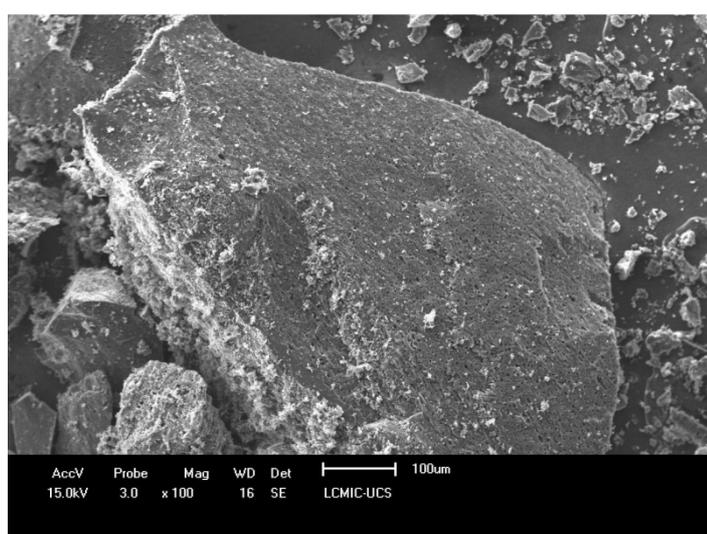
4.5.1. Adsorbent characterization

The results of N₂ physisorption analysis for the original granular AC (GAC) and iron-impregnated granular AC (GAC-Fe) are summarized in Table 10. It is observed that the impregnation procedure reduces by 26% and 25% of the specific surface area and total pore volume, respectively. However, the average pore diameter not shows a significantly change. This was probably related to the coverage of small pores by the iron oxides impregnation. The N₂ adsorption isotherm was exhibit typical type I curve for both materials.

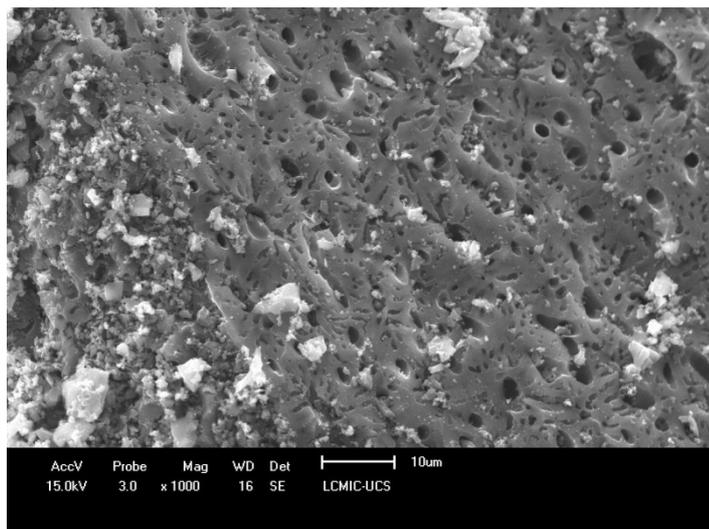
Table 10. Morphological proprieties of GAC and FeGAC obtained by N₂ physisorption.

Sorbent	Specific surface area (m ² g ⁻¹)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Average pore diameter (nm)
Granular AC	595.38	0.338	3.353
Fe-impregnated granular AC	442.23	0.254	3.348

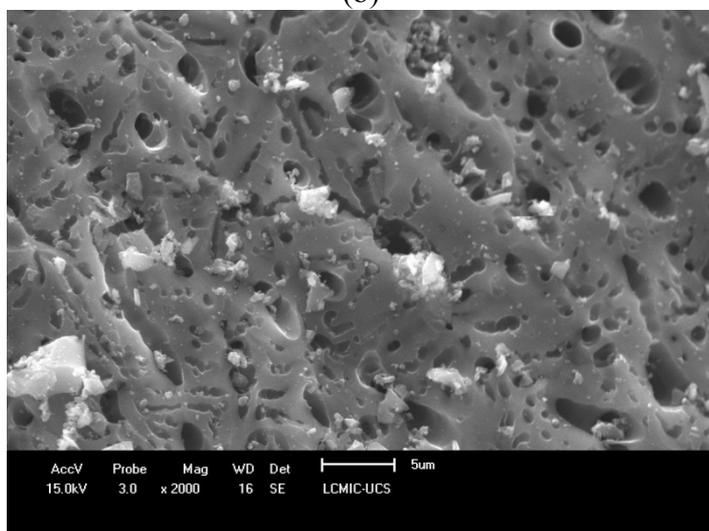
The morphology of the surface of GAC-Fe is presented in the Fig. 5. This figure shows a well distributed porosity on the solid surface and the presence of cavities with sizes between 1 and 2.5μm.



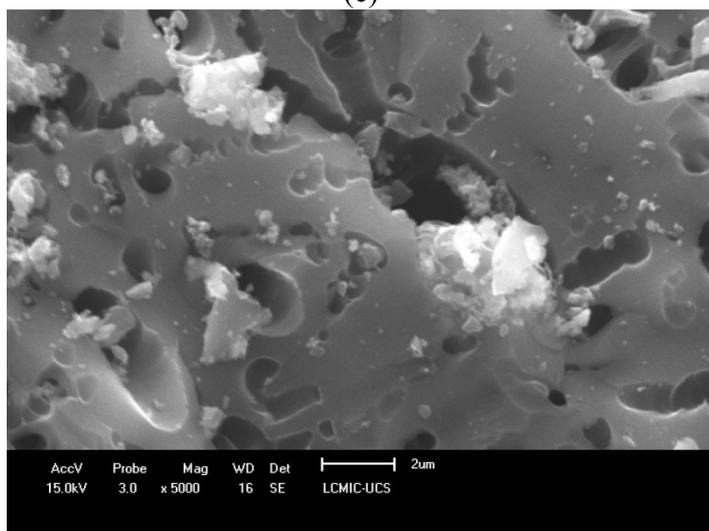
(a)



(b)



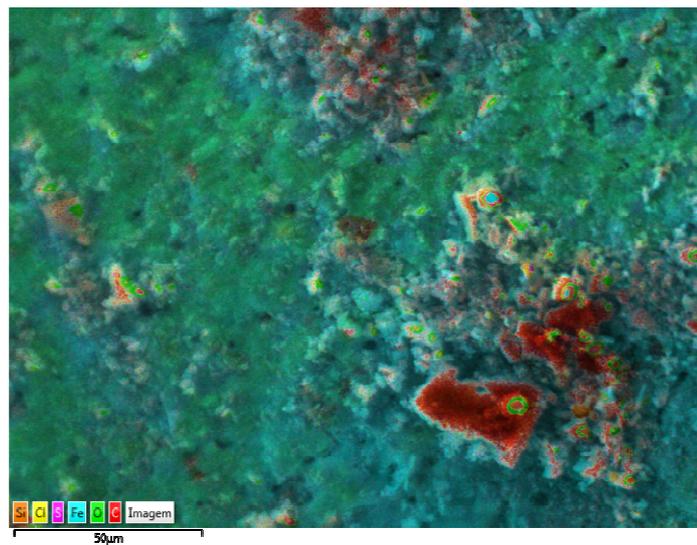
(c)



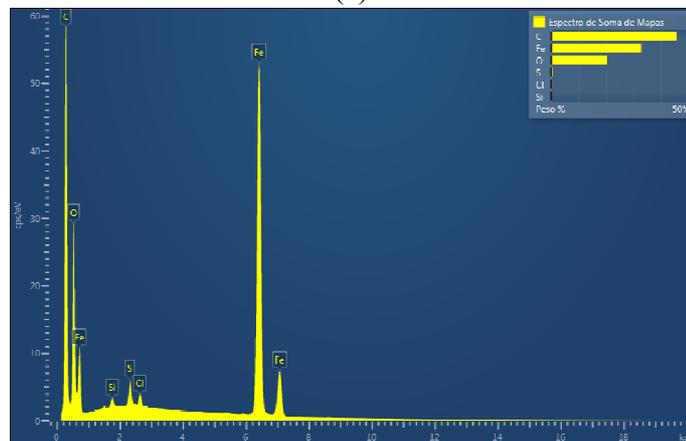
(d)

Figure 5. SEM of GAC-Fe. Magnifications: (a) x100, (b) x1000, (c) x2000, and (d) x5000.

The SEM-EDS image of Fig. 6 shows the elemental distribution in the solid surface, by semi-quantitative analysis. The major elements at the surface are Carbon (red, about 46%), Iron (blue, 32%) and Oxygen (green, 20%). In the Appendix A, are presented maps for the elements identified by EDS. The iron presents a good distribution, whereas the oxygen is in more intensity in some regions of the image. This can be attributed to a non-homogeneous oxidation of the matrix.



(a)



(b)

Figure 6. SEM-EDS of GAC-Fe: (a) elemental distribution map; (b) EDS spectrum.

The thermogravimetric analysis (Fig. 7) shows that the GAC presents a slight weight loss from 100 to 450 °C, and 90% from 450 to 620°C. Until 100°C the weight loss was associated with the moisture vaporization. The GAC-Fe presents a rapid reduction of 19% until 450°C, with the major loss of 75% from 450 to 620°C. An exothermal peak can be observed at 380°C. This can be related to dehydroxylation of goethite to hematite (FARIS et

al., 2017; FERREIRA et al., 2012). The total ash of the commercial GAC was about 5.5% and of the CAG-Fe was 7.7%, showing an increase in the total ash of 2.2% with the impregnation.

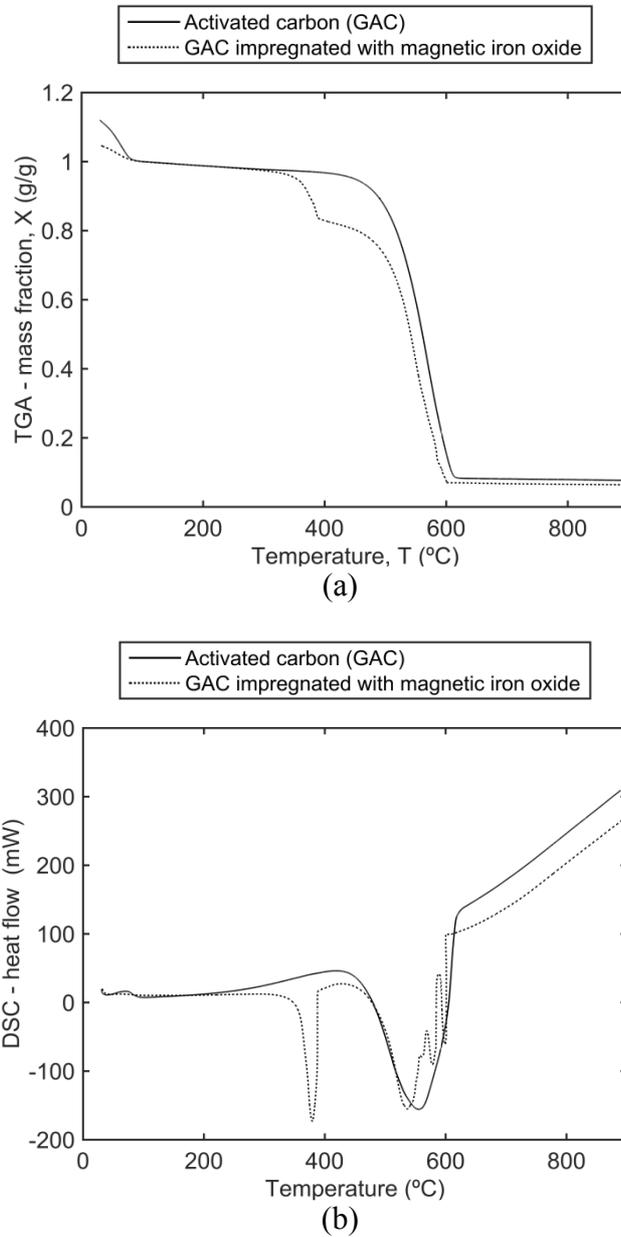


Figure 7. TGA-DSC thermogravimetric analysis: (a) weight loss; (b) heat flow.

The superficial charge of the GAC-Fe (Fig. 8), shows that the point of zero charge (pH_{ZPC}) value remained in the 3.5 to 7.0 range.

The surface is positively charged in when $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$, and negatively charged when $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$. Given the anionic character of phosphate, the use of adsorbent in pH below the pH_{ZPC} (in which a net positive charge is observed) promoting electrostatic attraction of the negatively charged phosphate ion. However, pH_{ZPC} measured was below of some values

reported in the literature for ferric adsorbents: 4.1 (ZHOU et al., 2014), 6.0 (WANG et al., 2016a), 6.5–7.5 (WANG et al., 2016b), 8.03 (YANG; XU; YU, 2016), 9.5 (LALLEY et al., 2016), 9.98 (MITROGIANNIS et al., 2017).

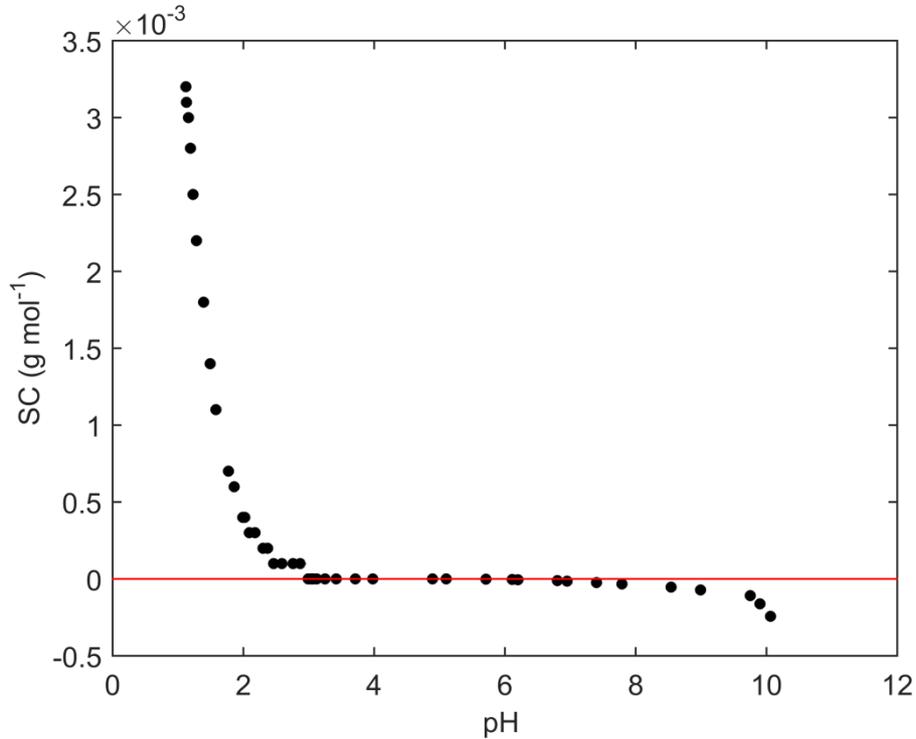


Figure 8. Superficial charge (SC) of GAC-Fe.

4.5.2. Adsorption equilibrium: models adjust and selection

The application of an isotherm model to the equilibrium of adsorption provides useful information's in the process mechanism. To understand the phenomenological basis of the adsorption of phosphate in the GAC-Fe, the models presented in the Table 9 were investigated to adjust the equilibrium data for temperatures of 25, 35 and 45°C, and for pH's 3.0, 5.5, and 8.0. For select the most suitable model, was employed a two-step procedure: the adjustment of model parameters by nonlinear regression; followed by models comparison by variance analysis.

Is important to note that for adjusting the experimental data with the same pH, but in different temperatures, each equilibrium constant was described as a function of the temperature by Eqs. (48) and (49). In this manner, the adjusted parameters are the standard state enthalpy and entropy changes, ΔH° and ΔS° related to the equilibrium constant.

In the Table 11 are presented the determination coefficients of the regressions for each isotherm model and for each pH (including all temperatures data). The best mean of R^2 is

obtained by the monolayer two surface sites model (MonoL2SS) developed in this work. However, the MonoL2SS presents more adjustable parameters than Langmuir, Freundlich, Khan and BET. The model of multilayer two surface sites (MultiL2SS) presents correlation coefficients less than zero, so it was discarded for the next analyses.

Table 11. Determination coefficients R^2 for prediction of experimental data (pH's 3.0, 5.5, and 8.0; temperatures 25, 35, and 45°C) by various equilibrium models.

Isotherm model	pH*			Mean
	3.0	5.5	8.0	
Langmuir	0.7558	0.8974	0.7728	0.8087
Freundlich	0.9800	0.9485	0.7987	0.9090
Khan	0.9845	0.9885	0.9339	0.9690
BET	0.9257	0.9666	0.8845	0.9256
MonoL2SS – Monolayer two surface sites	0.9887	0.9905	0.9779	0.9857
MultiL2SS – Multilayer two surface sites	<0	<0	<0	<0

* In each pH were included the data for temperatures of 25, 35 and 45°C.

In the second step, were performing a variance analysis to determine the statistically more suitable model (Table 12). The comparisons were made by pairs of models, grouped in “G1” and “G2” (with $np_{G2} > np_{G1}$). The first comparison was made by MonoL2SS and Khan model that exhibit 0.7% of probability to null hypothesis be true (was adopted critical p-value of 0.05). In this manner, the MonoL2SS is statistically better, and then was used for the next step of comparison. Also, were performed a comparison with BET, Freundlich, and Langmuir isotherms. In this manner, the new proposed equilibrium model - MonoL2SS – is the statically better than the others relationships analyzed. The Fig. 9 presents the MonoL2SS model vs. experimental results, showing a good data adjustment.

Table 12. Analysis of variance for comparison of different equilibrium models.

Groups (models)		Between-groups variability		Within-group “G2” variability		Variance analysis ¹		
G1	G2	Sum of squares	Degrees of freedom	Sum of squares	Degrees of freedom	F-value ₂	p-value ³	Decision ⁴
Khan (<i>np</i> = 24)	MonoL2S S (<i>np</i> = 30)	0.0420	6	0.0777	39	3.519	0.007	G2
BET (<i>np</i> = 21)	MonoL2S S (<i>np</i> = 30)	0.3842	9	0.0777	39	21.44	<0.00 ₁	G2
Freundlich (<i>np</i> = 15)	MonoL2S S (<i>np</i> = 30)	0.1699	15	0.0777	39	5.689	<0.00 ₁	G2
Langmuir (<i>np</i> = 15)	MonoL2S S (<i>np</i> = 30)	1.3693	15	0.0777	39	45.85	<0.00 ₁	G2

¹ Null hypothesis: variability associated to the response prediction by the model of G1-group (with less number of parameters) be not significantly different of the response prediction by the model of G2 group (with more number of parameters);

² Fisher’s parameter (ratio between variances);

³ The probability of the null hypothesis be true;

⁴ Based in confidence level of 95%, the best model is of the group: G1 (p-value > 0.05), indicating weak evidence against the null hypothesis (fail to reject); or G2 (p-value ≤ 0.05), showing sufficing evidence for reject the null hypothesis.

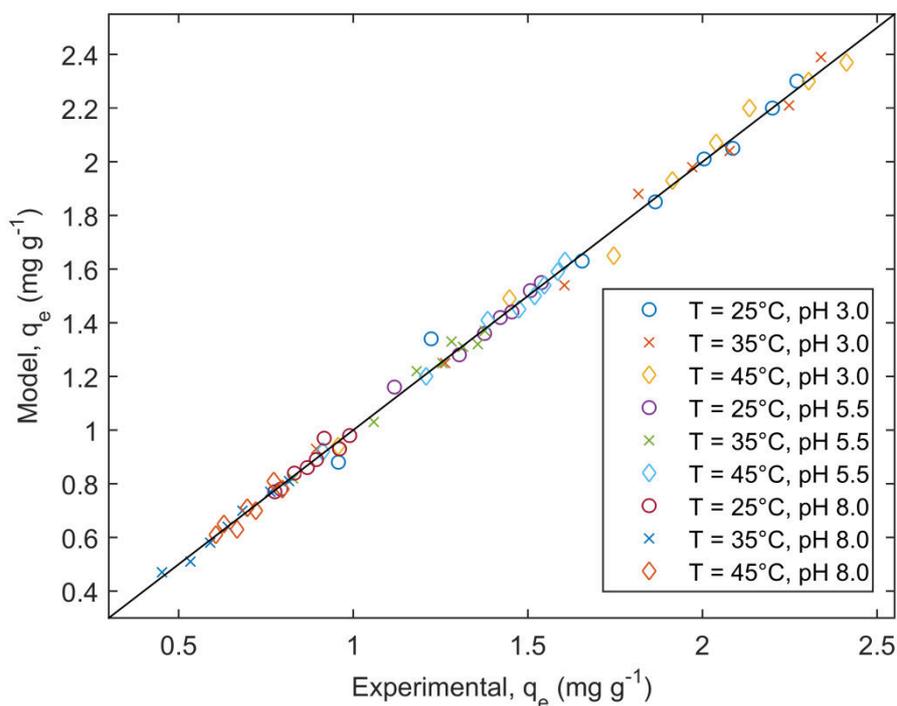


Figure 9. MonoL2SS isotherm model prediction vs. experimental results ($R^2 = 0.9960$).

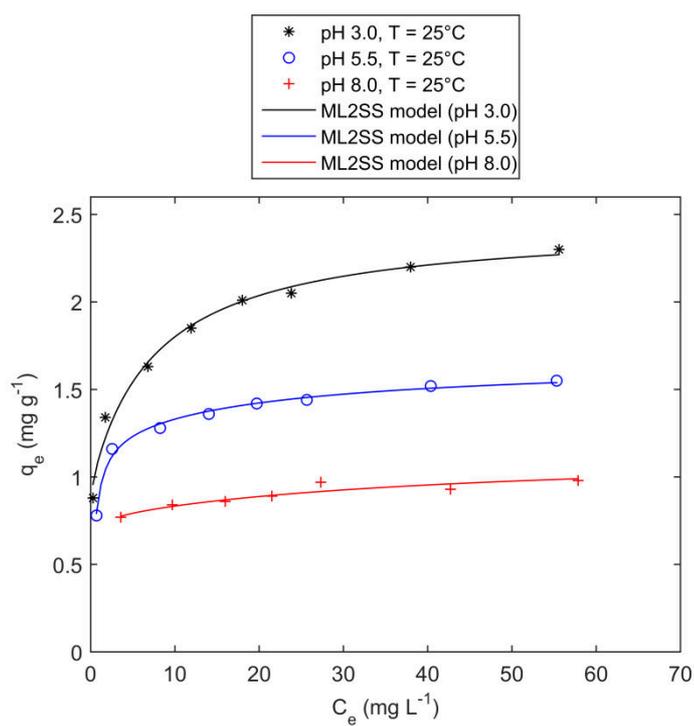
4.5.3. MonoL2SS adsorption isotherm and thermodynamic

Using the monolayer two surface sites isotherm (that was determined as the better model), the results from the non-linear parameters estimation was presented in the Table 13, and Fig. 10 shows the experimental data and modeled curves. The monolayer maximum capacity of the adsorption (q_m) presents a decrease from pH 3.0 to 8.0 suggesting the action of electrostatic attraction and repulsive forces because of the charge of the adsorbent (Fig. 8) and the anionic species phosphate in the pH range ($H_2PO_4^-$). In this manner, the adsorption capacities in equilibrium (Fig. 10) also show an increase with the decrease in pH. The temperature does not show an expressive change in q_m in the range between of 25 to 45°C.

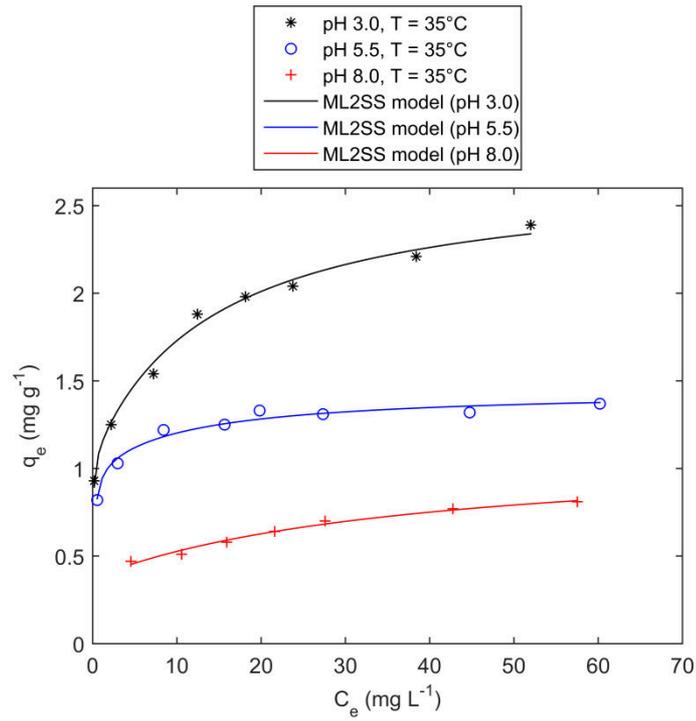
Table 13. Parameters values of the monolayer two surface sites model for adsorption of phosphate in GAC-Fe.

Parameters	pH		
	3.0	5.5	8.0
q_m (mg g ⁻¹)	2.452	1.668	1.120

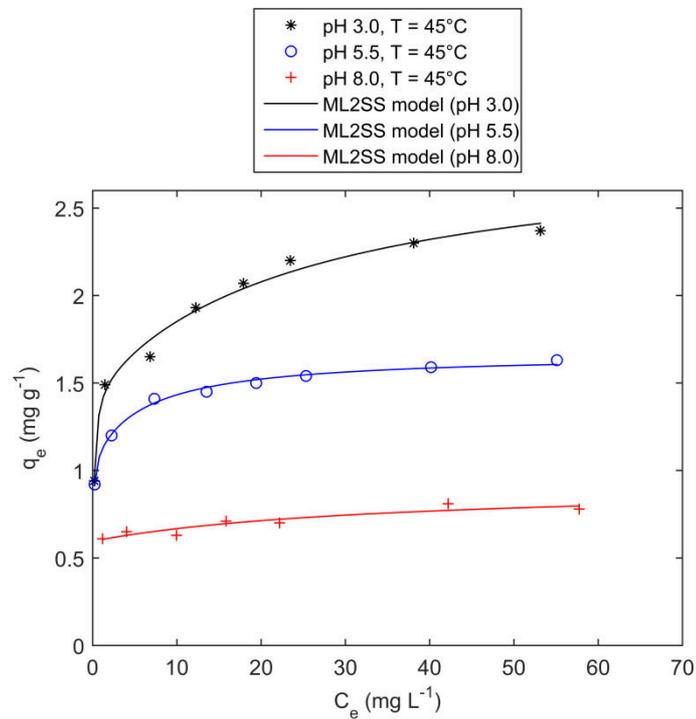
		35	2.692	1.449	1.160
		45	2.874	1.668	0.942
r		25	0.612	0.249	0.266
		35	0.603	0.298	0.668
		45	0.483	0.354	0.364
Surface site type 1	ΔH°_{S1} (kJ mol ⁻¹)		-48.55	49.34	6.93
	ΔS°_{S1} [kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]		-0.0938	0.2257	0.0769
Surface site type 2	ΔH°_{S2} (kJ mol ⁻¹)		-83.84	83.77	5285.21
	ΔS°_{S2} [kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]		-0.1600	0.3743	17.8301



(a)



(b)



(c)

Figure 10. Phosphorus adsorption isotherms (experimental vs. MonoL2SS model) for pHs of 3.0, 5.5, and 8.0, in different temperatures: (a) 25°C; (b) 35°C; (c) 45°C.

The model results (Table 13) also permit an evaluation of the energetic of the adsorption in S1 and S2 active surface site types. We can observe in the Fig. 11 that the process in both sites is spontaneous and favorable in the temperature range of 25-45°C. For pH 3.0, ΔG° increase with temperature in both sites ($\Delta S^\circ < 0$), whereas for pH 5.5 and 8.0, the increase of temperature tends to a less energetically favorable process. However, can be distinguish different energetic levels between S1 and S2 sites (-22.4 to -16.0 kJ/mol for S1 and <-27.8 kJ/mol for S2). The results of pH 8.0 and site S2 are inconclusive because the magnitude order of the parameters obtained. Analyzing the thermodynamic parameters of pH 3.0, we can suggest that a chemisorptions process occurs at the S2 active surface site. In fact, by analysis of standard state enthalpy of the process (Table 13), the adsorption at the S2 site is a more exothermic than the S1 active surface site, suggesting the prevalence of the electrostatic attraction forces (6-80 kJ/mol (SCHEUFELE et al., 2016)). On the other hand, at pH 5.5 (close to pH_{ZPC}) was shown a standard state endothermic effect in both sites but with more pronounced energy compensation by temperature ($\Delta S^\circ > 0$). The fraction of active site type 1 (less favorable) – parameter r – exhibit values from 0.48 to 0.61 at pH 3.0, with a tendency of decrease with an increase of temperature. On the other hand, the pH 5.5 shows a 25 to 35% of the S1 active site, with the linear increase with temperature. The results are in accordance tendency observed for ΔG° (Fig. 11). The pH 8.0 results are inconclusive (see Table 13).

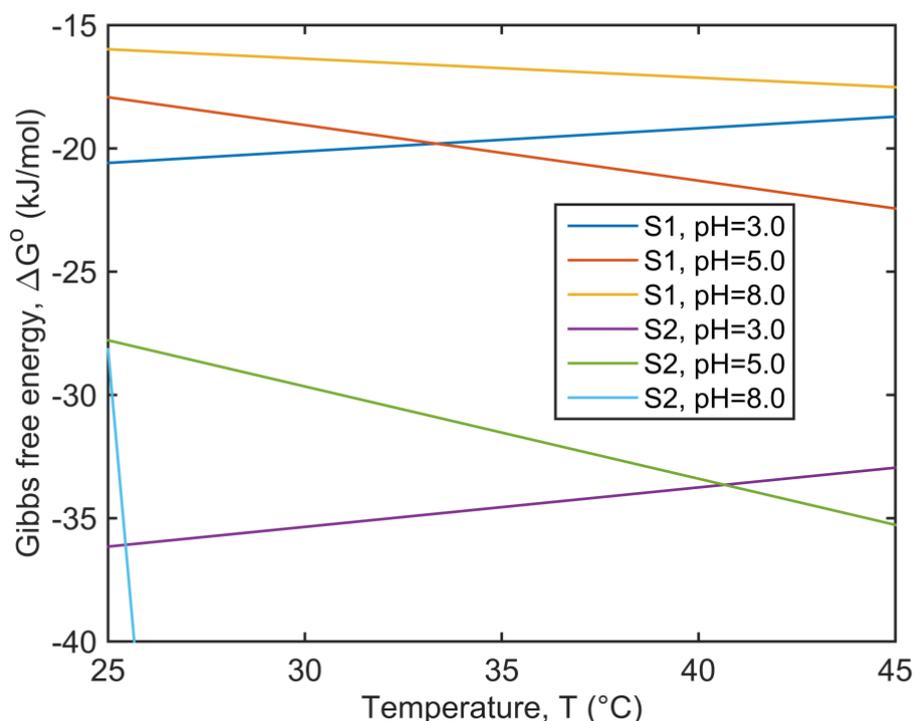


Figure 11. Standard state free Gibbs energy of adsorption in active sites S1 and S2 at different pHs.

4.5.4. Adsorption kinetics: model development and results

The kinetics of the phosphorus adsorption in GAC-Fe was investigated in a batch system at pH 5.5. The kinetic experiments employ different initial concentrations of phosphorus (4, 25 and 50 mg L⁻¹) and temperatures (25, 35 and 45°C).

To determine the rate controlling step in the adsorption process, we adjust several kinetic models: (i) external mass transfer (EMTC), Eq. (26); (ii) internal mass transfer (IMTC), Eq. (31); (iii) adsorption in the active site (MMASC); (iv) pseudo-first order (PFO) models, considering single and dual kinetic; and (iv) pseudo-second order (PSO) models, considering single and dual kinetic. The MMASC model, developed in a previous section, was applied considering also the active sites at the solid surface (S1 and S2 sites), since the monolayer two surface sites equilibrium model (MonoL2SS) was showed as the best for the system analyzed. In this way, was used the Eq. (36) with disregarding the last term on the right side of the equation. For the pseudo-order kinetic models, in view of the MonoL2SS validity, were tested both forms proposed in the previous section: considering single (Eq. (37), $\alpha = 1$ and $\alpha = 2$) and dual rate (Eq. (38) and (39), for $\alpha = 1$ and $\alpha = 2$).

The results of the nonlinear models adjustment were presented in the Table 14. By comparison of the determination coefficient (R^2) is simple to note that the internal diffusion resistance (IMTC) model is the best to describe the experimental data. The model presents the best adjustment, even with the less number of parameters. Is important to note that in all models adjustment, were considered that the equilibrium conditions vary along the time, and were evaluated by the MonoL2SS model. Also, the Arrhenius law was used to describe the kinetic parameter as a function of temperature.

Table 14. Kinetics parameters of phosphate adsorption at pH 5.5 for different initial concentrations and temperatures.

Model	Kinetic parameter	Kinetic parameter expressed in Arrhenius form			R^2
		Pré-exponential factor A		Activation energy, E_a (J mol ⁻¹)	
EMTC	k_f	8.346×10^{-2}	min ⁻¹	15.01	0.6866
IMTC	D_{ef}	4.959×10^{-7}	cm ² min ⁻¹	1.5644×10^{-3}	0.9882
MMASC	k_{S1}	6.429×10^{-10}	L mg ⁻¹ min ⁻¹	3.078×10^4	0.8204
	k_{S2}	1.634×10^{-3}	L mg ⁻¹ min ⁻¹	5.125×10^3	
PFO, single rate	k_1	1.397×10^{-3}	min ⁻¹	1.888	0.9635
PFO, dual rate	$k_{1,S1}$	3.920×10^{-4}	min ⁻¹	6.129	0.9642
	$k_{1,S2}$	1.714×10^{-3}	min ⁻¹	18.59	
PSO, single rate	k_2	1.936×10^{-3}	g mg ⁻¹ min ⁻¹	1.165×10^{-4}	0.9749
PSO, dual rate	$k_{2,S1}$	2.287×10^{-2}	g mg ⁻¹ min ⁻¹	3.031×10^3	0.9743
	$k_{2,S2}$	2.782×10^{-3}	g mg ⁻¹ min ⁻¹	3.258×10^2	

The IMTC model results can be seen in the Figures 12 and 13. In the Figure 12 show the effect of temperature on the adsorption kinetics. The $D_{ef} \cong 4.959 \times 10^{-7}$ cm² min⁻¹ is not

significantly influenced by temperature, since E_a parameter presented a low magnitude order (see Table 14). However, the adsorption equilibrium is favored in temperature of 45°C.

In the Figure 13 can be highlighted that the effect of initial concentration also change the equilibrium concentration and not have an influence on the D_{ef} , according to theoretical basis.

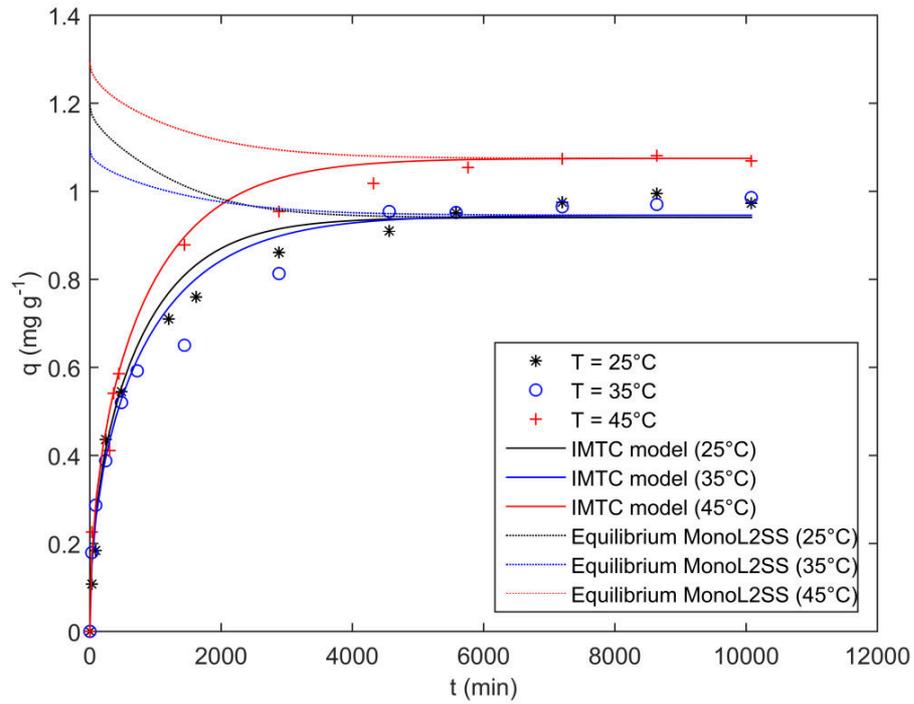


Figure 12. IMTC kinetic model of phosphorus adsorption at pH 5.5, in the temperature: 25°C, 35°C and 45°C.

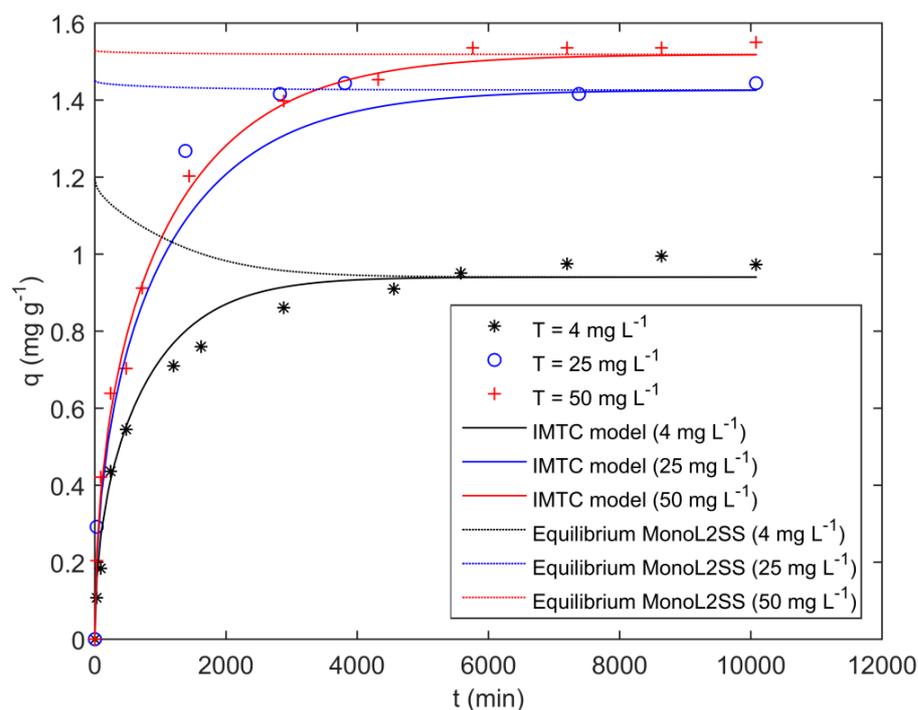


Figure 13. IMTC kinetic model of phosphorus adsorption at pH 5.5, in the initial concentrations: 4 mg L⁻¹, 25 mg L⁻¹ and 50 mg L⁻¹.

4.6. CONCLUSIONS

Granular activated carbon (from coconuts shells) was impregnated with magnetic iron oxides by chemical precipitation technique and tested for phosphate adsorption. The impregnation procedure reduces about 25% of the specific surface area and total pore volume. The solid surface presents well distributed porosity and a homogeneous distribution of iron. By investigation of equilibrium of adsorption, was developed and validated an isotherm model that considers monolayer adsorption in two types of surface sites. The thermodynamic investigation shows that each of the active surface sites exhibits different energetic levels, suggesting two types of adsorption mechanism. The maximum monolayer capacity increase with the reduction of pH, mainly by electrostatic attraction/repulsion between the superficial charge and the anionic phosphate species. Based on the knowledge of the phenomena involved in the adsorption process, was tested different kinetic models, that represent different adsorption-rate controlling steps. The internal mass transfer step was showed as the limiting rate of adsorption, indicating the presence of microporosity in the adsorbent. Finally, the work contributes to the knowledge and development of a new adsorbent, based on iron oxides impregnation.

4.7. APPENDIX A: SEM-ED IMAGES OF DISTRIBUTION OF MAJOR ELEMENTS IN THE SORBENT SURFACE

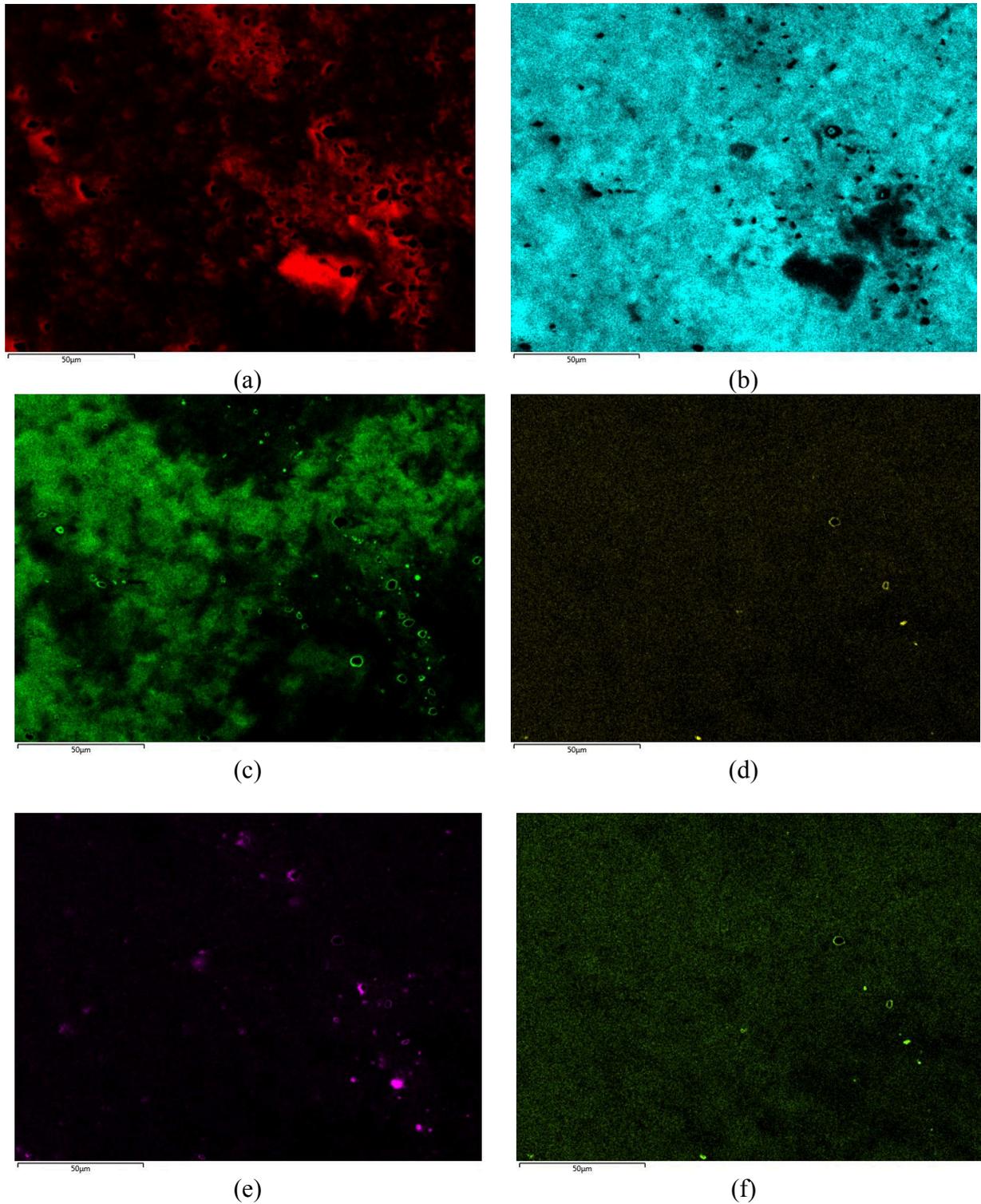


Figure 14. SEM-EDS of iron impregnated AC showing maps of chemical elements distribution: (a) Carbon; (b) Iron; (c) Oxygen; (d) Chlorine; (e) Silicon; (f) Sulfur.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, a partir de testes preliminares, foi definido um método de impregnação de óxidos de ferro magnético em carvão ativado granular (CAG), que envolveu a aplicação da técnica de precipitação química, realizada duas vezes em sequência. Também foi determinado que o CAG-Fe produzido deve ser armazenado em ambiente inerte (atmosfera de argônio) até a sua utilização nos processos de adsorção, visando não alterar de forma significativa seu desempenho (ACELAS et al., 2015).

A partir da análise das características do CAG-Fe observou-se que o adsorvente apresentou porosidade bem distribuída e distribuição homogênea de óxidos de ferro na superfície.

Os resultados obtidos com a análise do pH_{PCZ} mostraram carga positiva do adsorvente em pH menor que 3.5. Isto explica a maior afinidade do CAG-Fe com o fósforo em pH ácido, uma vez que o fosfato possui carga negativa, favorecendo a atração através de forças eletrostáticas.

Através da investigação do equilíbrio de adsorção, foi desenvolvido e validado um modelo de isoterma que considera a adsorção em monocamada em dois tipos de sítios na superfície. A investigação termodinâmica mostrou que cada um dos sítios ativos exibe diferentes níveis energéticos, sugerindo dois diferentes tipos de mecanismos de adsorção. Com a análise da termodinâmica do processo observou-se que ocorre processo de quimissorção no sítio ativo do tipo 2, sendo esse o sítio ativo mais exotérmico em pH ácido.

Estudos cinéticos demonstraram que a etapa limitante do processo de adsorção foi a difusão interna na partícula. Também, temperatura e concentração inicial não apresentaram influência no coeficiente de difusão efetivo.

A partir da execução da presente pesquisa, sugere-se em trabalhos futuros, aprimorar o processo de impregnação objetivando o aumento da capacidade de adsorção do CAG-Fe, e a realização de procedimentos para recuperação do fósforo adsorvido na matriz carbonosa impregnada com óxidos de ferro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACELAS, N. Y.; MARTIN, B.; LOPEZ, D.; JEFFERSON, B. Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media. **Chemosphere**, v. 119, p. 1353–1360, 2015.
- AL-OTHMAN, Z. A.; ALI, R.; NAUSHAD, Mu. 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.
- ALTMANN, J. REHFELD, D.; TRADER, K.; SPERLICH, A.; JEKEL, M. Combination of granular activated carbon adsorption and deep-bed filtration as a single advanced wastewater treatment step for organic micropollutant and phosphorus removal. **Water Research**, v. 92, p. 131–139, 2016.
- ANANDKUMAR, J.; MANDAL, B. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using Bael fruit (*Aegle marmelos correa*) shell as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2–3, p. 633–640, 2009.
- ANTUNES, M. **Utilização do bagaço da uva isabel para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso**. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Caxias do Sul, 2011.
- APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater). **Standard Methods**, p. 5–16, 1998.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th Ed. ed. Whashington - DC.
- ASHLEY, K.; CORDELL, D.; MAVINIC, D. A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. **Chemosphere**, v. 84, n. 6, p. 737–746, 2011.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1–3, p. 219–243, 2003.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Campinas, 2006.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BUŽANČIĆ, M.; GLADAN, Z. N.; MARASOVIC, I.; KUSPILIC, G.; GRBEC, B. Eutrophication influence on phytoplankton community composition in three bays on the eastern Adriatic coast. **Oceanologia**, v. 58, n. 4, p. 302–316, 2016.

CASTRO, C.; GUERREIRO, M. C.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; ANASTACIO, A. S. Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 609–614, 2009.

CASTRO, S. R.; CRUTCHIK, D.; GARRIDO, J. M.; LANGE, L. C. Precipitação de estruvita: recuperação de nitrogênio e fósforo utilizando fontes alternativas de reagentes. 2014. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 2, p. 259-268, 2014.

CHEN, B.; CHEN, Z.; LV, S. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 716–723, 2011.

CHOI, J.; CHUNG, J.; LEE, W.; KIM, J. O. Phosphorous adsorption on synthesized magnetite in wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 198–203, 2016.

ÇIFÇI, D. İ.; MERİÇ, S. Manganese adsorption by iron impregnated pumice composite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 522, p. 279–286, 2017.

COLEMAN, T. F.; LI, Y. An Interior Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds. **SIAM Journal on Optimization**, v. 6, n. 2, p. 418–445, 1996.

CONAMA. Resolução n 357, 18 de março de 2005. **Diário Oficial**, n. 053, p. 58–63, 2005.

CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. **Diário Oficial da União**, p. 9, 2011.

CORDELL, D.; DRANGERT, J. O.; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food

security and food for thought. **Global Environmental Change**, v. 19, n. 2, p. 292–305, 2009.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2 ed. New York: Oxford University Press, 1975.

DERYLO-MARCZEWSKA, A.; BLACHINO, M.; MARCZEWSKI, A. W.; SWIATKOWSKI, A.; BUCZEK, B. Adsorption of chlorophenoxy pesticides on activated carbon with gradually removed external particle layers. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 408–418, 2017.

DURANOĞLU, D.; TROCHIMCZUK, 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.

EBADI, A.; SOLTAN MOHAMMADZADEH, J. S.; KHUDIEV, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? **Adsorption**, v. 15, n. 1, p. 65–73, 2009.

FAN, C.; LI, K.; HE, Y.; WANG, Y.; QIAN, X.; JIA, J. Evaluation of magnetic chitosan beads for adsorption of heavy metal ions. **Science of the Total Environment**, v. 627, p. 1396–1403, 2018.

FARIS, N.; TARDIO, J.; RAM, R.; BHARGAVA, S.; POWNCEBY, M. I. Investigation into coal-based magnetizing roasting of an iron-rich rare earth ore and the associated mineralogical transformations. **Minerals Engineering**, v. 114, n. August, p. 37–49, 2017.

FERREIRA, M. M.; VARAJÃO, A. F. D. C.; MORALES-CARRERA, A. M.; PERALTA-SANCHEZ, M. G.; COSTA, G. M. Transformações mineralógicas e cristal químicas decorrentes dos ensaios termais em argilas caulínicas ferruginosas (Mineralogical and crystallochemical transformations originated from. **Cerâmica**, v. 58, p. 105–110, 2012.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2–10, 2010.

FU, R.; LIU, Y.; LOU, Z.; WANG, Z.; BAIG, S.; XU, X. Adsorptive removal of Pb(II) by magnetic activated carbon incorporated with amino groups from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 62, p. 247–258, 2016.

GE, J.; MENG, X.; SONG, Y.; TERRACCIANO, A. Effect of phosphate releasing in

activated sludge on phosphorus removal from municipal wastewater. **Journal of Environmental Sciences**, p. 1–8, 2017.

GERARDI, M. H. **Troubleshooting the Sequencing Batch Reactor Michael**. New Jersey: Wiley, 2010.

GYPSER, S.; HIRSCH, F.; SCHLEICHER, A. M.; FREESE, D. Impact of crystalline and amorphous iron- and aluminum hydroxides on mechanisms of phosphate adsorption and desorption. **Journal of Environmental Sciences**, p. 1–15, 2017.

HAN, Z.; SANI, B.; MROZIK, W.; OBST, M.; BECKIIGHAN, B.; KARAPANAGIOTI, H. K.; WERNER, D. Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars. **Water Research**, v. 70, p. 394–403, 2015.

HE, R.; PENG, Z.; LYU, H.; HUANG, H.; NAN, Q.; TANG, J. Synthesis and characterization of an iron-impregnated biochar for aqueous arsenic removal. **Science of the Total Environment**, v. 612, p. 1177–1186, 2018.

HENRIQUE, I. N.; SOUSA, J. T.; CEBALLOS, B. S. O.; BRASIL, D. P. Remoção biológica de fósforo em reatores em bateladas sequenciais com diferentes tempos de retenção de sólidos. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 15, n. 2, p. 197–204, 2010.

HUANG, H.; ZHANG, P.; ZHANG, Z.; LIU, J.; XIAO, J.; GAO, F. Simultaneous removal of ammonia nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 127, p. 302–310, 2016.

HUANG, J.; XU, C. C.; RIDOUTT, B. G.; WANG, X. C.; REN, P. 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.

KALINKE, C.; OLIVEIRA, P. R.; OLIVEIRA, G. A.; MANGRICH, A. S.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; BERGAMINI, M. F. Activated biochar: Preparation, characterization and electroanalytical application in an alternative strategy of nickel determination. **Analytica Chimica Acta**, v. 983, p. 103–111, 2017.

KHAN, A.; ATAULLAH, R.; AL-HADDAD, A. Equilibrium Adsorption Studies of Some

Aromatic Pollutants from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon at Different Temperatures. **Journal of colloid and interface science**, v. 194, n. 194, p. 154–65, 1997.

KIM, J. H.; AN, B.; LIM, D. H.; PARK, J. Y. Electricity production and phosphorous recovery as struvite from synthetic wastewater using magnesium-air fuel cell electrocoagulation. **Water Research**, v. 132, p. 200–210, 2018.

KONG, L.; TIAN, Y.; LI, N.; LIU, Y.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; ZUO, W. Highly-effective phosphate removal from aqueous solutions by calcined nano-porous palygorskite matrix with embedded lanthanum hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 162, n. June, p. 507–517, 2018.

KONGGIDINATA, M. I.; CHAO, B.; LIAN, Q.; SUBRAMANIAM, R.; ZAPPI, M.; DIANCHEN, D. **Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for adsorption of BTEX onto Ordered Mesoporous Carbon (OMC)**. v. 336, p. 249-259, 2017.

KOPPELAAR, R. H. E. M.; WEIKARD, H. P. Assessing phosphate rock depletion and phosphorus recycling options. **Global Environmental Change**, v. 23, n. 6, p. 1454–1466, 2013.

KRISHNA VENI, D.; KANNAN, P.; EDISON, T. N. J. I.; SENTHILKUMAR, A. Biochar from green waste for phosphate removal with subsequent disposal. **Waste Management**, v. 68, p. 752–759, 2017.

KRUK, D. J.; ELEKTOROWICZ, M; OLESZKIEWICZ, J. A. Struvite precipitation and phosphorus removal using magnesium sacrificial anode. **Chemosphere**, v. 101, p. 28–33, 2014.

KUNASCHK, M.; SCHMALZ, V.; DIETRICH, N.; DITTMAR, T.; WORCH, E . Novel regeneration method for phosphate loaded granular ferric (hydr)oxide - A contribution to phosphorus recycling. **Water Research**, v. 71, p. 219–226, 2015.

KUZAWA, K.; JUNG, Y. J.; KISO, Y.; YAMADA, T.; NAGAI, M.; LEE, T. G. Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent. **Chemosphere**, v. 62, n. 1, p. 45–52, 2006.

LALLEY, J.; HAN, C.; LI, X.; DIONYSIOU, D. D.; NADAGOUDA, M. N. Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: Kinetics, equilibrium, and

column tests. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1386–1396, 2016.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LI, G.; ZHAO, Z.; LIU, J.; JIANG, G. Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 1, p. 277–283, 2011.

LI, M.; LIU, J.; XU, Y.; QIAN, G. Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: A comparative review. **Environmental Reviews**, v. 24, n. May, p. 319–332, 2016.

LI, Y.; ZENG, C.; WANG, C.; ZHANG, L. Preparation of C@silica core/shell nanoparticles from ZIF-8 for efficient ciprofloxacin adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 343, p. 645–653, 2018.

LIU, J.; WAN, L.; ZHANG, L.; ZHOU, Q. Effect of pH, ionic strength, and temperature on the phosphate adsorption onto lanthanum-doped activated carbon fiber. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 364, n. 2, p. 490–496, 2011.

LUZ, A. D. **Aplicação de Processos Adsorptivos na Remoção de Compostos Btx Presentes em Efluentes Petroquímicos**. 2009. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009.

MA, J.; SUN, S.; CHEN, K. Facile and scalable synthesis of magnetite/carbon adsorbents by recycling discarded fruit peels and their potential usage in water treatment. **Bioresource Technology**, v. 233, p. 110–115, 2017.

MARQUES, R.; RIBERA-GUARDIA, A.; SANTOS, J.; CARVALHO, G.; REIS, M. A. M.; PIJUAN, M.; OEHMEN, A. Denitrifying capabilities of Tetrasphaera and their contribution towards nitrous oxide production in enhanced biological phosphorus removal processes. **Water Research**, v. 137, p. 262–272, 2018.

METCALF, L.; EDDY, H. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4. ed. New York: Mc Graw Hill, 2003.

MEZENNER, N. Y.; BENSMAILI, A. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 147, n. 2–3, p. 87–96, 2009.

MINES, P. D.; UTHUPPU, B.; THIRION, D.; JAKOBSEN, M. H.; YAVUZ, C. T.; ANDERSEN, H. R.; HWANG, Y. Granular activated carbon with grafted nanoporous polymer enhances nanoscale zero-valent iron impregnation and water contaminant removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 339, p. 22–31, 2018.

MITROGIANNIS, D.; PSYCHOYOU, M.; BAZIOTIS, I.; INGLEZAKIS, V. J.; KOUKOUZAS, N.; TSOUKALAS, N.; PALLES, D.; KAMITSOS, E.; OIKONOMOU, G.; MARKOU, G. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)₂treated natural clinoptilolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 510–522, 2017.

MONTE BLANCO, S. P. D.; SCHEUFELE, F. B.; MODENES, A. N.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; MARIN, P.; KROUMOV, A. D.; BORBA, C. E. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 466–475, 2017.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D.; GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R. M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, v. 40, n. 12, p. 2177–2183, 2002.

OUALI, A.; BELAROU, L. S.; BENGUEDDACH, A.; GALINDO, A. L.; PENA, A. Fe₂O₃-palygorskite nanoparticles, efficient adsorbates for pesticide removal. **Applied Clay Science**, v. 115, p. 67–75, 2015. a.

PARLAYICI, M.; PEHLIVAN, E. Removal of metals by Fe₃O₄loaded activated carbon prepared from plum stone (*Prunus nigra*): Kinetics and modelling study. **Powder Technology**, v. 317, p. 23–30, 2017.

QIN, B. Q.; GAO, G.; ZHU, G. W.; ZHANG, Y. L.; SONG, Y. Z.; TANG, X. M.; XU, H.; DENG, J. M. Lake eutrophication and its ecosystem response. **Chinese Science Bulletin**, v. 58, n. 9, p. 961–970, 2013.

REED, B. E.; MATSUMOTO, M. R. Modeling cadmium adsorption by activated carbon using

the Langmuir and Freundlich isotherm expressions. **Separation Science and Technology**, v. 28, n. 13 & 14, p. 2179–2195, 1993.

SCHEUFELE, F. B.; MODENES, A. N.; BORBA, C. E.; RIBEIRO, C.; ESPINOZA-QUINONES, F.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N. C. 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**, v. 45, n. 11, p. 3318–3330, 2011.

SERRANO, L.; REINA, M.; QUINTANA, X. D.; ROMO, S.; OLMO, C.; SORIA, J. M.; BLANCO, S.; FERNANDEZ-ALAEZ, C.; FERNANDEZ-ALAEZ, M.; CARIA, M. C.; BAGELLA, S.; KALETTKA, T. A new tool for the assessment of severe anthropogenic eutrophication in small shallow water bodies. **Ecological Indicators**, v. 76, p. 324–334, 2017.

SHAMPINE, L. F.; REICHEL, M. W. **The MATLAB ODE Suite**, v. 18, n. 1, p. 1–22, 1997.

SHEPHERD, J. G.; SOHI, S. P.; HEAL, K. V. Optimising the recovery and re-use of phosphorus from wastewater effluent for sustainable fertiliser development. **Water Research**, v. 94, p. 155–165, 2016.

SKEEL, R. D.; BERZINS, M. A Method for the Spatial Discretization of Parabolic Equations in One Space Variable. **SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing**, v. 11, n. 1, p. 1–32, 1990.

SU, Y.; CUI, H.; LI, Q.; GAO, S.; SHANG, J. K. Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles. **Water Research**, v. 47, n. 14, p. 5018–5026, 2013.

SU, Y.; YANG, W.; SUN, W.; LI, Q.; SHANG, J. K. Synthesis of mesoporous cerium-zirconium binary oxide nanoadsorbents by a solvothermal process and their effective adsorption of phosphate from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 268, p. 270–279, 2015.

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.

TESTS, Chemical. Standard Test Method for Total Ash in Leather 1. [s. l.], v. 51, n. C, p. 1–2, 1956.

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 10, p. 1664–1666, 1944.

TROBAJO, J. R.; ANTUNA-NIETO, C.; RODRIGUEZ, E.; GARCIA, R.; LOPEZ-ANTON, M. A.; MARTINEZ-TARAZONA, M. R. Carbon-based sorbents impregnated with iron oxides for removing mercury in energy generation processes. **Energy**, v. 159, p. 648–655, 2018.

URANO, K.; TACHIKAWA, H. Process Development for Removal and Recovery of Phosphorus from Wastewater by a New Adsorbent. 2. Adsorption Rates and Breakthrough Curves. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 8, p. 1897–1899, 1991.

VINHAL, J. O.; NEGE, K. K.; LAGE, M. R.; CARNEIRO, J. W. M.; LIMA, C. F.; CASSELLA, R. J. Adsorption of the herbicides diquat and difenzoquat on polyurethane foam: Kinetic, equilibrium and computational studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 145, n. April, p. 597–604, 2017.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 3 ed. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 7 ed. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

WANG, B. LEHMANN, J.; HANLEY, K.; HESTRIN, R.; ENDERS, A. Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH. **Chemosphere**, v. 138, p. 120–126, 2015.

WANG, D.; CHEN, N.; YU, Y.; HU, W.; FENG, C. Investigation on the adsorption of

phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 464, p. 277–284, 2016. a.

WANG, Y.; YU, Y.; LI, H.; SHEN, C. Comparison study of phosphorus adsorption on different waste solids: Fly ash, red mud and ferric–alum water treatment residues. **Journal of Environmental Sciences**, v. 50, p. 79–86, 2016. b.

WU, D.; CHEN, N.; YU, Y.; HU, W.; FENG, C. Water eutrophication evaluation based on semi-supervised classification: A case study in Three Gorges Reservoir. **Ecological Indicators**, v. 81, n. May, p. 362–372, 2017.

XING, B.; CHEN, T.; LIU, H.; QUING, C.; XIE, J.; XIE, Q. Removal of phosphate from aqueous solution by activated siderite ore: Preparation, performance and mechanism. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 80, p. 875–882, 2017.

YAN, H.; YU, H.; GUOYIN, W.; XUERUI, Z.; MINGSHENG, S.; LEI, F.; JIANHUA, D.; KUN, S.; DI, W.; BOTIAN, Z.; YE, Y. Water eutrophication evaluation based on rough set and petri nets: A case study in Xiangxi-River, Three Gorges Reservoir. **Ecological Indicators**, v. 69, p. 463–472, 2016.

YANG, X.; XU, G.; YU, H. Removal of lead from aqueous solutions by ferric activated sludge-based adsorbent derived from biological sludge. **Arabian Journal of Chemistry**, 2016.

YEOMAN, S.; STEPHENSON, T.; LESTER, J. N.; PERRY, R. The removal of phosphorus during wastewater treatment: A review. **Environmental Pollution**, v. 49, n. 3, p. 183–233, 1988.

YOON, S. Y.; LEE, C. G.; PARK, J. A.; KIM, J. H.; KIN, S. B.; LEE, S. H.; CHOI, J. W. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 341–347, 2014.

YU, S. M.; CHEN, C. L.; CHANG, P. P.; WANG, T. T.; LU, S. S.; WANG, X. K. Adsorption of Th(IV) onto Al-pillared rectorite: Effect of pH, ionic strength, temperature, soil humic acid and fulvic acid. **Applied Clay Science**, v. 38, n. 3–4, p. 219–226, 2008.

YUAN, X.; BAI, C.; XIA, W.; XIE, B.; AN, J. Phosphate adsorption characteristics of wasted

low-grade iron ore with phosphorus used as natural adsorbent for aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, n. 11, p. 3020–3030, 2015.

ZHANG, G.; LIU, H.; LIU, R.; QU, J. Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 335, n. 2, p. 168–174, 2009.

ZHANG, J.; SHEN, Z.; MEI, Z.; LI, S.; WANG, W. Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum(III) doped mesoporous silicates material. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 4, p. 507–511, 2010.

ZHANG, J.; SHEN, Z.; SHAN, W.; CHEN, Z.; MEI, Z.; LEI, Y.; WANG, W. Removal of phosphate by Fe-coordinated amino-functionalized 3D mesoporous silicates hybrid materials. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 2, p. 199–205, 2011.

ZHANG, L.; GAO, Y.; XU, Y.; LIU, J. Different performances and mechanisms of phosphate adsorption onto metal oxides and metal hydroxides: A comparative study. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 5, p. 1232–1239, 2016.

ZHANG, X.; LIN, H.; HU, B. The effects of electrocoagulation on phosphorus removal and particle settling capability in swine manure. **Separation and Purification Technology**, v. 200, p. 112–119, 2018.

ZHOU, L.; PAN, S.; CHEN, X.; ZHAO, Y.; ZOU, B.; JIN, M. Kinetics and thermodynamics studies of pentachlorophenol adsorption on covalently functionalized Fe₃O₄@SiO₂-MWCNTs core-shell magnetic microspheres. **Chemical Engineering Journal**, v. 257, p. 10–19, 2014.

ZHU, X.; LI, B.; YANG, J.; LI, Y.; ZHAO, W.; SHI, J.; GU, J. Effective Adsorption and Enhanced Removal of Organophosphorus Pesticides from Aqueous Solution by Zr-Based MOFs of UiO-67. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 1, p. 223–231, 2015.