

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos
Curso de Bacharelado em Química



Trabalho de Conclusão de Curso

Remoção de íons fosfato de águas residuais

Priscila Pedrotti

Pelotas, 2023.

Priscila Pedrotti

Remoção de íons fosfato de águas residuais

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Daniela Bianchini

Pelotas, 2023.

Priscila Pedrotti

Remoção de íons fosfato de águas residuais

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para a obtenção do grau de Bacharel em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 11/05/2023

Banca examinadora:

.....

Prof^a. Dra. Daniela Bianchini (Orientadora)

.....

Prof^a. Dra. Aline Joana Rolina Wohlmuth Alves Dos Santos

.....

Prof^a. Dra. Celia Francisca Centeno da Rosa

Resumo

O presente trabalho aborda a problemática do fenômeno da eutrofização dos corpos hídricos pela presença de altas concentrações de fosfato, nitrato e potássio em águas residuais, causando o desequilíbrio do meio e a perda da biodiversidade. Para evitar a chegada destes resíduos em corpos hídricos, este trabalho trata a remoção de íons fosfato por diferentes métodos de remoção de águas residuais, como a precipitação química, a remoção biológica de fósforo avançada, a eletrocoagulação e a adsorção. O trabalho apresenta com maior relevância o método de adsorção, desta forma foi realizada a revisão bibliográfica de três artigos sobre adsorção de íons fosfato com diferentes materiais adsorventes, por meio destes foi possível realizar considerações sobre os dados experimentais obtidos por cada autor e correlacioná-los. Com base nisso, os trabalhos selecionados foram “Filmes de sílica grande mesoporosa independentes decorados com lantânio como novos adsorventes para remoção eficiente de fosfato”, “Adsorção de nitrato e fosfato de solução aquosa usando resíduos de chá reticulados com aminas” e “Remoção de fosfato de solução por composto de sílica MCM-41 com casca de arroz: estudos cinéticos e de equilíbrio”. Desta forma, foi possível determinar que o adsorvente que obteve a maior capacidade de adsorção foi o resíduo de chá modificado com reticulação por amina com 99,51 mg/g. Além disso, foi constatado que os adsorventes seguem o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e isoterma de Langmuir de modo que as adsorções ocorrem em monocamada, apenas uma molécula é adsorvida em cada sítio, as moléculas dissolvidas não interagem entre si, a energia de adsorção é igualitária para todos os sítios ativos e o processo de adsorção é reversível, viabilizando um processo sustentável.

Palavras-chave: Adsorção. Fosfato. Águas residuais.

Abstract

This work addresses the issue of eutrophication of water bodies caused by high concentrations of phosphate, nitrate, and potassium in wastewater, leading to environmental imbalance and loss of biodiversity. In order to prevent the arrival of these wastes in water bodies, this work focuses on the removal of phosphate ions by different methods of wastewater treatment, such as chemical precipitation, advanced biological phosphorus removal, electrocoagulation, and adsorption. The work presents, with greater relevance, the adsorption method. Therefore, a literature review of three articles on phosphate ion adsorption with different adsorbent materials was carried out, and through these articles, it was possible to make considerations about the experimental data obtained by each author and correlate them. Based on this, the selected works were "Large mesoporous silica films independently decorated with lanthanum as new adsorbents for efficient phosphate removal", "Adsorption of nitrate and phosphate from aqueous solution using amine-crosslinked tea waste", and "Phosphate removal from solution by MCM-41 silica compound with rice husk: kinetic and equilibrium studies". Thus, it was possible to determine that the adsorbent with the highest adsorption capacity was the amine-crosslinked tea waste with 99.51 mg/g. In addition, it was found that the adsorbents follow the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm, indicating that the adsorption occurs in a monolayer, only one molecule is adsorbed at each active site, dissolved molecules do not interact with each other, the adsorption energy is equal for all active sites, and the adsorption process is reversible, making it a sustainable process.

Keywords: Adsorption. Phosphate. Residual waters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Identificação do íon ortofosfato, a molécula de DNA, a molécula de RNA e a molécula de ATP com o fósforo em sua composição.....	11
Figura 2. Representação do ciclo do fósforo.....	12
Figura 3. Principais etapas da eletrocoagulação ²⁵	21
Figura 4. Exemplos de formação de camadas na Fisissorção e na Quimissorção.....	23
Figura 5. Formas as isotermas de adsorção.....	24
Figura 6. Demonstração das superfícies dos adsorventes em microscopia eletrônica de varredura em (a) superfície dos filmes de sílica mesoporosas (MSF) e em (b) o adsorvente La-MSF-5 modificado com óxido de lantânio ⁹	39
Figura 7. Identificação das estruturas com microscopia eletrônica de transmissão em (a) estrutura do MSF antes da dopagem com lantânio e em (b) do adsorvente La-MSF-5 impregnado ⁹	40
Figura 8. Espectros de infravermelho das bandas para o CSF, MSF e La-MSF-5 ⁹	40
Figura 9. Análise feita por microscópio eletrônico de varredura do adsorvente La-MSF-5-P mostrando a precipitação de nanobastões de fosfato de lantânio ⁹	45
Figura 10. Espectro de infravermelho para La-MSF-5-P após a adsorção ⁹	45
Figura 11. Morfologia por microscopia eletrônica de varredura em (a) superfície do resíduo de chá (TW), (b) da superfície do resíduo de chá modificado (ACTW) e (c) da superfície após a adsorção de fosfato (ACTW-PO ₄ ³⁻) ²⁹	47
Figura 12. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de resíduos de chá (TW), resíduos de chá reticulados com amina (ACTW) e resíduos de chá reticulados com amina com fosfato adsorvido (ACTW-PO ₄ ³⁻) ²⁹	52
Figura 13. análises das morfologias das estruturas do adsorvente feitas por microscopia eletrônica de varredura do composto de sílica MCM-41 com casca de arroz em (a) morfologia da sílica MCM-41 depositada na superfície das cascas de arroz, em (b) partículas agregadas	

rugosas esféricas na superfície do adsorvente e em (c) superfície do adsorvente após a adsorção de fosfato ³⁰54

Figura 14. Comparação das superfícies dos adsorventes (a) o La-MSF-5, em (b) o resíduo de chá modificado (ACTW) e (c) o composto de sílica MCM-41 com casca de arroz.....62

Figura 15. Comparação dos gráficos obtidos com base no efeito do pH para os adsorventes (a) La-MSF-5, (b) resíduo de chá modificado (ACTW), em capacidade de adsorção (q_e), e (c) composto de sílica MCM-41 com casca de arroz (em porcentagem (%))64

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntese dos filmes híbridos de sílica mesoporosa dopadas com lantânio ⁹	33
Esquema 2. Processo de funcionalização dos resíduos de chá por reticulação de amina ²⁹	35
Esquema 3. Mecanismos proposto de adsorção para o íon fosfato pelo biossorvente ACTW ²⁹	53

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Capacidades de adsorção de La-MSF-20, La-MSF-10 e La-MSF-5 com a variação do pH ⁹	41
Gráfico 2. Os dados obtidos dos adsorventes descritos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem ⁹	42
Gráfico 3. Isotermas de Langmuir e Freundlich para La-MSF-5, La-MSF-10 e La-MSF-20 ⁹ ..	44
Gráfico 4. Efeito de íons no desempenho de adsorção de La-MSF-5 ⁹	46
Gráfico 5. Impacto da quantidade de adsorvente TW e ACTW na remoção de fosfato ²⁹	48
Gráfico 6. Efeito do pH na capacidade e adsorção do fosfato ²⁹	49
Gráfico 7. Capacidade de adsorção pelo tempo de contato de 0 a 300 min dos adsorventes TW e ACTW ²⁹	50
Gráfico 8. Os dados experimentais obtidos por ACTW ajustados pelos modelos cinéticos de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem ²⁹	50
Gráfico 9. Efeito na capacidade de remoção de fosfato pela dose de adsorvente de composto de sílica MCM-41 com casca de arroz ³⁰	55
Gráfico 10. Efeito do pH na adsorção de fosfato pelo composto de sílica MCM-41 com casca de arroz ³⁰	56
Gráfico 11. Cinética de adsorção de fosfato pelo composto de sílica MCM-41 com casca de arroz ³⁰	57
Gráfico 12. Modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção de fosfato ³⁰	57
Gráfico 13. Efeito dos ânions concorrentes na adsorção de fosfato pelo composto de sílica MCM-41 com casca de arroz ³⁰	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores limite de fósforo de acordo com a classe e corpo receptor ¹⁷	14
Tabela 2. Valores calculados para os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem dos adsorventes La-MSF-5, La-MSF-10 e La-MSF-20 em relação ao fosfato obtidos por Jing ⁹	43
Tabela 3. Valores calculados para os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich de La-MSF-20, La-MSF-10 e La-MSF-5 ⁹	43
Tabela 4. Valores calculados para os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem do adsorvente ACTW em relação ao fosfato ²⁹	51
Tabela 5. Valores calculados para os parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich para adsorção de fosfato ²⁹	51
Tabela 6. Parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem ³⁰	57
Tabela 7. Parâmetros de Langmuir para adsorção de fosfato ³⁰	58
Tabela 8. Apresentação dos dados experimentais obtidos Jing, Qiao e Seliem relacionando parâmetros reacionais ^{9,29,30}	60

LISTA DE EQUAÇÕES

- Equação 1. Fórmula de cálculo para capacidade de adsorção (q_{eq}), onde q_{eq} : capacidade de adsorção de um adsorvente no equilíbrio (mg/g), C_o : concentração inicial do adsorvato na fase líquida (mg/L), C_{eq} : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L), V : volume da solução (L) e m : massa do adsorvente (g).....24
- Equação 2. Fórmula de cálculo da isoterma de Langmuir para capacidade de adsorção (q), onde q : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g), q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg/g), K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg) e C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).....25
- Equação 3. Fórmula de cálculo da isoterma de Freundlich para capacidade de adsorção (q_e), onde q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg /g), C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg /L), $1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície e K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ((mg/g)(L/mg)^{1/n}).....26
- Equação 4. Fórmula para o cálculo da cinética de reação para modelo de pseudo-primeira ordem, dq_t/dt é a derivada em função do tempo da quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo, k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹), q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g⁻¹).....27
- Equação 5. Fórmula para o cálculo da cinética de reação para modelo de pseudo-segunda ordem, onde dq_t/dt é a derivada em função do tempo da quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t , k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g mg⁻¹min⁻¹) e o valor de k_2 é obtido através do plot do gráfico (t/q_t) versus t , por meio da inclinação da curva.....27
- Equação 6. Fórmula de cálculo para concentrações de fosfato restantes no tempo (q_t) onde, C_o é a concentração inicial (mg/L), C_t concentrações de fosfato restantes no tempo (mg/L), V representa o volume da solução de fosfato (L) e m é a massa de adsorventes (g).....34
- Equação 7. Fórmula de cálculo da porcentagem de remoção do fosfato utilizada por Qiao²⁹, onde C_o é a concentração inicial (mg/L) e C_e concentração de equilíbrio (mg/L).....36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DNA	Ácido desoxirribonucleico
DMF	Dimetilformamida
H	Hidrogênio
RNA	Ácido ribonucleico
ATP	Trifosfato de adenosina
NPK	Nitrogênio, Fósforo e Potássio
EBPR	Remoção Biológica de Fósforo Avançada
PAO	Organismos acumuladores de fósforo (Phosphorus accumulating organisms)
MIPs	Polímeros molecularmente impressos (Molecularly imprinted polymers)
MSF	Filmes de sílica mesoporosas
CNC	Celulose nanocristais
EISA	Método de automontagem induzida por evaporação
CSF	CNCs/Filmes de sílica
MSF	Filmes híbridos de sílica mesoporosa modificada com lantânio
La-MSF-5/10/20	Filmes de sílica mesoporosa dopadas com lantânio
La-MSF-5-P	Adsorvente modificado com lantânio após adsorção de fosfato
TW	Resíduo de chá
ACTW	Resíduo de chá modificado por reticulação por amina
ACTW-PO ₄ ³⁻	Resíduos de chá reticulados com amina com fosfato adsorvido
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
rpm	Rotações por minuto

h	Horas
min	Minutos
mmol	Milimol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier
UV/VIS	Espectroscopia no Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1. Introdução	8
2. Objetivos.....	10
2.1 Objetivos gerais	10
2.2 Objetivos específicos.....	10
3. Revisão da literatura	11
3.1 Ciclo do Fósforo	11
3.2 Ocorrência de fosfato em águas residuais	13
3.3 Eutrofização.....	14
3.4 Recuperação de fósforo	16
3.5 Métodos para remoção de fósforo de águas residuárias	16
3.5.1 Precipitação química.....	17
3.5.2 Remoção biológica de fósforo avançada.....	19
3.5.3 Eletrocoagulação	20
3.5.4 Adsorção.....	22
3.6 Adsorção de fosfato	27
4. Metodologia.....	31
4.1 Filmes de sílica mesoporosas preparadas através de algodão comercial dopadas com lantânio	31
4.2 Biossorvente proveniente de resíduos de chá modificadas	34
4.3 Composto de sílica MCM-41 sintetizado a partir de casca de arroz	36
5. Resultados e discussão.....	39
5.1 Filmes de sílica mesoporosas preparadas através de algodão comercial dopadas com lantânio	39
5.1.1 Caracterização dos adsorventes	39

5.1.2 Efeito do pH na adsorção.....	41
5.1.3 Cinética de adsorção e isothermas de adsorção.....	42
5.1.4 Mecanismos de adsorção	44
5.1.5 O efeito de íons concorrentes e reutilização dos adsorventes	46
5.2 Biossorvente proveniente de resíduos de chá modificadas	47
5.2.1 Caracterização dos adsorventes TW e ACTW	47
5.2.2 Efeito da dosagem de TW/ACTW.....	48
5.2.3 Efeito do pH na adsorção.....	48
5.2.4 Cinética de adsorção e isothermas de adsorção.....	49
5.2.5 Mecanismos de adsorção	52
5.3 Composto de sílica MCM-41 com casca de arroz.....	53
5.3.1 Caracterização do adsorvente	53
5.3.3 Efeito do pH na adsorção.....	55
5.3.4 Cinética de adsorção e isothermas de adsorção.....	56
5.3.5 O efeito de íons concorrentes na adsorção	58
5.4 Análises comparativas acerca dos parâmetros e dados experimentais obtidos para cada material adsorvente.....	59
5.4.1 Morfologia das superfícies dos adsorventes.....	61
5.4.2 Efeito do pH na adsorção.....	63
5.4.3 Efeito da dosagem dos adsorventes na adsorção	64
5.4.4 Efeito de íons concorrentes nos adsorventes	65
6. Conclusão	66
7. Referências Bibliográficas	67

1. Introdução

O fósforo é um elemento fundamental para todas as formas de vida, seu ciclo biogeoquímico abrange todos os ambientes como aquáticos, rochosos, biológicos e terrestres, influenciando na vida de todos os seres vivos como plantas e microrganismos.¹ O fósforo faz parte do grupo 15 da tabela periódica, sendo um dentre os 15 elementos mais abundantes do planeta e está na natureza através do ciclo do fósforo.^{2,3}

O fósforo é proveniente das rochas fosfáticas, sendo um dos únicos macronutrientes que não é encontrado na forma gasosa na atmosfera, sendo obtido naturalmente pela exposição da crosta terrestre devido a levantamentos tectônicos. Esse processo expõe as rochas sedimentares a fenômenos naturais, como erosão e intemperismo, que deterioram a rocha ao longo do tempo e resultam no depósito de fósforo no solo.^{1,3}

As atividades humanas têm provocado a alteração da concentração de íons fosfato dissolvidos em águas residuais, grande parte da produção de efluentes que contém concentrações altas de fosfato dissolvido são provenientes de esgotos domésticos, indústrias alimentícias, indústrias de produtos de limpeza, indústria de fertilizantes e principalmente da agricultura.⁴

O fósforo, o nitrogênio e o potássio em conjunto constituem os macronutrientes necessários para a produção de alimentos mundial. Estima-se que a agricultura é responsável por 90% de toda a extração de fosfato atual com a tendência de que o consumo seja duplicado até 2050, impactando diretamente nas reservas de fosfato disponíveis, tendo a previsão de escassez dentre os próximos 50 a 100 anos.⁵ As principais reservas de fósforo do mundo estão distribuídas em 8 países, em especial no Marrocos e no Saara Ocidental com 50 milhões de toneladas, seguidas por China com 3 milhões de toneladas e Estados Unidos com 1 milhão de toneladas.⁶

A presença de nutrientes em resíduos lançados aos corpos hídricos estimula o desenvolvimento de superpopulação de algas e plantas nocivas, as quais são responsáveis pelo fenômeno da eutrofização. A presença de fósforo e nitrogênio dissolvidos em águas residuárias provocam a acidificação do meio, além de intensificar o crescimento de plantas e microrganismos ocasionando a redução drástica do oxigênio dissolvido na água, interferindo em todo aquele ecossistema aquático.⁷

Diante dessa problemática, vários autores têm abordado meios para evitar a chegada de águas residuais com altas cargas de nutrientes nos corpos hídricos, buscando métodos eficientes

para remover o fosfato presente. Aliado a isso, as técnicas mais difundidas são a precipitação química, a remoção biológica de fósforo avançada, a eletrocoagulação e a adsorção. A precipitação química é o método mais convencional para o tratamento de águas residuárias devido a sua fácil aplicabilidade nas estações de tratamento, porém em virtude de sua ineficiência para remoção de íons fosfato em concentrações de traços, outras metodologias estão sendo o foco de estudos, como possíveis alternativas para tratamento de efluentes.²

Outro método retratado é a remoção biológica de fósforo avançada, essa técnica apresenta bons resultados conseguindo remover até 97% de todo o fosfato presente em águas residuárias após o tratamento. Neste caso, o fosfato é biologicamente removido da fase líquida por meio de organismos acumuladores de fósforo (PAO), podendo acontecer sob duas condições, anaeróbias e aeróbias.⁸

A aplicação de métodos como a precipitação química e a remoção biológica promovem a redução da concentração de íons fosfato presente nas águas residuárias a concentrações de 1 a 2 mg/L, porém a legislação prevê que a concentração seja inferior a 0,1 mg/L.³

Neste contexto, a adsorção é outro método utilizado para a remoção de contaminantes de águas residuais e seu método apresenta vantagens como, bons resultados na remoção de íons fosfato em baixas concentrações, uma baixa produção de resíduos, um bom custo-benefício e os adsorventes podem ser reutilizados no processo.² Os principais materiais adsorventes citados na literatura são os hidróxidos e óxidos metálicos, materiais residuais, materiais naturais modificados, materiais poliméricos e materiais suportados em carbono.¹⁰

Deste modo, por meio da revisão bibliográfica foram selecionados os trabalhos desenvolvidos por Jing, Qiao e Seliem sobre seus respectivos adsorventes.^{9,29,30} Com base nisso, podemos identificar alguns parâmetros comuns nos três trabalhos, como o modelo de isoterma seguir o padrão de Langmuir, o modelo cinético ser de pseudo-segunda ordem e a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes estarem na faixa de 15,45 mg/g até 99,51 mg/g. Os mecanismos propostos para a adsorção foram a atração eletrostática, a troca iônica e a precipitação. O melhor adsorvente identificado dentre os abordados nesse interim foi o resíduo de chá modificado por reticulação por amina (ACTW) desenvolvido por Qiao e colaboradores, apresentando capacidade de adsorção de 99,51 mg/g.²⁹

Neste contexto, a aplicação de métodos combinados para a remoção de fósforo é uma alternativa conveniente para garantir que as concentrações de fósforo estejam abaixo de 0,1 mg/L no efluente tratado, evitando a ocorrência da eutrofização.

2. Objetivos

2.1 Objetivos gerais

O presente trabalho tem como objetivo realizar a revisão bibliográfica sobre as principais técnicas empregadas para a remoção de íons fosfatos de águas residuais, com ênfase no processo de adsorção abordando os diferentes tipos de materiais adsorventes.

2.2 Objetivos específicos

- Analisar os diferentes materiais adsorventes utilizados no processo de adsorção, métodos empregados para síntese e morfologia das superfícies dos materiais.
- Analisar as condições reacionais de cada método, como efeito do pH, modelo de cinética de adsorção, isothermas de adsorção, mecanismos de interação entre adsorvente e o fosfato e o efeitos de íons concorrentes na adsorção.
- Realizar a comparação entre os dados experimentais obtidos de cada autor e relacioná-los.

3. Revisão da literatura

3.1 Ciclo do Fósforo

A origem do fósforo no meio ambiente ocorre por meio do ciclo do fósforo, podendo ser encontrado na natureza na forma de fosfato orgânico, inorgânico e mais comumente na forma de íon ortofosfato (PO_4^{3-}).³ O fósforo faz parte de estruturas moleculares como do ácido ribonucleico (RNA) e ácido desoxirribonucleico (DNA) como responsável pela ligação de fosfodiéster entre os nucleotídeos. Além disso, encontra-se também na molécula de adenosina trifosfato (ATP), a qual é encarregada de realizar o transporte primário de energia intercelular.⁵ Na Figura 1 podemos identificar o íon ortofosfato, a molécula de DNA, a molécula de RNA e a molécula de ATP com o fósforo em sua composição.

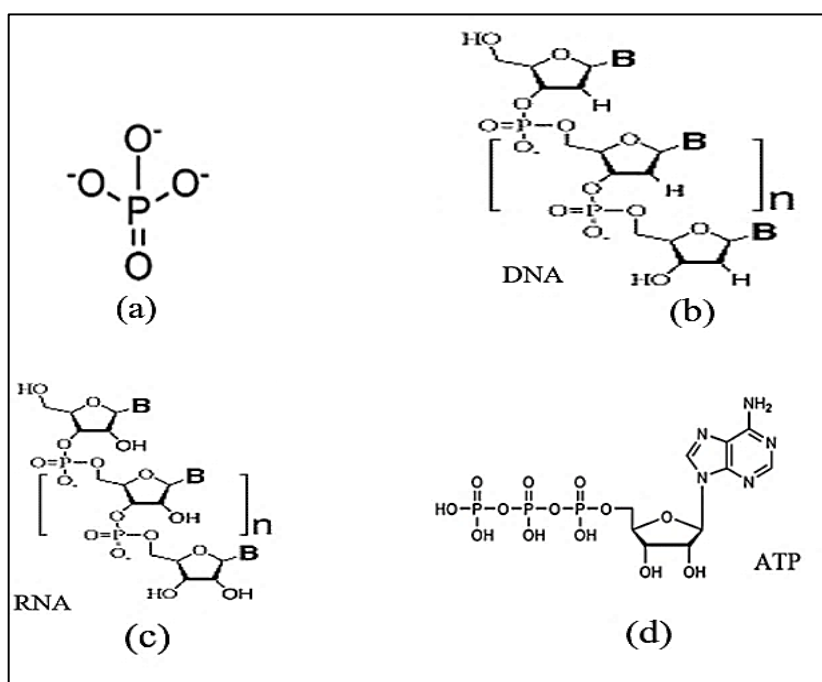


Figura 1: a) íon ortofosfato, b) molécula de DNA, c) a molécula de RNA e d) molécula de ATP.

As diferentes espécies do elemento fósforo encontradas derivam do seu próprio ciclo, o qual é um ciclo biogeoquímico que ocorre globalmente e envolve os meios ambientes aquáticos, rochosos, biológicos e terrestres, com a divisão em quatro etapas principais. A primeira etapa do ciclo é a exposição de rochas fosfáticas da crosta terrestre por meio de levantamento tectônico, sofrendo ação de fenômenos como erosão e intemperismo.

A segunda etapa ocorre a absorção do fosfato inorgânico por animais e plantas sendo metabolizado e convertido em fósforo orgânico e por meio de excreção, são liberados de volta

ao meio. Na terceira etapa do ciclo, ocorre a decomposição e mineralização do fósforo orgânico pelas bactérias, convertendo-o novamente em fósforo inorgânico. Na quarta e última etapa, o fósforo fica acumulado no solo e com o auxílio da chuva é lixiviado para corpos d'águas, rios e oceanos onde sedimenta-se originando novas rochas, reiniciando o ciclo com a exposição dos sedimentos.^{1,3} Na Figura 2 temos as 4 etapas do ciclo do fósforo.

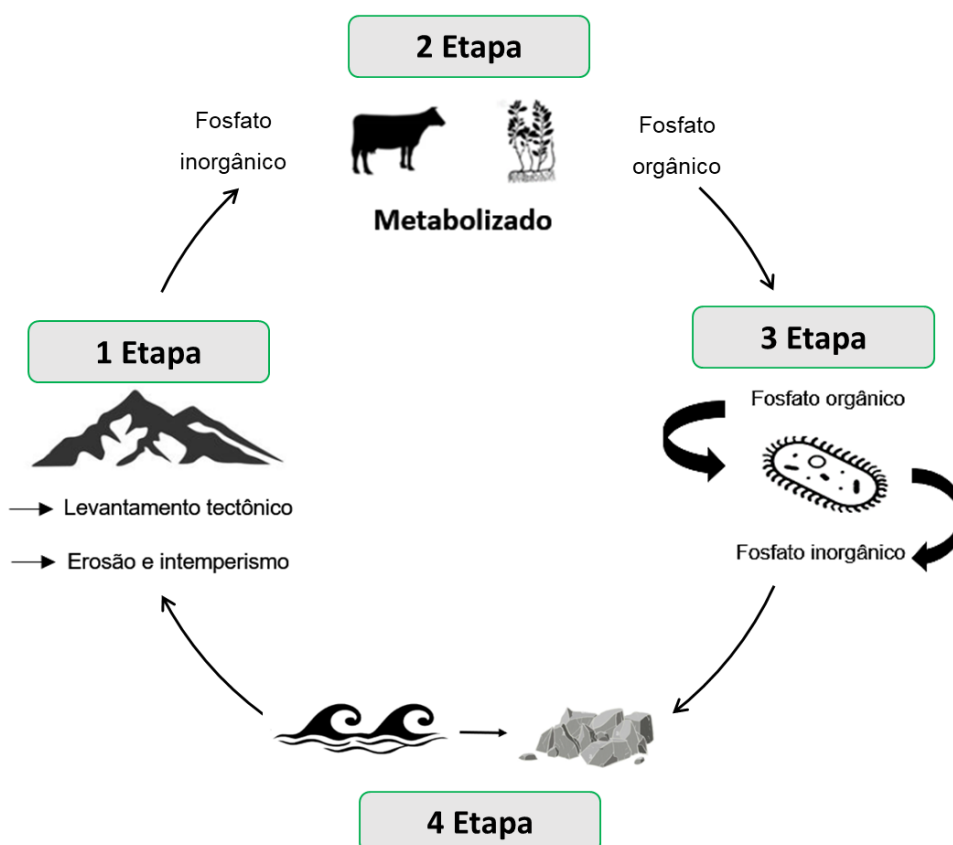


Figura 2: Ciclo do fósforo.

O elemento fósforo tem extrema importância para a manutenção de todas as formas de vida, sendo um dos principais macronutrientes para o desenvolvimento de plantas em conjunto com o nitrogênio e o potássio.³ A influência do fósforo para o crescimento das plantas está relacionada ao processo de geração de biomassa a qual ocorre através da fotossíntese, onde acontece a conversão do dióxido de carbono em carboidratos.¹¹

O Brasil encontra-se no oitavo lugar dos maiores produtores de concentrado de rochas fosfáticas do mundo com produção mundial de 5,5 mil de toneladas em 2020, enquanto a China foi a maior produtora com cerca de 90 mil de toneladas, seguida do Marrocos com 37 e dos Estados Unidos com 24 mil de toneladas.⁶ A forma de obtenção do concentrado de rochas fosfáticas ocorre por meio de minerações das rochas fosfáticas seguidas do ataque de ácido

sulfúrico produzindo o líquido concentrado de rochas fosfáticas.⁵ A partir disto utiliza-se o concentrado de rochas fosfática para a síntese do ácido fosfórico, o qual é um dos principais constituintes de fertilizantes agrícolas, sendo mundialmente utilizado para a produção de alimentos.^{1,5}

O fosfato possui extrema importância na produção alimentícia, tendo em vista que cerca de 90% de sua aplicação é destinada à confecção de fertilizantes agrícolas. Essa intensa procura por fosfato ocasionou danos ao ciclo biogeoquímico do fósforo, de modo que a exploração do fosfato ocorre de maneira muito mais rápida em comparação ao tempo de formação das rochas fosfáticas.¹²

Consequentemente, com as previsões de escassez das jazidas estimadas para os próximos 50 a 100 anos, há a necessidade de buscar alternativas de recuperação de fosfato visando os possíveis impactos produzidos na produção de alimentos mundial em caso de carência do nutriente.⁵ Além disso, outro ponto importante é a constituição de países monopólios das reservas de fósforo, de modo que 90% das reservas conhecidas estão localizadas em apenas 8 países, sendo que 70% pertence ao Marrocos e a Saara Ocidental.⁶

3.2 Ocorrência de fosfato em águas residuais

A grande concentração de fosfato em efluentes é reflexo das ações antropogênicas humanas provenientes principalmente de esgotos domésticos, indústrias e da agricultura. O fósforo presente nas águas residuais pode ser encontrado na forma de ortofosfatos. Assim, as moléculas de fósforo existentes nos esgotos sanitários são encontradas aproximadamente 90% na forma de compostos inorgânicos solúveis, enquanto o restante está na forma de fósforo orgânico e insolúvel.¹³

Estima-se que a produção diária de fosfato nos esgotos domésticos por habitante seja de 1,5 g, sendo que a concentração de fósforo na forma inorgânica varia de 2 a 3 mg/L e na forma orgânica de 0,5 a 1 mg/L diariamente.¹⁴ As grandes quantidades de fosfato presentes nos esgotos são provenientes dos excrementos humanos e de produtos utilizados diariamente, como detergente e produtos de limpeza.¹⁵ Os esgotos industriais podem apresentar altos níveis de fósforo sendo relacionado ao tipo de processo empregado pela indústria ou por técnicas de lavagem de máquinas e utensílios com detergentes com altas concentrações de fósforo.¹⁶

A resolução do CONAMA N° 359, 29/04/2005 estabelece limites na quantidade de fósforo utilizado na confecção de detergentes em pó para comercialização nacional.⁸ Além disso, outra resolução do CONAMA n°. 357/05, impõe valores de fósforo total diferentes para

cada determinado tipo de corpo receptor e classe de água. O corpo receptor define-se em ambiente lótico (rios, riachos e córregos) e lântico (estuários, lagoas e lagunas).¹³

As classes definem a água pelo seu padrão de qualidade, de forma que cada classe possui determinados limites individuais para a quantidade de fósforo presente, classificando-o em três classes principais.¹⁷

- Classe 1: ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado (fluoretação).
- Classe 2: ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional (floculação, decantação, filtração, correção de pH, desinfecção e fluoretação).
- Classe 3: ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado (clarificador de contato, pré-oxidação, flotação, centrifugação, membranas filtrantes).

No Quadro 1 podemos observar o limite da concentração de fósforo estabelecida em cada classe e corpo receptor.

Quadro 1: Valores limite de fósforo de acordo com a classe e corpo receptor.

PARAMETROS	CLASSE 1	CLASSE 2	CLASSE 3
	Concentrações máximas		
Fósforo total (ambiente lântico)	0,020 mg P/L	0,03 mg P/L	0,05 mg P/L
Fósforo total (ambiente lótico)	0,100 mg P/L	0,100 mg P/L	0,150 mg P/L

Na agricultura, os fertilizantes contendo fósforo e nitrogênio são geralmente aplicados em concentrações superiores à capacidade da vegetação assimilar, visando o crescimento da planta e a promoção de um maior rendimento na produção da cultura.¹⁵

Em plantações realizadas na China em culturas de arroz, milho e trigo, a capacidade de assimilação de cada cultivo em relação ao uso de fertilizantes ricos em fósforo é de apenas 13,1% do fosfato aplicado.¹⁸ Em consequência disto, uma grande carga de nutrientes não é absorvida e acumula-se no solo, sendo lixiviado para os corpos hídricos potencializando o fenômeno da eutrofização.

3.3 Eutrofização

A eutrofização é um processo que ocorre naturalmente de forma gradual e muito lenta nos ecossistemas aquáticos. Esse fenômeno é conhecido pelo crescimento intenso de plantas e

algas, potencialmente nocivas, devido a condições externas como o excesso de nutrientes do tipo fósforo e nitrogênio, provocando um desequilíbrio no ecossistema aquático.¹⁹

As principais causas do aceleração do processo de eutrofização estão relacionadas às atividades humanas, sendo que a concentração mínima necessária de fosfato para dar início a eutrofização da água é de 0,02 mg/L.²⁰

O estágio de eutrofização de um corpo hídrico possibilita a classificação em determinados tipos de níveis de trofia e produtividade, ou seja, a atividade biológica de produção. Tendo os níveis mais comuns: oligotrófico (lagos claros e com baixa produtividade), mesotrófico (lagos com produtividade intermediária) e eutrófico (lagos com elevada produtividade, comparada ao nível natural básico).¹⁵

A presença de elevadas quantidades de fósforo, nitrogênio e potássio no meio, desencadeia o crescimento de biomassa vegetal, dado que o NPK são nutrientes limitantes e quando se encontra em excesso provocam a multiplicação da vegetação.^{15,19}

Com o crescimento rápido e descontrolado das plantas e microrganismos ocorre o aumento da concentração de bactérias heterotróficas, as quais se alimentam da matéria orgânica de algas e de microrganismos mortos provocando a redução dos níveis de oxigênio dissolvido, sendo o principal motivo para a mortalidade dos peixes.¹⁵

Aliado a isso, outro fator de impacto para o ambiente aquático é o aumento do pH favorecido pelo período de realização da fotossíntese das plantas, faz com que a amônia geralmente presente em sua forma ionizada (NH_4^+), nesta situação apresenta-se na sua forma livre (NH_3) sendo letal a vida dos organismos aquáticos.¹⁵

Outra consequência ocasionada pela eutrofização é a formação de uma camada na superfície do corpo d'água, devido à proliferação excessiva de plantas e algas diminuindo a passagem de luz solar para o fundo. Por consequência, as plantas que estão no fundo tem sua fotossíntese prejudicada, dado que estas não conseguem captar a luz necessária para seu metabolismo, causando a perda da biodiversidade.⁴

Desta forma, um meio de intervir no desenvolvimento da eutrofização é impedir que grandes cargas de nitrogênio, fósforo e potássio sejam diretamente despejadas no meio ambiente. A remoção de fósforo é uma alternativa para conter a eutrofização de corpos d'água. Diante da previsão de escassez das reservas mundiais nas próximas décadas, a recuperação e reutilização do fósforo torna-se necessária, assim a busca por métodos eficazes de remoção implica em processo sustentável.

3.4 Recuperação de fósforo

A recuperação do fósforo está diretamente relacionada com a sustentabilidade, dado que o fósforo é um recurso não renovável que possui previsão de esgotamento das jazidas de rochas fosfáticas. Considerando a importância do fosfato para a produção alimentar cabe investigar soluções para amenizar os impactos causados no meio ambiente em decorrência da aplicação inadequada do nutriente, buscando desenvolver formas eficientes de recuperação e reutilização.¹

A reutilização e recuperação do fósforo removido por meio de precipitação química com magnésio e cálcio produz um precipitado que pode ser amplamente utilizado para aplicações em diversos setores industriais. Entretanto, a utilização do precipitado com sais de alumínio e ferro tornam muito difícil o reaproveitamento do fósforo devido à alta estabilidade entre os íons metálicos e os íons fosfato, além disso o produto precipitado é nocivo para plantas e organismos, tornando-o se ineficaz.⁵

Por meio do tratamento biológico o fósforo incorporado pela biomassa pode ser reutilizado através da aplicação direta do lodo formado no solo, todavia a presença de metais pesados, patógenos e micropoluentes são alguns dos problemas que afetam a reutilização do fósforo.¹⁶

Uma alternativa eficiente para a recuperação de fósforo é a utilização do processo de dessorção, o qual consiste na liberação do adsorvato do adsorvente. Isto é possível por meio da modificação dos parâmetros do sistema sendo possível que o conteúdo previamente adsorvido no adsorvente seja transferido para a fase líquida, produzindo uma solução com altas concentrações de fósforo, que pode ser reutilizada em outros setores, como a agricultura. Além disso, o método de dessorção viabiliza a reutilização do material adsorvente, podendo ser novamente utilizado para a adsorção de íons fosfato, contribuindo para a sustentabilidade.¹⁶

3.5 Métodos para remoção de fósforo de águas residuárias

Os principais métodos para a remoção de fósforo em águas residuais em fase aquosa são divididos a partir da tecnologia empregada, as mais comumente utilizadas são a remoção biológica, a precipitação química, a eletrocoagulação, a troca iônica e a adsorção/dessorção.

Os processos de remoção com maior aplicação no tratamento de águas residuais são os processos físico-químicos, empregados para a desinfecção, coagulação das moléculas de matéria orgânica presentes e para a precipitação do fósforo.⁸ Apesar da utilização do método de

precipitação química ser de fácil execução o produto originado é um sal metálico com alta estabilidade, o que interfere no reaproveitamento do sal no futuro em outros setores.^{1, 16}

O tratamento biológico consegue remover até 97% do fósforo presente, porém a sua eficiência depende das condições do sistema, provocando outras problemáticas operacionais.¹³ A mudança nas características dos sistemas de lodos ativados gera interferência na eficiência da remoção dos contaminantes, de modo que alguns parâmetros operacionais do lodo devem ser monitorados para a boa eficiência do método. Assim, são eles o mecanismo de aeração do sistema, o tempo de retenção hidráulica, o teor de sólidos totais, a relação de A/M (alimento/microrganismo), a idade do lodo e a vazão.⁸

Neste contexto, a aplicação de novos métodos para a remoção de fósforo é uma alternativa favorável para a otimização no tratamento de efluentes, buscando um tratamento com maior eficiência na remoção do fósforo. Os métodos convencionais de remoção do fósforo, como decantação primária combinada a filtros biológicos ou lodos ativados, ainda não apresentam uma boa eficiência para garantir que as concentrações de fósforo estejam inferiores a 0,1 mg/L no efluente tratado.¹⁴

A literatura aborda o método de adsorção como um dos principais, pois apresenta um excelente resultado na remoção de fósforo em concentrações de traços, um baixo custo para ser empregado e baixa produção de resíduo. Além disso, o fósforo adsorvido pode ser recuperado e reutilizado por meio da dessorção a qual forma uma solução com altas concentrações de fósforo.¹⁶ Abaixo, estão descritos os principais métodos de recuperação de fosfatos de águas residuais.

3.5.1 Precipitação química

Atualmente, a precipitação química é o principal método para o tratamento de águas e efluentes, produzindo um efluente livre de matéria orgânica suspensa e no estado coloidal, além de clarificado.⁸ A grande desvantagem desse método é a vasta quantidade de insumos químicos utilizados, que reflete em um tratamento com custos elevados e que apresentam uma baixa eficiência na presença de fósforo em baixas concentrações.^{2, 16} Os níveis de redução de fosfato das águas residuárias pode ser alcançada a limites de 1 a 2 mg/L com o método de precipitação química, porém a legislação prevê que a concentração seja inferior a 0,1 mg/L.³

O processo de precipitação química ocorre em quatro etapas: sendo a precipitação por meio da reação com sais metálicos, seguida da coagulação, floculação e por último a filtração.

Assim, os íons fosfatos insolúveis formam ligações com os sais metálicos e precipitam, podendo ser separados através da filtração.¹

A floculação e a coagulação possuem a função de transformar impurezas presentes nas águas residuárias em moléculas maiores como coloides, facilitando a remoção posteriormente. Na coagulação as partículas coloidais são desestabilizadas favorecendo o seu crescimento e a floculação favorece a formação de agregados de moléculas provenientes da coagulação aumentando o tamanho do flóculo. Assim, com moléculas maiores a remoção por meio de processos de filtração é facilitada.¹⁴

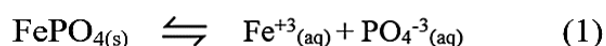
A forma como ocorre a precipitação com sais metálicos se baseia na razão molar e na solubilidade entre o íon metálico e o ortofosfato presente.¹³ As condições do meio reacional, como alcalinidade e o pH, influenciam na reação de precipitação, de modo que com um pH superior a 5, propicia a formação de hidróxido metálico, o qual possui uma alta estabilidade e por este motivo torna-se inutilizável o uso do sal posteriormente.¹

A precipitação química do fosfato pela adição de sais metálicos divalentes e trivalentes como cálcio, alumínio ou ferro, formam produtos ortofosfatos pouco solúveis os quais precipitam e são separados por métodos como filtração ou gravidade.^{13,1}

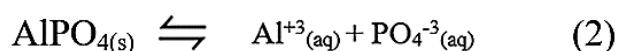
Os sais mais comumente utilizados para a precipitação química são o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), o aluminato de sódio (NaAlO_2), o Hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), o sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), o cloreto férrico (FeCl_3), o cloreto ferroso (FeCl_2) e o sulfato ferroso (FeSO_4).¹³

A precipitação de fosfato com sais de ferro (III) ocorre pela reação do íon ferro com os íons fosfato presentes, resultando em um precipitado insolúvel de fosfato férrico.¹³ Já a precipitação com sais de alumínio acontece de forma semelhante às de sais de ferro, entretanto os sais de alumínio apresentam um custo menor, são menos corrosivos e produzem uma quantidade menor de lodo quando comparado aos sais de ferro.¹⁴

A reação química de precipitação com sais de ferro pode ser representada pela equação a seguir:



Como também a reação de precipitação com sais de alumínio está disposta pela equação abaixo.



O objetivo da precipitação é que boa parte dos íons metálicos precipitem como fosfato, entretanto com a alta concentração dos sais metálicos provoca a precipitação em forma de hidróxidos metálicos, tendo como produto das reações 1 e 2, os hidróxidos metálicos $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e hidróxido metálico $\text{Al}(\text{OH})_3$, respectivamente.^{13,14}

Assim, para que haja uma boa eficiência no processo há a necessidade de controlar o pH, uma vez que é um parâmetro que é facilmente alterado dado as condições do sistema. A adição de coagulantes de ferro ou alumínio no meio provoca a diminuição do pH, então caso o meio esteja com uma alcalinidade alta não haverá tanta influência dos sais metálicos e consequentemente não causará grandes alterações do pH. Por outro lado, caso o meio esteja com a alcalinidade baixa a adição dos sais mesmo em pequenas quantidades é suficiente para desencadear uma mudança abrupta no pH, influenciando em todo o sistema e na eficiência do método de precipitação química.¹³

Além do pH, outras variáveis do sistema implicam na eficiência do método, como a concentração do coagulante, a concentração inicial de fosfato, a alcalinidade e o manuseio do lodo.¹⁴

Assim, o método de precipitação química apresenta bons resultados na redução dos níveis de íons fosfato presente nas águas residuais. No entanto, as concentrações estabelecidas após a aplicação desse método ainda se encontram acima das previstas pela legislação, em vista disso o tratamento pode ser melhorado quando combinado a outra tecnologia.

3.5.2 Remoção biológica de fósforo avançada

A Remoção Biológica de Fósforo Avançada (EBPR) é um método sustentável aplicado para a remoção de fosfato de águas residuais, este que por meio biológico o é removido da fase líquida por meio de organismos acumuladores de fósforo (PAO), podendo acontecer sob duas condições, sendo anaeróbias e aeróbias.⁸

O mecanismo da remoção biológica se baseia no aprimoramento de organismos acumuladores de fósforo assimilarem uma quantidade excedente de nutrientes para seu crescimento, podendo aumentar sua massa total em 20 a 30% com o procedimento. Assim, as bactérias heterotróficas facultativas conseguem incorporar uma maior quantidade de fósforo em sua biomassa celular, armazenando como polifosfatos. Em seguida, ocorre a liberação de ortofosfatos no meio, os quais são posteriormente descartados junto ao lodo excedente.^{16, 14,8}

Em um sistema que apresenta condições anaeróbicas os PAO consomem a energia disponível dos polifosfatos armazenados para assimilar acetato ou ácidos graxos voláteis (VFA) e produzir polihidroxibutirato (PHB), liberando ortofosfatos para o sistema.^{8,21}

Por outro lado, em condições onde o oxigênio está presente (aeróbica), o polihidroxibutirato (PHB) é armazenado e utilizado pelas bactérias para o crescimento celular. Através da oxidação há a formação de ligações polifosfatos de modo que o ortofosfatos solúvel é capturado da solução e armazenado para o seu crescimento, produzindo um lodo composto principalmente por ácidos graxos voláteis (VFA) ricos em fosfato.²¹

3.5.3 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação é um método empregado para o tratamento de águas residuárias utilizada para a remoção de poluentes como fósforo e nitrogênio presentes em efluentes industriais e esgotos domésticos.²²

O mecanismo de remoção deste método ocorre por meio da aplicação de uma corrente elétrica nos eletrodos submersos, promovendo a formação de espécies coagulantes pela oxidação do ânodo. A partir disso, ocorre a desestabilização das partículas poluentes, a quebra das emulsões e das partículas suspensas na solução. A formação de gases eletrolíticos, especialmente o hidrogênio produzido pelo cátodo e o oxigênio pelo ânodo, tendem a se aderir às partículas coaguladas favorecendo a flotação dos contaminantes. Com isso, as moléculas se unem e formam coágulos/flocos, de modo que originam o lodo o qual será removido por filtração ou sedimentação.^{23,22}

Os eletrodos mais utilizados na eletrocoagulação são o Alumínio e o ferro devido ao seu menor custo em comparação aos demais eletrodos. Entretanto, prefere-se a utilização de eletrodos de ferro como coagulante devido a toxicidade que o alumínio apresenta para a saúde humana.²² Na Figura 3 temos o esquema que descreve as principais etapas da eletrocoagulação.

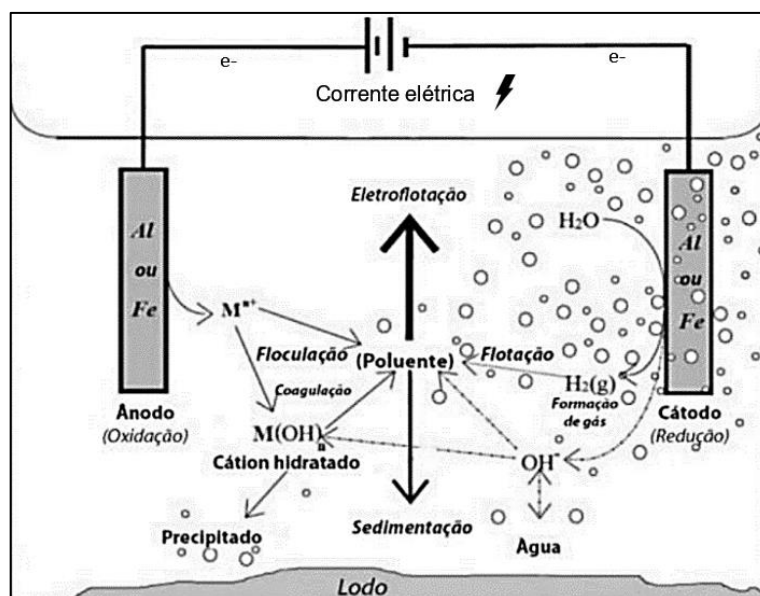
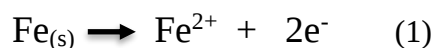


Figura 3: Principais etapas da eletrocoagulação.²²

Neste caso, supondo que os eletrodos são constituídos de ferro temos a seguinte reação de oxirredução expressa pela reação 1.²²



Sob uma condição ácida do meio, íon ferro em contato com o oxigênio promove a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} , como podemos ver na reação 2.²²



Baseado nisso, os íons férricos gerados têm a capacidade de formar hidróxidos insolúveis, os quais são os responsáveis pela remoção dos poluentes por atração eletrostática ou por complexação, em sequência da coagulação.²³

Este método apresenta diversas vantagens, como a grande capacidade de remoção de uma gama de contaminantes do efluente, uma produção baixa de lodo e seu método dispensa a utilização de insumos químicos. Além disso, o lodo formado durante o processo é composto por principalmente óxidos e hidróxidos metálicos o que facilita a desidratação, além de que o método também apresenta uma boa capacidade de tamponamento do pH.²²

Apesar deste método apresentar muitos pontos positivos há também pontos negativos que devem ser levados em consideração, como a necessidade de condutividade mínima, ou seja, os efluentes necessitam apresentar um teor mínimo considerável de sólidos dissolvidos para que haja condução de corrente elétrica, um baixo custo-benefício com a energia elétrica, a

criação de camada de passivação no cátodo por óxido diminuindo a eficiência do processo, troca constante do ânodo de sacrifício e a presença de alto teor de metal de sacrifício no efluente tratado.²²

3.5.4 Adsorção

A adsorção apresenta uma grande importância tecnológica para diversos setores industriais, sendo uma das técnicas mais eficientes no tratamento de águas residuais principalmente utilizadas para a remoção de compostos que são tóxicos ao meio ambiente.² Adsorção se baseia na transferência de massa de substâncias contidas em fluidos líquidos ou gasosos em materiais sólidos que têm a habilidade de concentrar em sua superfície determinadas substâncias presentes no fluido, proporcionando a separação dos componentes.²⁴

O processo de adsorção tende a ser mais favorável pela utilização de materiais adsorventes que contêm grandes áreas superficiais, de modo que o material adsorvido fica concentrado na sua superfície, assim os adsorventes são geralmente materiais porosos.²⁴

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual ocorre a formação de camadas do adsorvato em um adsorvente, tendo a atração e a adesão de camadas iônicas ou moleculares na superfície de um material adsorvente, de modo que há duas classificações de adsorção, sendo a adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção).

O processo de fisissorção ocorre por forças intermoleculares, forças de Van Der Waals, as quais possuem interações fracas similares às forças de coesão molecular. Termodinamicamente ocorre uma baixa liberação de calor e ocorre a formação de múltiplas camadas que podem ocorrer em toda a superfície do adsorvente de forma deslocalizada.²⁴

Diferentemente no processo de quimissorção ocorre o compartilhamento de elétrons entre a superfície do adsorvente e o adsorvato havendo a formação de ligações químicas, assim as forças intermoleculares existentes são mais fortes o que promove uma liberação maior de energia para o meio. Além disso, na quimissorção a superfície do adsorvente apresenta sítios ativos que são áreas específicas as quais são capazes de adsorver quimicamente o adsorvato, fazendo com que a adsorção química ocorra de forma localizada.^{16, 24} Na Figura 4 podemos observar a formação de camadas referentes a cada tipo de adsorção.

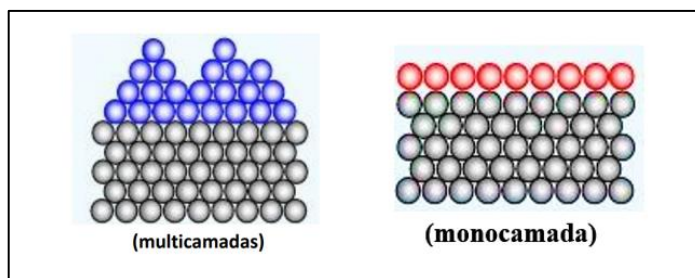


Figura 4. Exemplos de formação de camadas na Fisissorção e na Quimissorção.

Há diversos parâmetros que interferem no processo de adsorção, como a natureza do adsorvente, a superfície de contato, a porosidade do adsorvente, o tamanho do poro, a densidade, a hidrofobicidade do material e os grupos funcionais que compõem a superfície. Por outro lado, no adsorvato os parâmetros são a polaridade, a solubilidade, o tamanho da molécula e a acidez ou basicidade da superfície. E no sistema os parâmetros relevantes são a temperatura, o solvente e o pH.²⁴

Um dos principais parâmetros da adsorção é o pH, dado que a eficiência do processo de adsorção é reduzida com o aumento do pH devido a carga negativa que se forma na superfície do material adsorvente o que provoca a repulsão dos ânions em solução.²⁴

Outro fator de que influencia na adsorção é a temperatura, o seu aumento favorece o processo de adsorção, pois o equilíbrio de adsorção é obtido rapidamente e fornece uma maior capacidade de adsorção do material adsorvente.¹ O aumento da temperatura também faz com que a energia cinética da reação seja intensificada conferindo uma maior mobilidade à espécies do adsorvato, além de poder favorecer uma maior taxa de difusão intrapartícula das moléculas do adsorvato em toda superfície externa e interna porosa do material adsorvente, proporcionadas pela diminuição da viscosidade da solução.²⁴

Para a interpretação quantitativa da capacidade de adsorção de um determinado sólido adsorvente, dispomos das equações matemáticas denominadas isotermas, as quais recebem esse nome devido ao fato que os ensaios são realizados a uma temperatura constante.^{25,24}

Para a obtenção das isotermas realiza-se o processo no qual uma determinada massa de adsorvente é colocada em um volume (V) em uma série de soluções com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é alcançado obtemos a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_{eq}) e a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (q_{eq}).²⁴

O equilíbrio de adsorção é o momento em que a taxa de transferência de moléculas ou íons de adsorvato presentes em uma solução tendem a ser adsorvidos na superfície de um

adsorvente, até que a concentração na fase líquida permaneça constante a uma determinada temperatura. Neste ponto, é possível determinar a capacidade de adsorção de um adsorvente no equilíbrio (q_{eq}).²⁴

Depois do equilíbrio ser estabelecido, reserva-se o adsorvente da solução e analisa-se o sobrenadante da solução para determinar a concentração residual de adsorvato (C_{eq}) por métodos analíticos. Pela Equação 1 podemos calcular a capacidade de adsorção de um adsorvente no equilíbrio (q_{eq}).^{16,24}

$$q_{eq} = (c_0 - c_{eq}) \frac{V}{m} \quad (1)$$

Em que,

q_{eq} : capacidade de adsorção de um adsorvente no equilíbrio (mg/g);

C_0 : concentração inicial do adsorvato na fase líquida (mg/L);

C_{eq} : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g).

Após a obtenção dos valores de C_{eq} e q_{eq} pode-se construir gráficos envolvendo q_{eq} *versus* C_{eq} que são denominados de isoterma de adsorção. A partir da construção do gráfico podemos identificar informações importantes sobre o processo de adsorção. Na Figura 5 podemos ver os tipos de isotermas.²⁴

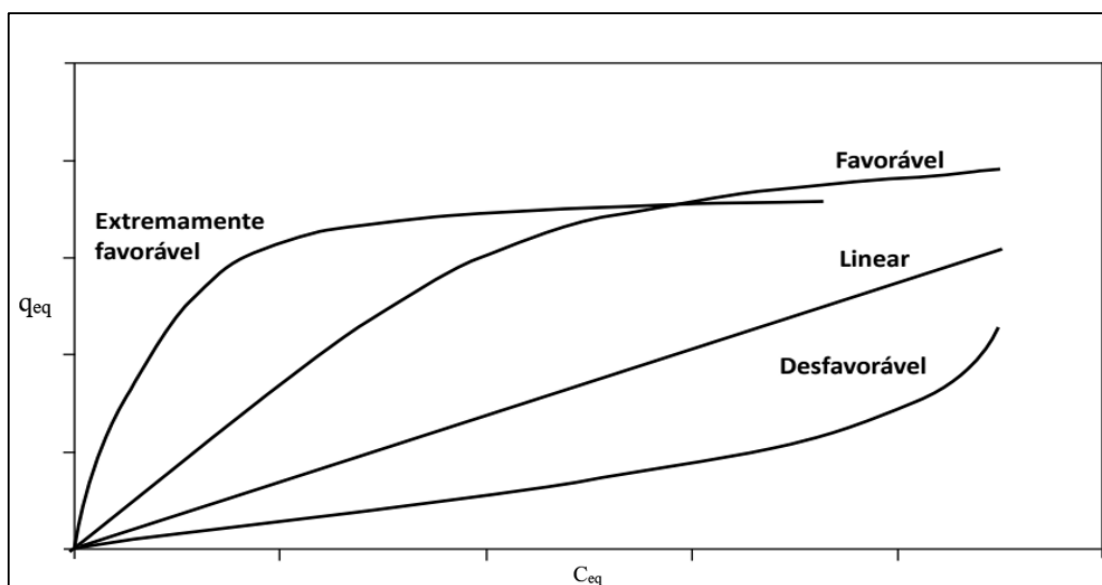
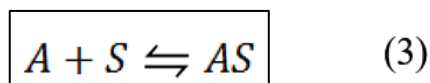


Figura 5: Formas de isotermas de adsorção possíveis.

O gráfico de q_{eq} versus C_{eq} informa a capacidade de adsorção do adsorvente. A isoterma favorável expõe que a massa do adsorvato contida em unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, a isoterma linear indica que a massa do adsorvato contida em unidade de massa do adsorvente deve ser equivalente a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Por outro lado, a isoterma desfavorável demonstra que a massa do adsorvato contida em unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo estando em alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.²⁴

As isotermas de adsorção mais frequentemente utilizadas para analisar dados experimentais são as de Langmuir e de Freundlich, sendo que seus modelos conseguem descrever a capacidade máxima de adsorção. Outro ponto positivo é que essas isotermas apresentam apenas dois parâmetros, o que facilita a sua aplicação.²⁴

A isoterma de Langmuir descreve a adsorção como uma reação de equilíbrio (3), a qual está representada abaixo:



Em que,

A– Sítios ativos vazios na superfície do adsorvente;

S – Adsorvato;

AS – Adsorvato adsorvido no sítio da superfície do adsorvente.

Assim, para o cálculo da isoterma de Langmuir adota-se a seguinte Equação 2:

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Em que,

q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

A isoterma de Langmuir apresenta as seguintes suposições: número de sítios definidos, sítios com a mesma quantidade energética, adsorção apenas em monocamada, moléculas dissolvidas não interagem entre si e apenas uma molécula é adsorvida em cada sítio.

Por outro lado, a isoterma de Freundlich considera a aplicação em sistemas não ideais, com superfícies heterogêneas, sítios com valores energéticos divergentes e a formação de multicamadas. A equação da isoterma de Freundlich é representada pela Equação 3 a abaixo, sendo a segunda em sua forma linear.²⁴

$$\text{a) } q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{b) } \log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

Em que,

q_e : capacidade de adsorção do soluto no equilíbrio (mg /g);

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg /L);

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ((mg/g)(L/mg)^{1/n})).

Por meio da análise das isotermas de adsorção podemos obter dados operacionais do processo adsorptivo e avaliar as condições de viabilidade do processo quando este é aplicado em uma escala real.¹ O conhecimento prévio da forma de inclinação das isotermas de adsorção é importante para verificar os potenciais adsorventes de fosfato, dado que por meio da inclinação da isoterma é possível avaliar parâmetros como a afinidade de um determinado adsorvente com o fosfato principalmente em baixas concentrações. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_{eq}) podem ser representadas pelos modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir.²⁶

Para acompanhar a velocidade do processo de adsorção são utilizados modelos cinéticos, estes que são utilizados para testar os dados experimentais e indicar o que melhor se ajusta. Os modelos cinéticos fornecem informações importantes sobre o processo e ajudam a avaliar condições que são determinantes na velocidade de reação, como as interações de transferência de massa entre o adsorvato e o adsorvente e o efeito da temperatura na velocidade.²⁴

Os principais modelos utilizados para descrever a cinética de adsorção são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.²⁴ A Equação 4 ilustra a fórmula de uma reação de pseudo-primeira ordem:

$$\boxed{\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)} \quad (4)$$

Em que,

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

A determinação de K_1 ocorre através do plot do gráfico de $\ln (q_e - q_t)$ versus t .

No modelo de cinética de pseudo-segunda ordem a Equação 5 abaixo é utilizada para a realização dos cálculos:

$$\boxed{\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2} \quad (5)$$

Em que,

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

Pode-se obter o valor de k_2 através do plot do gráfico (t/q_t) versus t , por meio da inclinação da curva.²⁴

3.6 Adsorção de fosfato

Visando a busca de tecnologias para remoção de fosfato por adsorção encontrou-se diversos materiais adsorventes citados na literatura, dentre eles os hidróxidos e óxidos metálicos, materiais residuais, materiais naturais modificados, materiais poliméricos e materiais suportados em carbono.¹⁰

Dentre as características que um adsorvente de fosfato deve apresentar para obter uma boa eficiência de remoção podemos citar uma cinética de adsorção rápida, alta seletividade ao fosfato, alta capacidade de adsorção do fosfato em concentração de traços, alta estabilidade, preço acessível, ser seletivo a íons coexistentes, capacidade de regeneração e baixa toxicidade. Um bom material adsorvente não deve alterar parâmetros da água, como dureza, pH e condutividade elétrica. Com isso, é importante que um bom adsorvente realize interações fracas com o fosfato visando facilitar processo de dessorção.²⁷

A presença de ânions concorrentes presentes na solução é outro fator de impacto na adsorção do fosfato, porque ocasiona a competição entre os íons pelos sítios ativos e consequentemente afeta a eficiência da adsorção. Ânions como Br^- , Cl^- , F^- , NO_3^- , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} são os principais competidores do fosfato presente nas águas residuais, quando estes estão principalmente presentes em abundância na solução tornam a remoção do fosfato mais difícil, dado que a concentração de fosfato presente é geralmente inferior às destes ânions e a seletividade ao íon fosfato é reduzida.^{1,27}

A adsorção seletiva do fosfato pode ocorrer com base nas diferenças entre as propriedades, como forma geométrica, caráter ácido-base e complexação com metais. Pelo caráter ácido básico a adsorção de fosfato se dá pela capacidade de o ânion ser protonado, em função do valor de pH o fosfato se dispõe como diferentes espécies, como, $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$, (HPO_4^{2-}) e (PO_4^{3-}) .²⁷

Para promover a seletividade do fosfato sobre os outros ânions, grupos funcionais são inseridos no adsorvente sintetizado. Esse processo permite que haja a introdução de sítios ativos nos poros internos do material ou em sua superfície. Assim, a funcionalização de adsorventes, ocorre através do processo de co-condensação e por enxerto pós-sintético durante a preparação do material adsorvente.²⁷

Outra forma de seletividade do fosfato ocorre através da sua forma geométrica, tendo em vista que espécies aniônicas possuem formas geométricas específicas, a complementaridade de forma pode ser utilizada para realizar a diferenciação entre os íons favorecendo que apenas a espécie aniônica de interesse seja adsorvida. Deste modo, os polímeros molecularmente impressos (MIPs) são polímeros sintéticos reticulados desenvolvidos de acordo com um o modelo de molde específico baseado na geometria do ânion de interesse alvo.^{27,28}

Os adsorventes à base de metal são a categoria que tem maior seletividade ao íon fosfato. Dentre dessa classe os materiais adsorventes mais utilizados são os hidróxidos e óxidos metálicos ou mistos e também materiais de suporte de metal. A forma de adsorção ocorre principalmente através da troca de ligantes entre os grupos fosfato e os grupos constituintes da superfície.²⁷ Deste modo, a capacidade de adsorção está diretamente ligada às cargas superficiais também pela adsorção por atração eletrostática.¹⁰

Com o aumento do pH ocorre uma drástica redução na capacidade de adsorção dos materiais, uma vez que há a um aumento de cargas negativas na superfície do material, causando repulsão eletrostática dos ânions fosfatos. Entretanto, o aumento do pH possibilita a

capacidade de dessorção dos íons fosfatos do material adsorvente possibilitando a sua reutilização e proporcionando um processo sustentável.¹⁰

Os materiais provenientes de ferro e alumínio são os mais utilizados na adsorção de fosfato, pois apresentam uma alta eficiência e seletividade. A desvantagem da utilização de materiais como alumínio e ferro estão relacionadas a toxicidade desses materiais ao meio ambiente, bem como na presença de compostos redutores o ferro tende a liberar o fosfato adsorvido. Desta forma, outros materiais com alta afinidade com o íon fosfato está sendo estudadas, como os hidróxidos metálicos de cério, lantânio, manganês, titânio, nióbio e zircônio.¹⁰

A efetividade dos óxidos para remoção de fosfato ocorre principalmente pela troca de ligantes. Assim, os óxidos de lantânio e zircônio recentemente têm sido alvo de estudos devido à forte afinidade com o fosfato e pelas suas altas capacidades de adsorção de fosfato.¹⁰

O óxido de lantânio possui diversas propriedades excelentes para a remoção de fosfato em concentrações muito baixas, o que potencializa a adsorção de fosfato, diminuindo a competição com outros ânions. Além disso, apresenta uma boa relação custo-benefício, uma baixa toxicidade e apesar de ser um elemento de terras raras encontra-se abundante na crosta terrestre com cerca de 35 ppm. Os principais mecanismo para a remoção de fosfato com lantânio são por meio da troca iônica, atração eletrostática, Interação ácido-base de Lewis e precipitação superficial.³¹

Além disso, outros estudos estão sendo desenvolvidos com foco na modificação de materiais adsorventes, como sílicas mesoporosas, polímeros e fibras. Materiais de sílica mesoporosas possuem uma grande área superficial além da grande quantidade de grupos de silanol presentes, o que favorece a inserção de grupos metálicos modificadores.

As sílicas mesoporosas MCM-41, MCM-48 e SBA-15 por si próprias não possuem uma boa capacidade de adsorção devido à pequena quantidade de sítios ativos presentes.²⁷ A modificação por grupos amina favorece o processo de adsorção pela redução no tamanho dos poros condicionando seletividade ao fosfato. O tamanho dos poros influencia no aumento da difusão dos íons fosfato nos adsorventes, poros maiores conseguem adsorver uma maior quantidade de adsorvato, o que promove uma cinética de adsorção mais rápida.^{9, 27}

A busca por adsorventes feitos com materiais naturais atóxicos tem sido investigada para o tratamento de efluentes, especialmente materiais orgânicos que possuem em sua

composição celulose, hemiceluloses e lignina visto a presença dos grupos de hidroxilas na superfície.¹⁰

Com base nessas informações o desenvolvimento de adsorventes para remoção de contaminantes de águas residuais são objeto de pesquisa por vários pesquisadores. A procura por um adsorvente com boa aplicabilidade, atóxico, reutilizável e com bons resultados experimentais são a razão para a inserção deste método em termos de aplicações reais em tratamentos convencionais de água.

Baseado nisso, o estudo relatado por Jing e colaboradores em 2019 desenvolveram filmes de sílica mesoporosas preparadas através de algodão comercial dopadas com óxido lantânio, originando três novos adsorventes de fosfato o La-MSF-20, La-MSF-10 e o La-MSF-5. Dentre estes o La-MSF-5 obteve uma capacidade superior de adsorção em comparação aos demais, devido sua concentração de lantânio ser superior. A capacidade máxima adsorvida foi de 48,98 g/mg, a cinética de reação foi descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, o mecanismo predominante foi a precipitação do fosfato de lantânio (LaPO_4) e o modelo de isoterma que melhor ajustou-se aos dados experimentais foi a de Langmuir.⁹

Qiao e colaboradores sintetizaram um novo biossorvente proveniente de resíduos de chá modificadas (ACTW) como um novo material de adsorção para íons fosfato, a sua funcionalização ocorre por meio de reações entre as hidroxilas presentes na hemicelulose e celulose, estas as quais se encontram de forma predominante na composição das folhas. Após a modificação do resíduo de chá o novo material adsorvente apresenta grupos aminas quaternárias e alceno clorado os quais são responsáveis pela adsorção do fosfato. Além disso, o mecanismo envolvido para a remoção de fosfato ocorre por troca iônica e atração eletrostática, obtendo uma capacidade máxima de adsorção de 98,72mg/g, a cinética de reação foi descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem e o modelo de isoterma que melhor ajustou-se aos dados experimentais foi a de Langmuir.²⁹

O composto de sílica MCM-41 com casca de arroz foi um adsorvente desenvolvido por Seliem e colaboradores em 2019. A proposta para esse adsorvente foi a utilização de casca de arroz para a síntese da sílica MCM-41 e posteriormente utilizar as cascas de arroz como material de suporte para o revestimento com a sílica produzida. A partir disso, o adsorvente foi testado para a adsorção de íons fosfato obtendo a capacidade máxima de adsorção de 15,45 mg/g, o modelo de isoterma aplicado foi o de Langmuir, a cinética de adsorção foi de pseudo-segunda ordem e o mecanismo proposto para essa adsorção foi por meio da atração eletrostática.³⁰

4. Metodologia

A partir da pesquisa realizada na literatura foi avaliado trabalhos publicados sobre adsorção de íons fosfato para a análise e discussão acerca dos tipos de materiais adsorventes. Deste modo foram selecionados 3 artigos para análise, sendo o primeiro intitulado “Filmes de sílica grande mesoporosa independentes decorados com lantânio como novos adsorventes para remoção eficiente de fosfato”, publicado por Jing e colaboradores no ano de 2019. O segundo artigo é intitulado “Adsorção de nitrato e fosfato de solução aquosa usando resíduos de chá reticulados com aminas”, publicado por Qiao e colaboradores em 2019. E o terceiro artigo é intitulado “Remoção de fosfato de solução por composto de sílica MCM-41 com casca de arroz: estudos cinéticos e de equilíbrio”, publicado por Seliem e colaboradores em 2016.

Por meio destes artigos é feita a análise das modificações empregadas nos materiais adsorventes abordados, relatando a caracterização dos materiais adsorventes, os dados experimentais obtidos e os parâmetros sistêmicos avaliados por cada autor. Além disso, existem análises comparativas sobre os dados experimentais obtidos nos três trabalhos, incluindo o efeito do pH, cinética de adsorção, morfologia da superfície, isoterma de adsorção, mecanismos de adsorção, efeito da dosagem de adsorvente, efeito de íons concorrentes e capacidade de adsorção de cada material.

4.1 Filmes de sílica mesoporosas preparadas através de algodão comercial dopadas com lantânio

Jing e colaboradores exploraram o uso de algodão comercial para a obtenção de filmes de sílica mesoporosas. O Algodão comercial desengordurado foi hidrolisado em uma solução de ácido sulfúrico 50% a 45°C por um período de 2 h sob agitação constante. Após a hidrólise, os nanocristais de celulose (CNC) presentes em suspensão foram diluídos em água desionizada na proporção de 10 vezes a concentração do ácido para interromper a hidrólise, depois foi deixado em repouso durante o período de uma noite. Foi utilizado o método de automontagem induzida por evaporação (EISA) para a preparação de filmes finos mesoporosos padronizados.³²

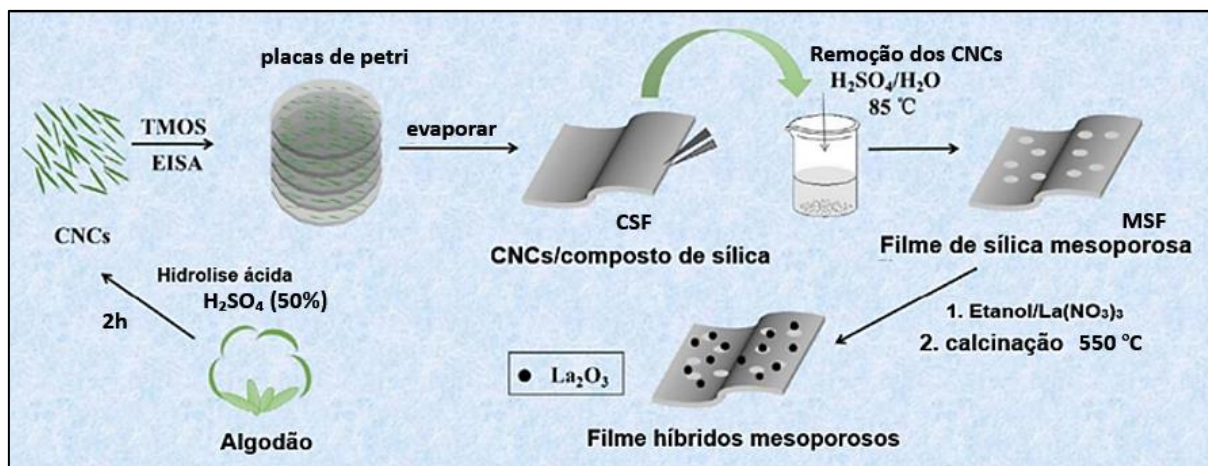
Em seguida, uma camada formada na superfície foi descartada e uma camada branca presente foi centrifugada a uma velocidade de 8000 rpm durante 3 min. O precipitado formado foi lavado 3 vezes com água desionizada para remover as partículas de celulose solúveis, e então foi colocado dentro de tubos de membrana de diálise contendo água desionizada durante um período de 1 a 4 dias, após esse período o produto obtido foi um sólido composto por nanocristais de celulose (CNCs).

Posteriormente, os nanocristais de celulose (CNCs) foram diluídos e colocados no ultrassom por 10 minutos. Assim, 15mL de nanocristais de celulose (CNCs) foram adicionados em um frasco com 150 mg de D-(p)-Glucose anidra e colocado sob agitação magnética durante 30 min. Em seguida, foi colocado 600 mL de tetrametoxissilano (TMOS) e foi deixado sob agitação à temperatura ambiente por 1 hora.

Foi separada a mistura homogênea em placas de petri e deixado evaporar por vários dias, os filmes obtidos compostos de CNCs/sílica foram denominados CSF. Posteriormente, estes então foram aquecidos a 85 °C em uma solução de ácido sulfúrico 6 M até que houvesse a remoção completa dos nanocristais de celulose (CNCs). A partir disso, os filmes de sílica mesoporosas foram lavados com água deionizada e secos na estufa, sendo denominados de MSF.

Por meio do método de evaporação com etanol o nitrato de lantânio hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi introduzido nos filmes de sílica mesoporosas, de modo que 0,25 g de materiais de filme foram adicionados em 50 mL de solução de etanol com concentrações específicas de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em cada adsorvente. Então a mistura foi colocada em um banho oscilador a uma temperatura de 60 °C por 24 h. Depois disso, a temperatura foi aumentada para 80 °C visando a evaporação do etanol restante. Por fim, os filmes híbridos mesoporosos dopados com lantânio foram calcinados no forno mufla por 5 h a uma temperatura de 550 °C.

Ao final do processo foi obtido os filmes de sílica mesoporosa dopadas com lantânio sendo determinados como, La-MSF-20, La-MSF-10 e La-MSF-5, os quais contêm concentrações diferentes de nitrato de lantânio hexahidratado em sua composição. De modo que, os adsorventes de fosfato (La-MSF-20), (La-MSF-10) e (La-MSF-5) possuem as seguintes concentrações de lantânio respectivamente (6,85 mg/g, 13,64 mg/g e 20,11 mg/g), sendo a razão molar entre La/Si 1/20, 1/10 e 1/5. O Esquema 1 esquematiza as etapas de preparação dos filmes híbridos de sílica mesoporosa dopadas com lantânio.



Esquema 1: Síntese dos filmes híbridos de sílica mesoporosa dopadas com lantânio.

Para otimizar o efeito do pH no experimento, foi realizado a mistura de 10 mg de adsorvente foram adicionados a 10 mL de solução de fosfato com concentração de 200 mg/L foi então deixado agitar por 24 h em um agitador a uma velocidade de 150 rpm, posteriormente a análise do sobrenadante foi realizada por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).

A partir disto, as soluções de fosfatos foram preparadas por meio do fosfato de potássio (KH_2PO_4) e para o ajuste do pH foram preparadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M e ácido clorídrico (HCl) 0,1 M. Para a realização dos experimentos de cinética de adsorção e das isotermas de adsorção foram utilizados 10 mg de adsorvente em 10 mL de soluções de fosfato com concentrações iniciais da solução com variação entre 10 e 200 mg /L, a variação de tempo foi de 0 à 12 h.

Para analisar o efeito de íons concorrentes foram colocados (200 mg /L) de fluoreto, cloreto, nitrato e sulfato em uma solução contendo 200 mg/L de fosfato com pH em 4, a solução foi agitada à temperatura de 25 °C por um período de 24 h. Para a análise de regenerabilidade dos adsorventes foi usada uma solução de NaOH 0,01 M durante 24 h, após isso, os adsorventes regenerados foram reaplicados no processo de adsorção, durante cinco ciclos. Todo o procedimento foi realizado em triplicata.

As análises realizadas para a caracterização da morfologia da superfície das amostras foram realizadas utilizando a microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão, para análise dos grupos funcionais foi utilizado a Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier. As concentrações de fosfato restantes no tempo q_t e as

concentrações de equilíbrio de adsorção q_e foram medidas por (ICP-OES) e calculadas as equações 1 e a equação 6 disposta abaixo.

$$q_t = V(C_0 - C_t)/m \quad (6)$$

Em que, C_0 é a concentração inicial (mg/L), C_t concentrações de fosfato restantes no tempo (mg/L), V representa o volume da solução de fosfato (L) e (m) é a massa de adsorventes (g). Para a realização dos cálculos das isotermas de adsorção foi usado as equações (2) modelo de Langmuir e (3) para o modelo de Freundlich.

4.2 Bioissorvente proveniente de resíduos de chá modificadas

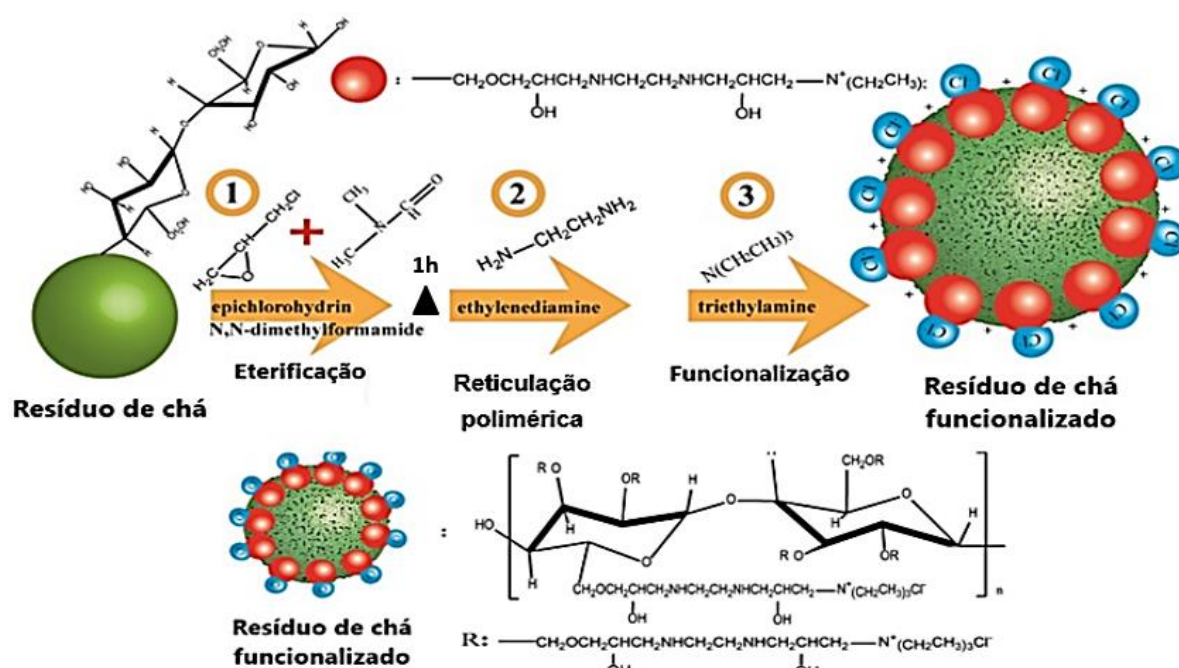
Qiao e colaboradores sintetizaram um bioissorvente a partir de resíduos de chá modificado como um novo material de adsorção para íons nitrato e fosfato. Para isso utilizaram um resíduo de folhas de chá (TW) proveniente de uma fábrica de chá em Huangshan na China, a qual produz chá engarrafado instantâneo em escala industrial e utiliza as folhas de chá no processo de extração, constituído uma das etapas de preparação do chá engarrafado.

Para descrever as condições que o resíduo de chá é obtido, os autores descrevem o processo aplicado para a preparação do chá na indústria. Este consiste em misturar as folhas de chá, realizar a extração com água quente e filtração, repetindo esse processo de 6 a 8 vezes, após isso, as folhas são descartadas. Com isso, os autores submeteram os resíduos de folhas de chá a lavagens variando de 6 a 8 vezes com água, e após realizaram a secagem por 6 h a 80 °C.

Depois maceraram as folhas até obter pó, em seguida realizaram a separação das partículas por peneiramento definindo os valores mínimos e máximos de 100–250 μm , logo após reservaram o peneirado em temperatura de 23°C com variação de ± 2 °C. A solução de fosfato foi preparada com fosfato de potássio KH_2PO_4 com concentração de 1000 mg/L em água destilada, esta então foi também armazenada a uma temperatura de 23°C com variação de ± 2 °C.

A modificação do resíduo de chá (TW) ocorre por meio da reticulação por amina. Para isto, 4 g de resíduo de chá (TW) foram colocadas com 20 mL de epícloridrina e 16 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) em um balão de 250 mL, este foi colocado para aquecimento à 85 °C por 1 h, após isso foi adicionado 4,5 mL de etilenodiamina e agitada a mistura por mais 1 h à 85 °C para a ocorrência da reticulação polimérica.

Depois foi colocado 10 mL de trietilamina e deixado sob agitação por 2h à 85 °C para ocorrer o processo de enxerto pós-sintético. Posteriormente, o material foi lavado com água destilada para a remoção dos produtos químicos residuais e deixado secar por 8h à 85°C, em seguida deixaram reservado em temperatura de 23°C com variação de ± 2 °C. Por fim, o resíduo de chá modificado (ACTW) apresentava na superfície a presença de grupos amina quaternária e do alceno clorado, os quais realizam interações com os íons fosfato durante o processo de adsorção. No Esquema 2 podemos ver as etapas realizadas para a obtenção do resíduo de chá modificado (ACTW).



Esquema 2: Processo de funcionalização dos resíduos de chá por reticulação de amina.²⁹

Para a realização dos experimentos de adsorção foi usado tubos de centrífuga de 50 mL e uma solução de fosfato de 25 mL com concentração conhecida, os volumes de resíduo de chá (TW) e resíduo de chá funcionalizado (ACTW) foram variados durante o experimento. Os tubos foram colocados em um agitador a uma velocidade de 300 rpm durante duas horas, sob banho de vapor à temperatura ambiente (25 ± 2 °C).

Além disso, as dosagens dos adsorventes (ACTW/TW) variaram de (0,4–3,6 g/L) durante os experimentos para evidenciar as alterações no processo de adsorção provocados pela mudança na quantidade de adsorvente disponível para a adsorção. Já as soluções de fosfato tiveram as concentrações iniciais variadas de (50–800 mg/L), o tempo de contato foi variado entre 1 e 300 min e os valores de pH variaram de 1 a 12.

Para a caracterização da morfologia da superfície das amostras de resíduo de chá (TW) e resíduo de chá funcionalizado (ACTW) foi utilizando a microscopia eletrônica de varredura, para analisar os grupos funcionais presentes no TW/ACTW foi utilizado a Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier. Para a análise das concentrações de fosfato foi usada a Espectroscopia UV/Vis com o auxílio do indicador Molibdato de Amônio. Todos os experimentos foram realizados em triplicata e expressos na forma de média $\pm$ desvio padrão.

Para os experimentos de pH foi preparado soluções com 2 g/L de adsorvente ACTW e 100 mg/L de fosfato em diferentes valores de pH, foi deixado pelo tempo de contato de 1 h e depois analisada a capacidade de adsorção e o pH final das soluções.

Para a realização dos cálculos de capacidade de adsorção foram utilizadas as equações 1 e 6. Para a realização dos cálculos das isothermas de adsorção foi usado as equações (2) modelo de Langmuir e (3) para o modelo de Freundlich.

O cálculo da porcentagem de remoção de ânions da solução foi feito com base na Equação 7.

$$\text{Porcentagem de remoção} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (7)$$

Em que, C_0 é a concentração inicial (mg/L) e C_e concentração de equilíbrio (mg/L).

4.3 Composto de sílica MCM-41 sintetizado a partir de casca de arroz

Seliem e colaboradores investigaram a síntese de um novo bioadsorvente composto de cascas de arroz revestido de sílica MCM-41 sintetizadas a partir de cascas de arroz. Para isso, as cascas de arroz foram lavadas diversas vezes com água destilada para a remoção do pó, depois foram secas a temperatura de 100 °C durante o período de uma noite.

As cascas de arroz então foram misturadas em uma solução de ácido clorídrico (HCl) 3 M pelo período de 3 horas a uma temperatura de 100 °C sob constante agitação para a remoção de qualquer impureza alcalina. Em seguida, a solução foi filtrada e lavada com água destilada até que o filtrado ficasse neutro, após isso as cascas de arroz foram colocadas para secar na estufa na temperatura de 65 °C durante a noite. Logo após, as cascas foram moídas e separadas por tamanho de partícula por peneiramento utilizando uma peneira de mesh 300 μm .

A síntese da sílica mesoporosa MCM-41 foi realizada a partir da casca de arroz realizada através de condições hidrotérmicas por meio da reação entre o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e hidróxido de amônia (NH_4OH). Assim, foi adicionando 0,51 g

de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em 25 mL de água em um recipiente constituído de Teflon sob agitação até que houvesse a completa dissolução. Em seguida, ainda sob agitação, colocou-se 16,34 mL de hidróxido de amônia (NH_4OH) e 0,75 g de casca de arroz e foi deixado sob agitação por 20 min. Posteriormente, ajustou-se o valor de pH para 10 com a adição de solução de 5% de ácido clorídrico.

O recipiente de Teflon foi selado e colocado em um reator de Parr de aço inoxidável o qual foi submetido a aquecimento a temperatura de 100 °C durante 24 h, após o tratamento hidrotérmico, o recipiente de Teflon foi resfriado à temperatura ambiente.

Depois separou-se a amostra presente no recipiente e realizou-se a centrifugação para a separação dos sólidos da solução, com isso os sólidos foram lavados por várias vezes com etanol e água destilada para a remoção de impurezas, e foram colocados para secar na estufa à 65 °C. Por fim, a amostra foi homogeneizada com almofariz de ágata com pilão.

Para a caracterização da morfologia da superfície das amostras e tamanho de partícula do composto de casca de arroz com MCM-41 foi usada microscopia eletrônica de varredura. Para análise do efeito da dose de adsorvente, efeito do pH e análise das cinéticas de adsorção e das isotermas de adsorção foi usado o cromatógrafo de íons Dionex DX-120, equipado com um amostrador automático AS40, um estabilizador de detecção DS4 que usou uma corrente de 300 mA e a temperatura de 35 °C, uma coluna AS16 de 4 mm, uma pré-coluna AG16 de 4 mm, um supressor ASRS 300 de 4 mm. Os frascos de cromatografia iônica usados foram de 25 mL para as análises e a concentração molar do eluente foi NaOH 25 mmol para todas as análises de fosfato.

Para avaliar o efeito da dosagem de adsorvente foram utilizadas quantidades de massas variando entre 50 e 250 mg de composto de sílica MCM-41 com casca de arroz. Assim, foram colocados em tubos de centrífuga as seguintes quantidades de adsorvente 50, 100, 150, 200 e 250 mg, logo após adicionou-se 25 mL de fosfato dissódico dihidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com concentração molar de 1 mmol e foram colocados sob agitação por um período de 24 h. Através de filtração separou-se a parte líquida, esta que foi guardada para análise de fosfato por cromatógrafo de íons Dionex DX-120.

Para avaliar o efeito do pH na adsorção foi colocado 50 mg do composto de sílica MCM-41 com casca de arroz e 25 mL de fosfato dissódico dihidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com concentração molar de 1 mmol em tubos de centrífuga, estes foram colocados sob agitação

durante 4 h, a variação de pH foi entre 2 e 10, utilizando as soluções de hidróxido de sódio (0,1 M) e de ácido nítrico (0,1 M) para ajuste do pH.

Os experimentos realizados para obtenção de dados sobre a cinética de adsorção foram realizados a temperatura ambiente, em tubos de centrífuga foram colocados 50 mg do composto de sílica MCM-41 com casca de arroz e 25 mL de fosfato dissódico dihidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com concentração molar de 1 mmol. Cada tubo foi deixado em agitação por um determinado tempo entre os períodos de 5 min, 30 min, 2 h, 4 h, 8 h e 24 h. Quando o equilíbrio foi estabelecido, a solução foi filtrada em filtros de membrana de 45 μm , para a separação da fase líquida. Para a determinação das concentrações de fosfato foi utilizado cromatógrafo de íons Dionex DX-120.

Para análise das isotermas de adsorção foram feitas soluções variando concentrações molares iniciais de 0,5 e 2,5 mmol de fosfato dissódico dihidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Foram colocados 50 mg do composto de sílica MCM-41 com casca de arroz e 25 mL de fosfato dissódico dihidratado com concentrações molares variando entre 0,5, 1, 1,5, 2 e 2,5 mmol em tubos de centrífuga os quais foram colocados sob agitação por 24 h.

Depois que as soluções atingiram o equilíbrio, as suspensões foram filtradas em filtros de membrana de 45 μm para a separação das fases líquida, esta foi guardada para a determinação das concentrações de fosfato por meio de um cromatógrafo de íons Dionex DX-120. Foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich para identificar qual melhor descreve os dados experimentais obtidos na adsorção de fosfato, assim foram utilizados para a realização dos cálculos das isotermas de adsorção as equações (2) modelo de Langmuir e (3) para o modelo de Freundlich.

O efeito de íons concorrentes foi avaliado pela presença de íons sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}). Para isso foram colocados em 3 tubos 50 mg composto de sílica MCM-41 com casca de arroz na presença de 25 mL de fosfato dissódico dihidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de concentração molar de 1mmol. Depois em cada tubo foi colocado as soluções de Na_2SO_4 , NaNO_3 e Na_2CO_3 , contendo a concentração molar de 5 mmol respectivamente. As suspensões foram filtradas em filtros de membrana de 45 μm para a separação da fase líquida, esta foi guardada para análise de fosfato.

5. Resultados e discussão

Os resultados experimentais obtidos pelos autores são abordados nesta sessão de maneira separada para melhor organização e compreensão.

5.1 Filmes de sílica mesoporosas preparadas através de algodão comercial dopadas com lantânio

5.1.1 Caracterização dos adsorventes

Através da análise de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que os filmes mesoporosas (MSF) possuíam a mesma configuração do molde do CNCs com poros fusiformes, evidenciando que os filmes de sílica mesoporosas seguiram o padrão da camada da estrutura automontada de CNCs. Depois da modificação com óxido de lantânio originando o La-MSF-x foi possível observar que a superfície do filme apresentou rugosidade demonstrando que o método de dopagem com óxido de lantânio foi realizado com sucesso. Na figura 6 podemos ver a superfície de MSF e La-MSF-5 por microscopia eletrônica de varredura.

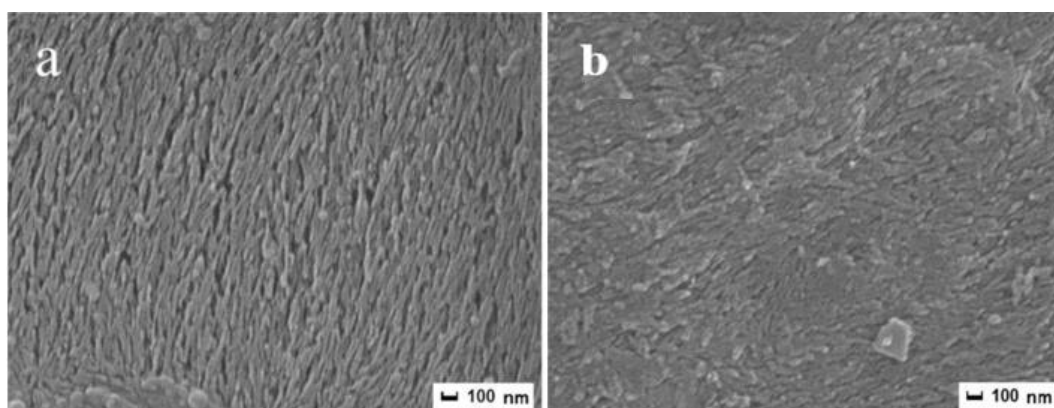


Figura 6: em (a) a superfície dos filmes de sílica mesoporosas (MSF) e em (b) o adsorvente La-MSF-5 modificado com óxido de lantânio.

Com a análise realizada com microscopia eletrônica de transmissão demonstrou como o lantânio modificou a estrutura dos filmes mesoporosos, alterando o tamanho de poro e área superficial do MSF. Inicialmente o MSF tinha tamanho de poro de 22,09 nm e área superficial de 248,84 m²g⁻¹, após a dopagem com lantânio foi constatado que o La-MSF-X possuía tamanho de poro de 21,072 nm e 114,19 m²g⁻¹ área superficial. Na Figura 7 temos imagens obtidas com microscopia eletrônica de transmissão.

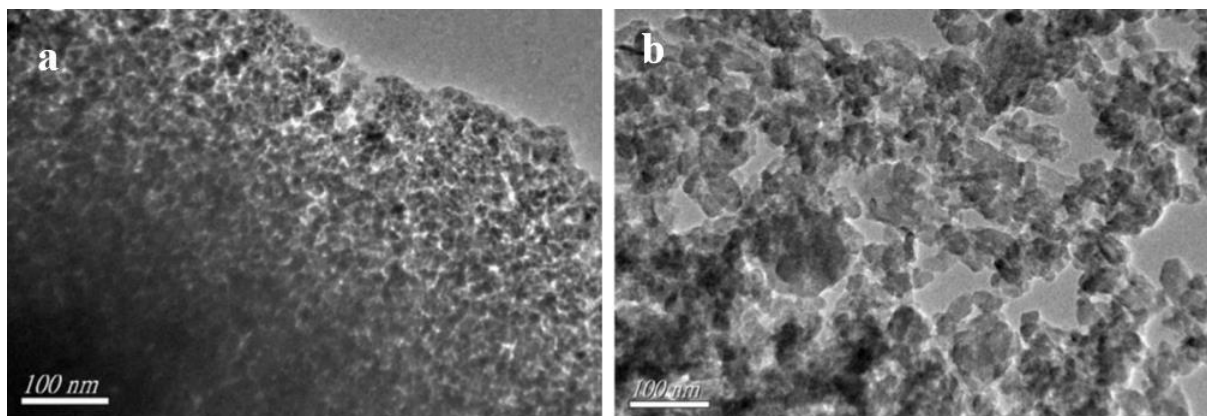


Figura 7: em (a) estrutura do MSF antes da dopagem com lantânio e em (b) do adsorvente La-MSF-5 impregnado.

A caracterização dos grupos funcionais presentes nos adsorventes CSF, MSF, La-MSF-5 foram realizadas utilizando espectros de infravermelho. Na análise de infravermelho foi constatado que no espectro de CSF apresentou alguns picos que foram determinados pela presença da celulose, enquanto que na análise do MSF estes picos não estavam presentes. Isto foi atribuído a eficiente remoção realizada com ácido sulfúrico. Já a banda característica do silanol em 955 cm^{-1} presente no MSF não estava presente no espectro do La-MSF-5 de modo que isto foi conferido a dopagem com lantânio, outro pico em 1389 cm^{-1} foi atribuído a presença de nitrato. As bandas de hidroxila presentes em 3426 cm^{-1} e as correspondentes à ligação (SI-O-SI) em 1080 cm^{-1} mantiveram-se iguais para CSF, MSF e La-MSF-5. Na Figura 8 podemos ver os espectros de infravermelho das bandas para o CSF, MSF e La-MSF-5.

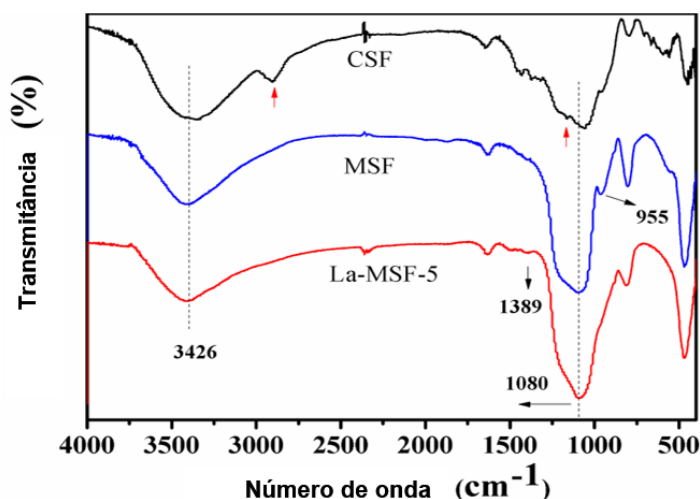


Figura 8: Espectros de infravermelho das bandas para o CSF, MSF e La-MSF-5.

5.1.2 Efeito do pH na adsorção

Na variação de pH podemos notar que houve mudanças em relação a capacidade de adsorção devido a alteração de pH, a capacidade de adsorção é alterada pelo pH devido ao aumento de cargas negativas na superfície do material. O adsorvente La-MSF-5 obteve uma capacidade de adsorção superior em todo o processo devido a sua dopagem com de lantânio ter sido maior concentração.

A capacidade máxima de adsorção da La-MSF-5 teve um pico pode chegar a 56,39 mg/g quando o pH estava em 2, entretanto na faixa de pH entre 4 e 7 a capacidade de adsorção obteve estabilidade e ficou entre 47,45 mg/g e 49,98 mg/g.

Quando o pH estava na faixa entre 3 e 10 a superfície do material adsorvente estava protonada de forma que estava carregada positivamente favorecendo a atração eletrostática entre o adsorvente e o fosfato presente na solução na forma de íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} o que favoreceu a adsorção. Todavia, quando o pH estava acima de 7 foi constatado um declínio na capacidade de adsorção provocado pela formação de carga negativa na superfície do material adsorvente gerando repulsão eletrostática com o fosfato. No Gráfico 1 podemos observar a influência do pH nas capacidades de adsorção dos adsorventes de La-MSF-20, La-MSF-10 e La-MSF-5.

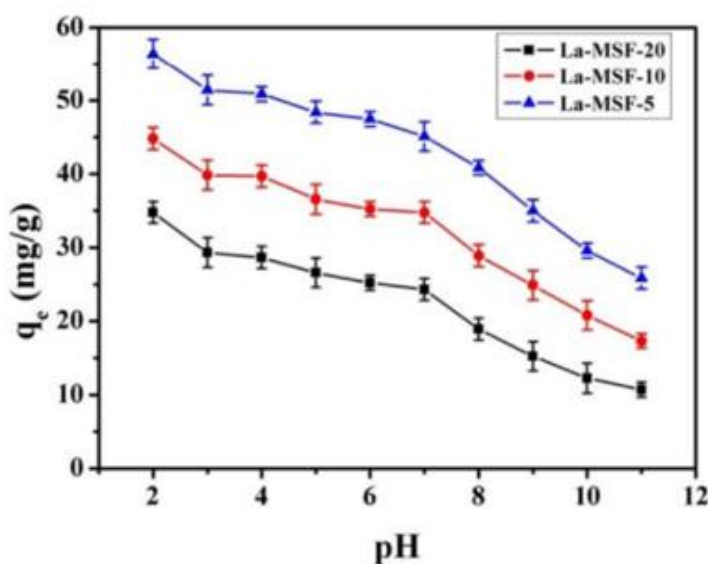


Gráfico 1: Capacidades de adsorção de La-MSF-20, La-MSF-10 e La-MSF-5 com a variação do pH.

O aumento do pH durante o processo pode ser justificado pela formação de íons hidroxilas livres devido a precipitação do fosfato de lantânio (LaPO_4), outra hipótese

considerada é pela troca de ligantes entre o fosfato e as hidroxilas presentes na superfície do adsorvente.

5.1.3 Cinética de adsorção e isotermas de adsorção

A cinética de reação pode ser vista no gráfico abaixo onde está exposta a capacidade de adsorção de cada material pelo tempo em minutos. Desta forma, podemos analisar que nos primeiros 100 minutos todos os materiais adsorventes tiveram um pico na taxa de adsorção e entre os 200 e 300 minutos as capacidades de adsorção dos três adsorventes ficaram estabilizadas significando que o equilíbrio de adsorção foi atingido.

Os dados obtidos da cinética de adsorção dos adsorventes de La-MSF-5, La-MSF-10 e La-MSF-20, foram analisados e ajustados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. O modelo de cinética que melhor descreve os dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem. No Gráfico 2 podemos ver os adsorventes La-MSF-5, La-MSF-10 e La-MSF-20 em relação aos modelos de cinética descritos pelo gráfico de q_t versus t .

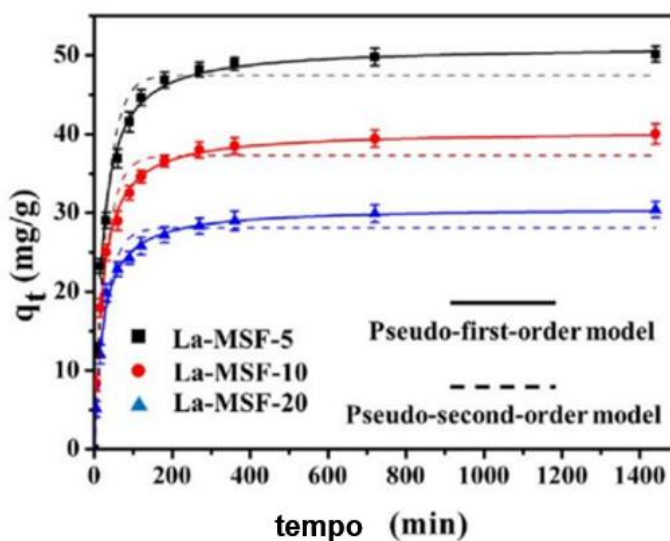


Gráfico 2: Os dados obtidos dos adsorventes descritos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem ficou melhor ajustado conforme os dados experimentais dos adsorventes, de modo que o coeficiente de correlação R^2 no modelo cinético de pseudo-segunda ordem ficou mais próximo a 1 quando comparado ao de pseudo-primeira ordem. Na Tabela 2 podemos ver os resultados obtidos com os dados ajustados ao modelo

cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os adsorventes La-MSF-5, La-MSF-10 e La-MSF-20.

Tabela 2: Valores dos parâmetros calculados para os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem dos adsorventes La-MSF-5, La-MSF-10 e La-MSF-20 em relação ao fosfato.

Materials	$Q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem				
		$Q_{e,c}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (L min ⁻¹)	R^2	$Q_{e,c}$ (mg g ⁻¹)	$k_2 \times 10^{-2}$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
La-MSF-20	29.898	28.1214	0.03432	0.9740	30.6453	0.1554	1.4590	21.0040	0.9913
La-MSF-10	40.007	37.2626	0.03485	0.9674	40.3727	0.1257	2.0481	19.7122	0.9965
La-MSF-5	49.983	47.4427	0.02193	0.9603	51.1407	0.0996	2.6046	19.6348	0.9901

Quanto ao modelo de isoterma que melhor descreve os dados experimentais é a de Langmuir por obter o coeficiente de correlação (R^2) mais próximo a 1 de modo que a adsorção ocorreu de forma uniforme por meio das interações químicas. As capacidades máximas de adsorção dos respectivos adsorventes foram calculadas por meio da equação de Langmuir obtendo-se os resultados para os adsorventes La-MSF-20 com 31,18 mg por grama de material, La-MSF-10 com 40,35 mg por grama de material e La-MSF-5 com 52,76 mg por grama de material. Os valores teóricos calculados pelo modelo de isoterma de Langmuir ficaram próximos aos obtidos experimentalmente, dado que os adsorventes La-MSF-20, La-MSF-10 e La-MSF-5 obtiveram 29,89 g/mg, 40,00 g/mg e 49,98 g/mg, respectivamente. Os dados obtidos foram colocados no modelo da isoterma de Langmuir e Freundlich e foram disponibilizados na Tabela 3, a qual pode ser vista abaixo.

Tabela 3: Valores calculados para os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich de La-MSF-20, La-MSF-10 e La-MSF-5.

Materiais	Equação isotérmica de Langmuir				Equação isotérmica de Freundlich		
	R^2	K_L (L mg ⁻¹)	Q_m (mg g ⁻¹)	R_L	R^2	K_F (mg g ⁻¹)	$1/n$
La-MSF-20	0.9984	0.0902	31.1844	0.0525	0.9091	8.1129	0.2649
La-MSF-10	0.9967	0.1425	40.3526	0.0339	0.8878	12.8443	0.2330
La-MSF-5	0.9951	0.1555	52.7588	0.0312	0.8847	16.7048	0.2385

A partir destes resultados podemos destacar que a capacidade de adsorção foi favorecida com a maior concentração de lantânio impregnada nos adsorventes. No Gráfico 3 podemos ver as isotermas de Langmuir e Freundlich para os 3 adsorventes a partir do plot do gráfico entre capacidade máxima de adsorção *versus* concentração de equilíbrio.

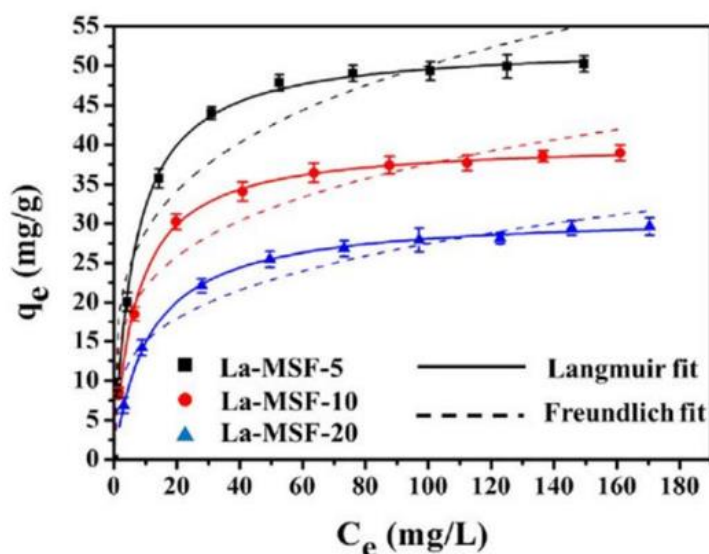


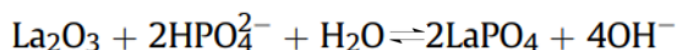
Gráfico 3: Isotermas de Langmuir e Freundlich para La-MSF-5, La-MSF-10 e La-MSF-20.

5.1.4 Mecanismos de adsorção

O valor de pH foi determinante para definir o mecanismo de adsorção, em pH ácido o mecanismo de adsorção ocorreu por meio da precipitação e troca de ligantes entre o lantânio e o fosfato. De maneira que a carga positiva presente na superfície do lantânio favoreceu as colisões entre o fosfato e os sítios ativos do lantânio, contribuindo para aumentar a capacidade de adsorção.

Com base nas análises feitas por microscópio eletrônico de varredura no adsorvente La-MSF-5-P o mecanismo predominante da reação foi através da precipitação do fosfato na forma nanobastões de cristais de LaPO_4 , os quais estavam depositados sob a superfície dos filmes.

Isto ocorre devido à baixa constante de solubilidade do fosfato de lantânio (LaPO_4) dado por ($3,7 \times 10^{-23}$), de modo que há uma maior afinidade com fosfato favorecendo a precipitação na solução. A precipitação do fosfato de lantânio pode ser vista na reação 4 representada abaixo:³³



Na Figura 9 podemos ver a formação dos nanobastões de fosfato de lantânio presentes na superfície do filme mesoporoso.

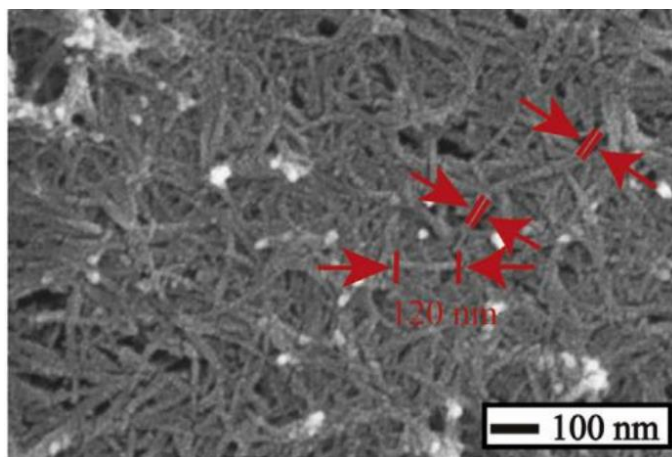


Figura 9: Análise feita por microscópio eletrônico de varredura do adsorvente La-MSF-5-P mostrando a precipitação de nanobastões de fosfato de lantânio.

Para a confirmação da precipitação do fosfato de lantânio foi realizado uma nova análise de infravermelho do adsorvente La-MSF-5-P (após adsorção de fosfato) em comparação com o La-MSF-5 (antes da adsorção de fosfato) apontando o surgimento de novos picos no espectro, como os estiramentos em 541 , 570 e 617 cm^{-1} . Os estiramentos relacionados a 541 e 570 cm^{-1} são correspondentes de ligações O-P-O enquanto que o estiramento em 617 cm^{-1} é característico da ligação P-O. A partir destes resultados é possível relacioná-los à precipitação de LaPO_4 , na Figura 10 podemos ver os espectros de infravermelho do La-MSF-5-P.

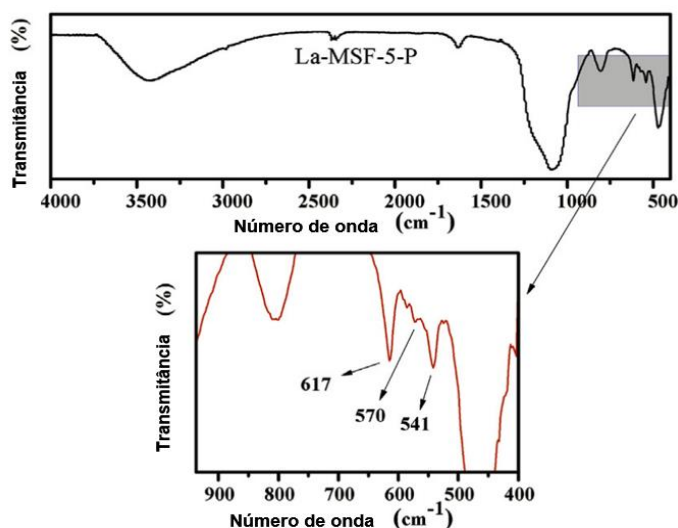


Figura 10: Espectro de infravermelho para La-MSF-5-P após a adsorção.

5.1.5 O efeito de íons concorrentes e reutilização dos adsorventes

Quando foi comparado a capacidade de adsorção do fosfato na presença de íons concorrentes foi observado que o adsorvente La-MSF-5 sofreu uma diminuição na sua capacidade adsorptiva pela concorrência com outros íons. Essa diminuição ocorre devido à competição dos outros íons pelos sítios ativos de adsorção, de modo que o fosfato é substituído por outros íons, o que afeta a capacidade adsorptiva.

A capacidade de adsorção de fosfato pelo La-MSF-5 sem a presença de íons concorrentes ficou em média de 50,42 mg/g, na presença do íon fluoreto a capacidade decaiu para 46,76 mg/g, para o íon sulfato foi 48,09 mg/g, para o íon cloreto foi 49,71 mg/g e para o íon nitrato foi 45,87 mg/g.

Os íons que causaram a maior diminuição da capacidade adsorptiva foram o fluoreto (F^-) 7,3% e o nitrato (NO_3^-) com 9,0%. A presença dos ânions sulfato (SO_4^{2-}) e cloreto (Cl^-) também causaram a diminuição da capacidade adsorptiva, porém com menor intensidade, o cloreto reduziu em 1,4 % e o sulfato 4,6%. No Gráfico 4 podemos ver a relação em porcentagem do efeito dos íons na adsorção.

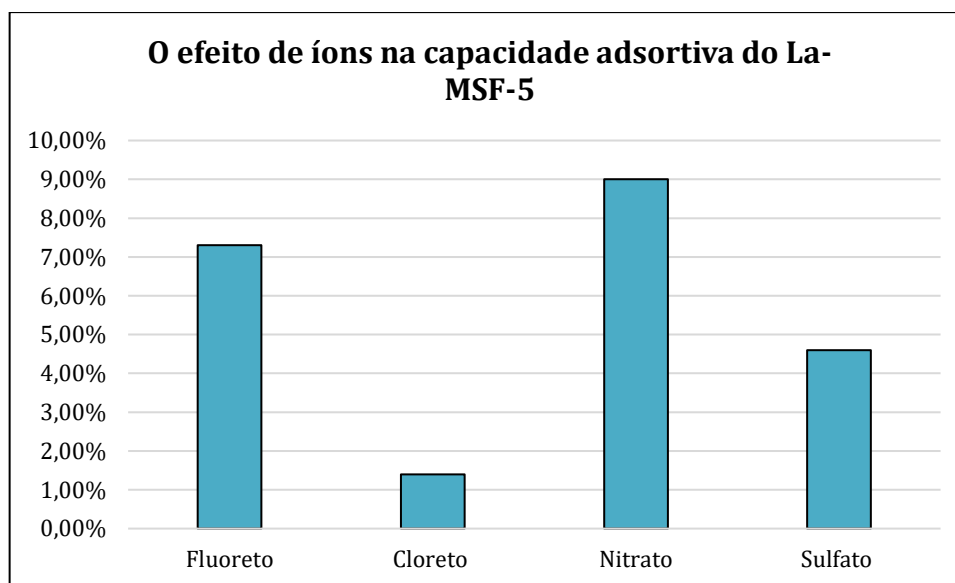


Gráfico 4: Efeito de íons no desempenho de adsorção de La-MSF-5.

A análise de regenerabilidade do adsorvente La-MSF-5 demonstrou que após 5 ciclos de uso dos adsorventes o teor de lantânio em porcentagem de peso alterou de 20,11 para 19,70, indicando que uma pequena quantidade de lantânio foi perdida durante o processo. Ainda assim, o adsorvente apresentou 83,9% de capacidade de adsorção revelando boa estabilidade e capacidade de regeneração dos filmes.

5.2 Biossorvente proveniente de resíduos de chá modificadas

5.2.1 Caracterização dos adsorventes TW e ACTW

Por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que os adsorventes TW e ACTW apresentavam diferenças nas suas superfícies. O resíduo de chá (TW) tinha uma superfície regular e lisa, porém após a modificação através da reticulação com amina a morfologia da superfície demonstrou características como, irregularidade, rugosidade, além de aspecto esponjoso e oco, isto foi atribuído a introdução do alceno clorado e dos sais de amônio que foram introduzidos pela modificação. Após a adsorção de fosfato também é possível identificar alterações na superfície do resíduo de chá funcionalizado (ACTW- PO_4^{3-}) o qual apresentou uma morfologia irregular e lisa, indicando a adsorção do fosfato.

A estrutura do resíduo de chá funcionalizado (ACTW) possui uma maior capacidade de adsorção devido a presença de maior quantidade de sítios ativos disponíveis em sua superfície. Na Figura 11 podemos observar por microscopia eletrônica de varredura a morfologia da superfície do resíduo de chá (TW), do resíduo de chá modificado (ACTW) e da superfície após a adsorção de fosfato (ACTW- PO_4^{3-}).

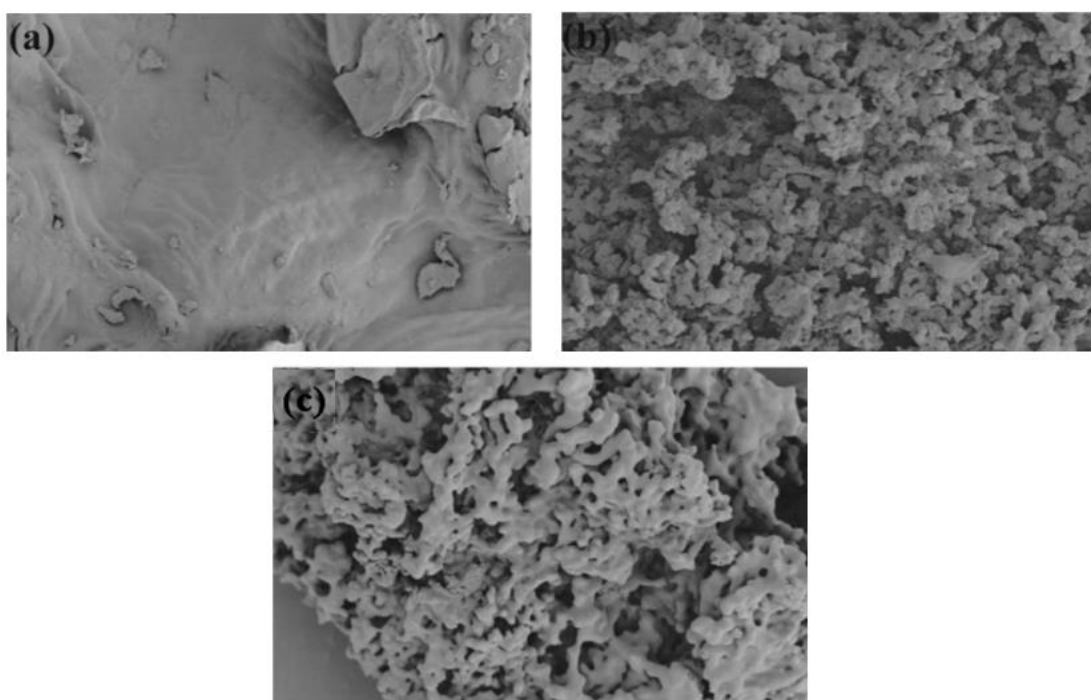


Figura 11: Morfologia em (a) da superfície do resíduo de chá (TW), (b) da superfície do resíduo de chá modificado (ACTW) e (c) da superfície após a adsorção de fosfato (ACTW- PO_4^{3-}).

5.2.2 Efeito da dosagem de TW/ACTW

A dosagem do adsorvente foi variada para avaliar a variação na capacidade de remoção do fosfato, no caso do resíduo de chá (TW) a quantidade de massa foi irrelevante, pois não conseguiu remover proporções significativas de fosfato. O resíduo de chá modificado (ACTW) exibiu variação considerável na capacidade de remoção pelo aumento da massa de adsorvente, de modo que com a concentração de adsorvente de 0,4 g/L conseguiu apenas remover 45,3% de todo o fosfato presente.

Quando a concentração de adsorvente foi aumentada para 2 g/L a capacidade de remoção aumentou para 92,3%. Isto pode ser justificado pelo aumento da área superficial do adsorvente e pelo aumento de sítios ativos disponíveis na superfície, dado a maior quantidade de massa do adsorvente. Assim, após verificar que o aumento de concentração de adsorvente superior a 2g/L não produzirá aumento crítico na capacidade de remoção, foi determinado que 2 g/L era a quantidade ideal de adsorvente para a realização dos próximos experimentos. No Gráfico 5 podemos ver a capacidade de remoção de fosfato em porcentagem com concentração inicial de PO_4^{3-} (100 mg/L) pelos adsorventes TW e ACTW durante o período de 2 h em um pH próximo à 6.

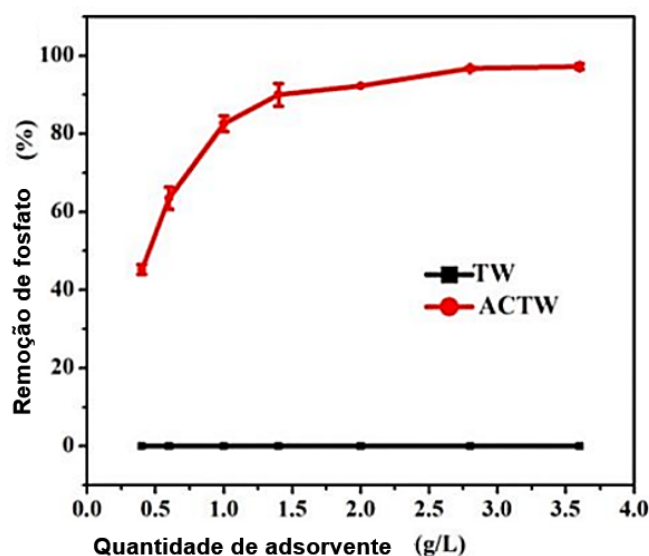


Gráfico 5: Impacto da quantidade de adsorvente TW e ACTW na remoção de fosfato.

5.2.3 Efeito do pH na adsorção

Com base nos experimentos feitos foi possível identificar que os valores de pH provocaram alterações na capacidade de adsorção. Em pH inicial variando de 2 para 3 foi

possível identificar um aumento na capacidade de adsorção e manter-se estável até o pH atingir 10, depois disso houve um decréscimo na capacidade de adsorção conforme o pH tendia a 12.

Essa perturbação da capacidade de adsorção em $\text{pH} > 10$ pode ser justificado pela competição pelos sítios ativos do adsorvente pelo fosfato e as hidroxilas presentes na solução. Além disso, as interações eletrostáticas são afetadas pela presença de hidroxilas na solução, essas são responsáveis por ocasionar a repulsão entre o adsorvente e o fosfato.

O aumento da capacidade de adsorção pela mudança do pH de 2 para 3 é justificada pela alta concentração do íon hidrogênio que provoca a protonação da superfície do adsorvente, prejudicando a adsorção de fosfato pelos sítios ativos, neste pH a espécie do fosfato encontra-se de forma neutra H_3PO_4 desfavorecendo a adsorção. Deste modo a melhor faixa de pH para a adsorção foi identificada entre 3 e 10. Sabe-se que existem diferentes espécies de fosfato em determinados valores de pH, como H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} .

Depois da adsorção do fosfato foi constatado que o pH de equilíbrio da solução de fosfato permaneceu quase constante em pH 5,5. No Gráfico 6 podemos ver a relação entre a capacidade de adsorção e o pH.

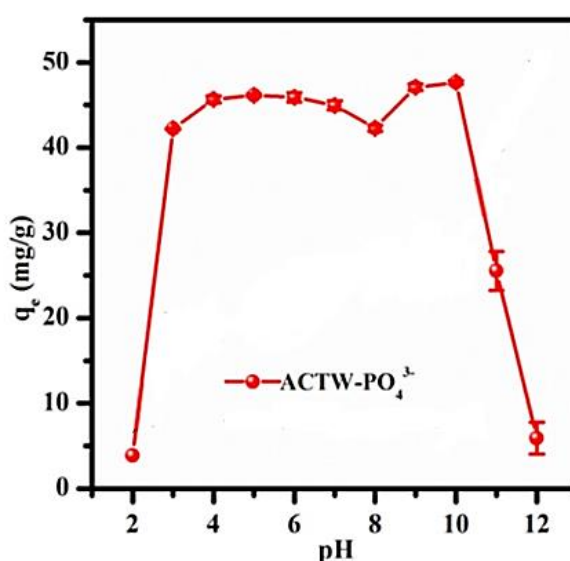


Gráfico 6: Efeito do pH na capacidade e adsorção do fosfato.

5.2.4 Cinética de adsorção e isotermas de adsorção

A cinética de adsorção do resíduo de chá (TW) obteve uma capacidade de adsorção extremamente baixa mesmo após 3 h de contato, assim não foi possível determiná-la. Enquanto que o resíduo de chá modificado (ACTW) por meio da presença dos grupos amina quaternárias

e alciano clorado em seus sítios ativos apresentou uma rápida cinética de adsorção conseguindo atingir o equilíbrio em aproximadamente 60 minutos. No gráfico 7 abaixo podemos ver a capacidade de adsorção pelo tempo de contato dos adsorventes TW e ACTW.

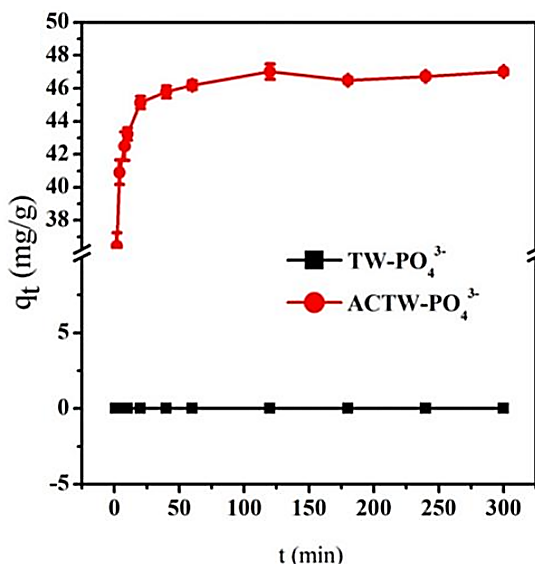


Gráfico 7: Capacidade de adsorção pelo tempo de contato de 0 a 300 min dos adsorventes TW e ACTW.

Os dados obtidos da cinética de adsorção do adsorvente ACTW foram analisados e ajustados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem na forma logarítmica e pseudo-segunda ordem. No Gráfico 8 podemos ver como os modelos cinéticos de adsorção se comportaram para o adsorvente de ACTW.

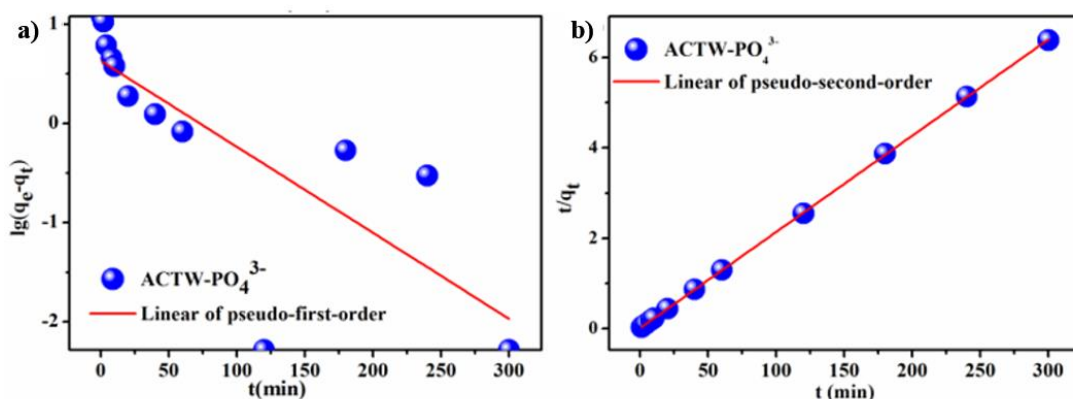


Gráfico 8: Os dados experimentais obtidos por ACTW ajustados pelos modelos cinéticos de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem.

Os gráficos plotados acima são referentes aos dados experimentais os quais são calculados pelos autores. Na Tabela 4 podemos ver os resultados obtidos com os dados ajustados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Tabela 4: Valores calculados para os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem do adsorvente ACTW em relação ao fosfato.

Adsorção	Capacidade Experimental (mg/g)	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem			Modelo cinético de pseudo-segunda ordem		
		k_1 (1/min)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	R^2
ACTW- PO_4^{3-}	47,01	0,0199	4,2803	0,5851	0,0028	46,99	0,9999

Deste modo, o modelo cinético que melhor descreveu os dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem para o adsorvente ACTW dado que o coeficiente de correlação (R^2) ficou mais próximo de 1. A capacidade teórica de adsorção calculada pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o fosfato foi de 46,99 mg/g, enquanto que o valor obtido experimentalmente foi de 47,01 mg/g.

Quanto a capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente pelo adsorvente ACTW foi 99,51 mg/g, com o modelo isotérmico de Langmuir a capacidade máxima de adsorção teórica calculada foi de 98,72 mg/g. Além disso, os dados experimentais da adsorção foram melhor ajustados com a isoterma de Langmuir devido ao coeficiente de correlação (R^2) estar mais próximo a 1, quando comparado ao coeficiente de correlação (R^2) calculado utilizando a isoterma de Freundlich que obteve (R^2) igual a 0,5259. Na Tabela 5 podemos ver a relação entre as isotermas de Langmuir e Freundlich.

Tabela 5: Valores calculados para os parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich para adsorção de fosfato.

Adsorção	Capacidade Experimental (mg/g)	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
		q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	n	K (mg/g)	R^2
ACTW- PO_4^{3-}	99.51	98.7166	0.4433	0.9998	19.164	73.1189	0.5259

5.2.5 Mecanismos de adsorção

Para melhor compreensão sobre o mecanismo de adsorção entre o adsorvente ACTW e o fosfato, foi realizado a análise dos espectros de infravermelho para a identificação dos grupos funcionais presentes no resíduo de chá (TW), no resíduo de chá modificado (ACTW) e no adsorvente após a adsorção de fosfato (ACTW- PO_4^{3-}). No resíduo de chá (TW) foi observado picos em $3423,56\text{ cm}^{-1}$ característico do grupo funcional hidroxila (OH), em $2923,93\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao grupo metileno (CH_2), em $1633,33\text{ cm}^{-1}$ indicando a presença de amina (NH_2), em $1034,18\text{ cm}^{-1}$ e em $609,85\text{ cm}^{-1}$ indicando a presença de ligações (C-O-H) e (C-C), respectivamente. Em comparação ao espectro do resíduo de chá modificado (ACTW) notou-se a presença de um novo estiramento em $1459,39\text{ cm}^{-1}$ pela presença da flexão angular assimétrica do grupo alquila do quaternário nitrogênio, além de uma nova banda em $1047,18\text{ cm}^{-1}$ mostrando a presença de ligações entre carbono e cloro (C-Cl).

A análise do resíduo de chá modificado após a adsorção de fosfato (ACTW- PO_4^{3-}), foi constatado a presença de novas bandas. Um estiramento agudo foi identificado em $529,47\text{ cm}^{-1}$ este que corresponde ao íon fosfato. O pico correspondente ao do grupo alquila do quaternário nitrogênio em $1459,39\text{ cm}^{-1}$ foi alterado, indicando que o grupo amina carregada positivamente por meio da atração eletrostática adsorveu íons fosfatos ($\text{R-N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3 \dots \text{PO}_4^{3-}$).

Outra mudança do espectros foi o deslocamento da banda correspondente a (C-Cl) de $1047,18$ para $1053,88/1054,03\text{ cm}^{-1}$ indicando que houve uma reação de troca iônica entre o cloreto (Cl^-) pelo fosfato (PO_4^{3-}). Na Figura 12 podemos ver os espectros para o resíduo de chá (TW), resíduo de chá modificado (ACTW) e resíduos de chá reticulados com amina com fosfato adsorvido (ACTW- PO_4^{3-}).

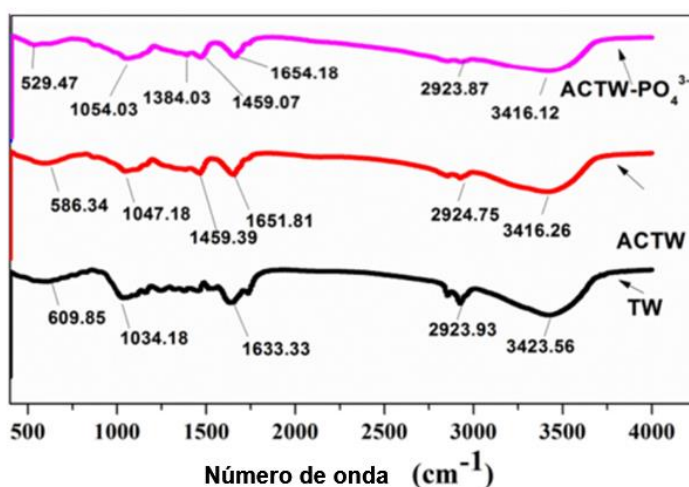
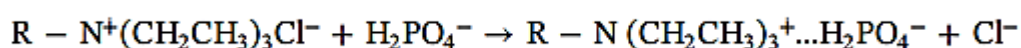
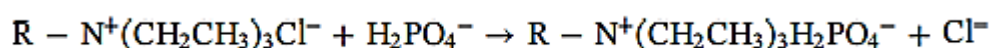


Figura 12: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier de resíduos de chá (TW), resíduos de chá reticulados com amina (ACTW) e resíduos de chá reticulados com amina com fosfato adsorvido (ACTW- PO_4^{3-}).

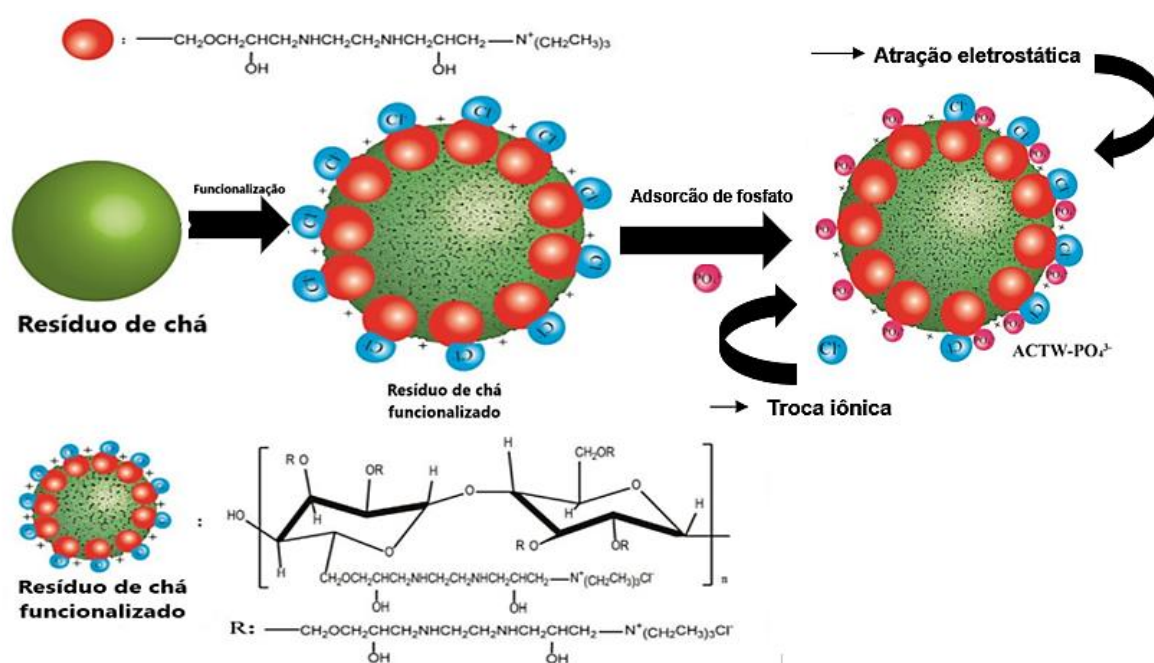
Assim, o mecanismo relacionado para o adsorvente de ACTW por meio dos resultados obtidos no infravermelho foi a atração eletrostática entre o grupo amina e o fosfato. Já o mecanismo de troca iônica ocorre entre o cloreto (Cl^-) e o fosfato (PO_4^{3-}). O mecanismo de atração eletrostática pode ser visto através da reação abaixo.



O mecanismo de troca iônica é dado pela reação a seguir.



No Esquema 3 é possível ver de forma mais lúdica como o adsorvato interage com o fosfato e a maneira que os mecanismos ocorrem.



Esquema 3: Mecanismos proposto de adsorção para o íon fosfato pelo biossorvente ACTW.

5.3 Composto de sílica MCM-41 com casca de arroz

5.3.1 Caracterização do adsorvente

A obtenção da sílica mesoporosa MCM-41 foi realizada por meio do tratamento hidrotérmico a 100 °C por 24 h em condições alcalinas, por meio da reação com o surfactante

brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). A sílica mesoporosa MCM-41 formada foi usada para revestir a superfície das cascas de arroz, a partir da análise de microscopia eletrônica de varredura do composto de sílica MCM-41 de casca de arroz foi possível observar a presença da sílica MCM-41 na superfície das cascas de arroz. Com o ampliamiento das imagens foi identificado que a sílica MCM-41 possuía uma morfologia composta por partículas agregadas com características rugosas e esféricas. Também foi analisada a superfície do adsorvente após a adsorção de fosfato e foi constatado que a superfície continuava com características rugosas e irregular.

Na Figura 13 podemos ver as análises das morfologias das estruturas do adsorvente feitas por microscopia eletrônica de varredura.

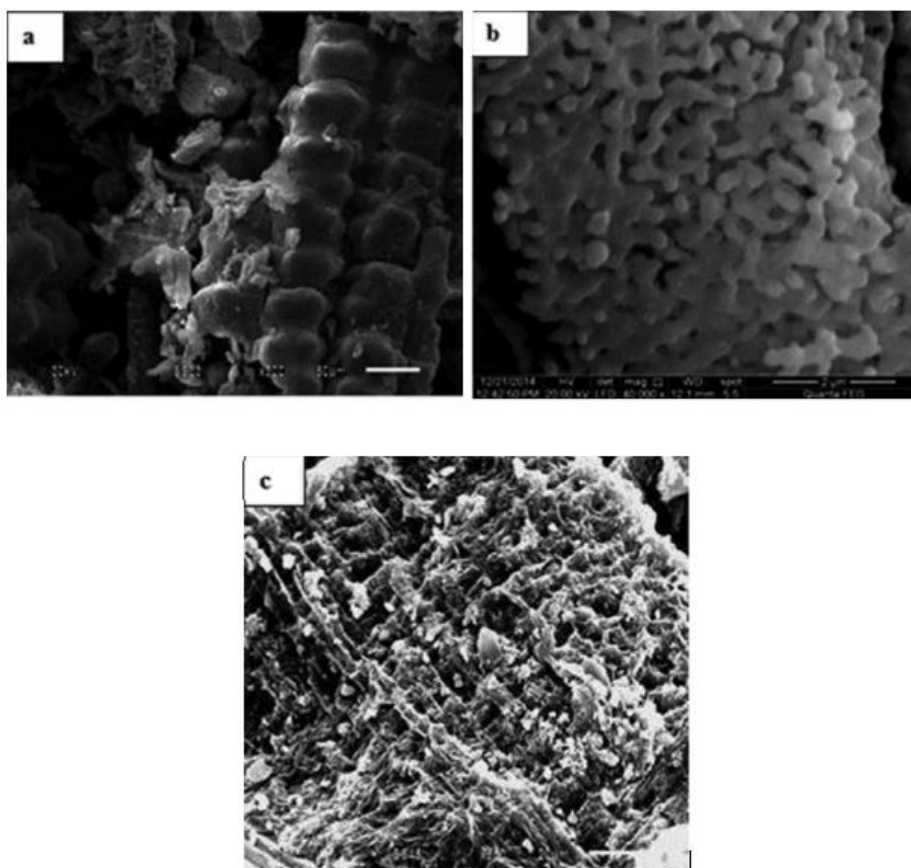


Figura 13: Em (a) é possível ver a morfologia da sílica MCM-41 depositada na superfície das cascas de arroz, em (b) podemos ver as partículas agregadas rugosas esféricas na superfície do adsorvente e em (c) podemos observar superfície do adsorvente após a adsorção de fosfato.

5.2.2 Efeito da dosagem de adsorvente

O efeito na quantidade de adsorvente foi significativo na capacidade de remoção do fosfato, conforme a quantidade de massa de adsorvente foi aumentada variando de 50 mg até 250 mg a capacidade de remoção também aumentou de forma significativa devido à presença de mais sítios ativos disponíveis para adsorção de fosfato.

Assim, com a variação de massa 50, 100, 150, 200 e 250 mg, a capacidade de remoção de fosfato foi intensificada obtendo os seguintes resultados representados em porcentagem 36,5%, 64,13%, 68,87%, 73,35% e 73,42%. A variação da quantidade de adsorvente de 200 mg para 250 mg não causou uma mudança abrupta na capacidade de remoção, isso pode ser justificado pela capacidade de remoção chegar ao seu limite máximo, de modo que a adição de uma maior quantidade de adsorvente não interfere mais na capacidade de remoção. No Gráfico 9 podemos ver a capacidade de remoção de fosfato em porcentagem pela massa de adsorvente usada.

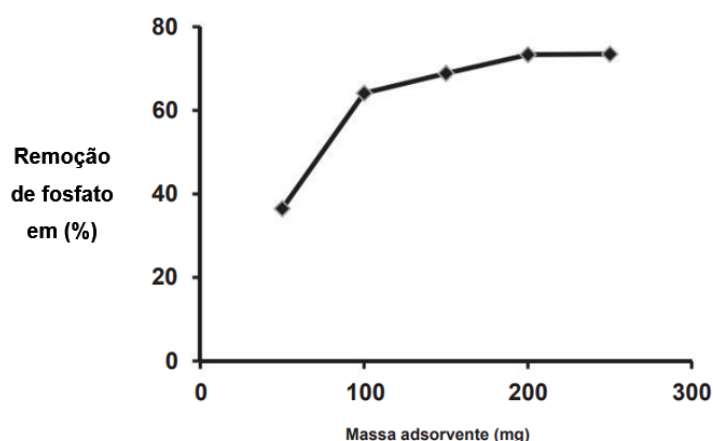


Gráfico 9: Efeito na capacidade de remoção de fosfato pela dose de adsorvente de composto de sílica MCM-41 com casca de arroz.

5.3.3 Efeito do pH na adsorção

Com base no experimento feito variando o pH foi possível identificar que em pH ácido ocorre a protonação da superfície do adsorvente favorecendo a interação com os íons fosfatos. Em diferentes valores de pH as espécies de fosfato estão dispostas de formas distintas, como H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} .

Os resultados dos experimentos demonstraram que quando o pH estava em 2 o fosfato está em espécie neutra H_3PO_4 o que desfavorece a adsorção. A melhor faixa de pH identificada para a adsorção foi entre 4 e 6 onde a capacidade de adsorção nesse ponto ficou acima dos 40%,

neste intervalo de pH a superfície do adsorvente está protonada e a espécie de fosfato predominante no meio é H_2PO_4^- , o que favorece a atração eletrostática e consequentemente a adsorção.

Quando o pH ficou alcalino, houve um decréscimo na adsorção do fosfato de em média 35% para 20%, devido a formação de cargas negativas na superfície do adsorvente gerando a repulsão dos íons fosfato. No Gráfico 10 podemos ver o efeito do pH na capacidade de adsorção pelo adsorvente de composto de sílica MCM-41 com casca de arroz.

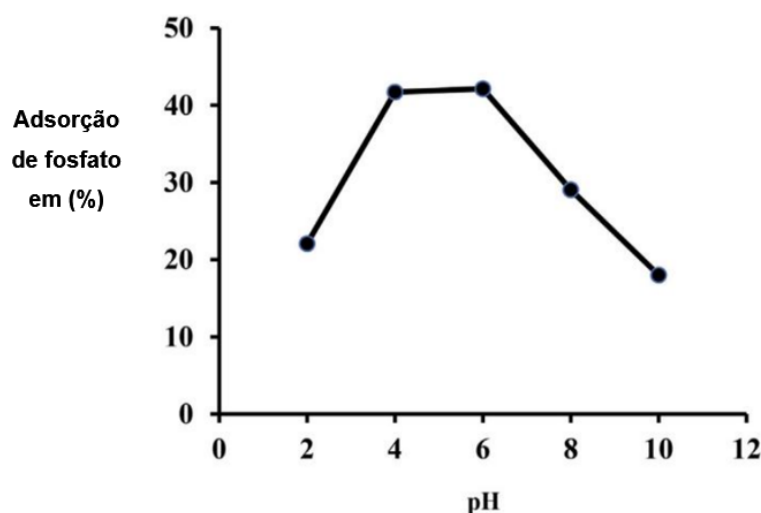


Gráfico 10: Efeito do pH na adsorção de fosfato pelo composto de sílica MCM-41 com casca de arroz.

5.3.4 Cinética de adsorção e isotermas de adsorção

A cinética de adsorção do fosfato no adsorvente do composto de sílica MCM 41 com casca de arroz apresentou variação na capacidade de adsorção de 11,35 mg/g para 14,92 mg/g com tempo de agitação de 5 min para 30 min. Depois dos 30 minutos a capacidade de adsorção variou de 15,32 mg/g a 15,39 mg/g e permaneceu constante estabelecendo o equilíbrio de adsorção. Podemos ver no Gráfico 11 a cinética de adsorção pelo tempo.

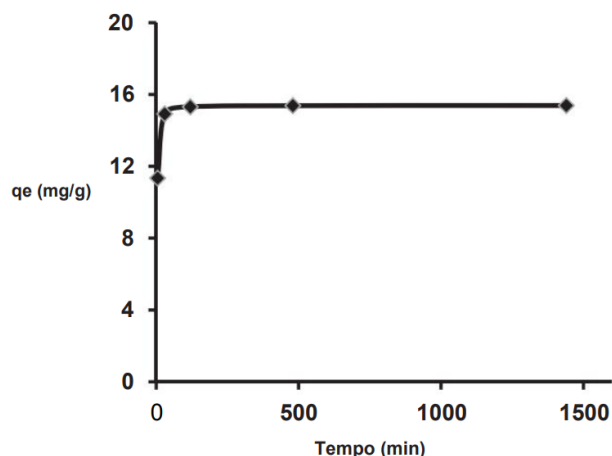


Gráfico 11: Cinética de adsorção de fosfato pelo composto de sílica MCM-41 com casca de arroz.

Assim, o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem o qual obteve um coeficiente de correlação (R^2) próximo a 1 sugerindo uma boa relação entre os parâmetros. Na Tabela 6 podemos ver os resultados obtidos com o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem.

Tabela 6: Parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Adsorvente	k_2 (g/mg min)	q_e (cal) (mg/g)	R^2
Composto de sílica MCM 41 com casca de arroz	$6,9 \times 10^{-2}$	15.38	0.9999

No Gráfico 12 podemos o gráfico do modelo de cinética de pseudo-segunda ordem descrita por meio do plot do gráfico de t/q_t versus t , permitem que os valores de k_2 e q_e sejam determinados.

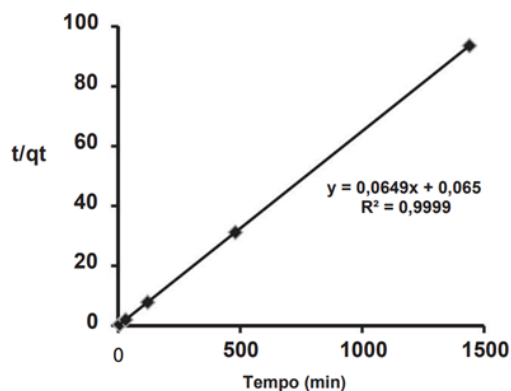


Gráfico 12: Modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção de fosfato.

Quanto ao modelo de isoterma de adsorção a que melhor descreveu os resultados foi a de Langmuir dado ao coeficiente de correlação (R^2) obtido ser de 0,95, enquanto que no modelo de isoterma de Freundlich este ficou em 0,54. A capacidade máxima calculada pela isoterma de Langmuir foi 21,01 mg/g e o valor obtido através dos experimentos foi de 15,45 mg/g.

Assim, os parâmetros calculados estão dispostos na Tabela 7 a seguir.

Tabela 7: Parâmetros de Langmuir para adsorção de fosfato.

Modelo de isoterma	Parâmetros	
Langmuir	$q_{\max}$ (mg/g)	21.01
	b (L/mg)	0.03
	R^2	0.95
Freundlich	$1/n$	0.218
	k	5.24
	R^2	0.545

5.3.5 O efeito de íons concorrentes na adsorção

Para avaliar a seletividade do adsorvente ao fosfato, íons concorrentes sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}) foram dispostos em solução, sendo usados um uma proporção de 5 equivalentes em relação ao fosfato. A solução contendo apenas o íon fosfato obteve capacidade máxima de 15,45 mg/g neste experimento. Os íons carbonato e o nitrato interferiram bastante na capacidade de adsorção do fosfato, o íon carbonato reduziu a capacidade de adsorção de 15,45 mg/g para apenas 2,3 mg/g.

Enquanto que na presença do íon nitrato a capacidade máxima de adsorção de fosfato foi diminuída para 7,52 mg/g. Já na presença do íon sulfato a capacidade de adsorção de fosfato não teve uma alteração tão abrupta, diminuindo de 15,45 mg/g para 13,8 mg/g.

A grande interferência causada pelos íons carbonato e o nitrato pode ser justificada pelo aumento do pH inicial das soluções sendo que a solução de carbonato apresentou pH de 10,41 e o nitrato foi de 9,52, resultando na diminuição da remoção de fosfato. Por outro lado, a solução de sulfato teve pH inicial de 5,98 estando dentro da faixa ideal de pH favorece a adsorção do fosfato, justificando o seu baixo impacto na adsorção. No Gráfico 13 podemos ver a relação de adsorção do íon fosfato e os íons concorrentes.

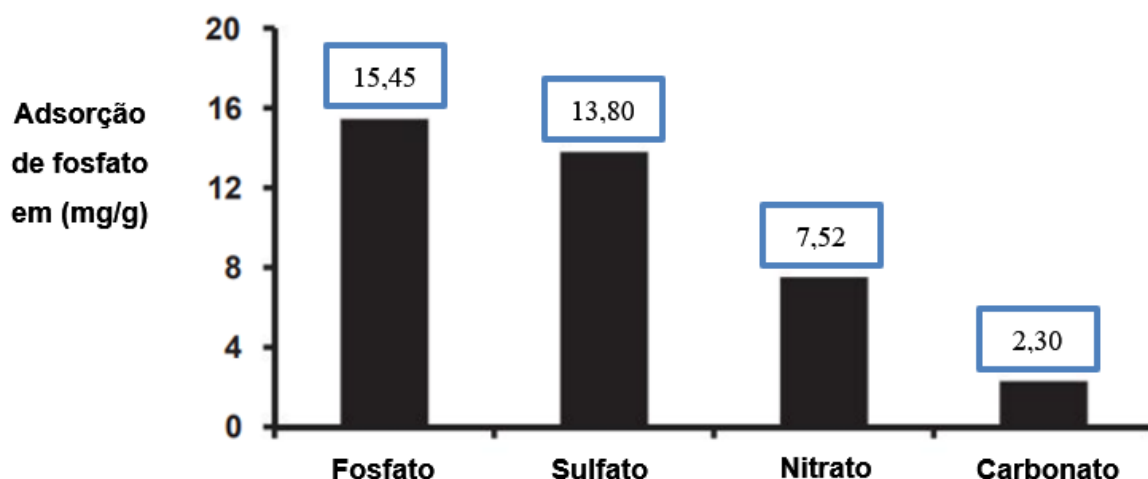


Gráfico 13: Efeito dos ânions concorrentes na adsorção de fosfato pelo composto de sílica MCM-41 com casca de arroz.

5.4 Análises comparativas acerca dos parâmetros e dados experimentais obtidos para cada material adsorvente.

Com base nos trabalhos de Jing, Qiao e Seliem podemos avaliar alguns parâmetros reacionais discutidos nos três trabalhos, assim como os seus dados obtidos experimentalmente para comparação. Na Tabela 8 foi associado os adsorventes desenvolvidos por Jing no trabalho, sendo eles La-MSF-20, La-MSF-10 e La-MSF-5. O biossorvente proposto por Qiao que foi sintetizado a partir de resíduo de chá modificados com amina (ACTW) e o composto de sílica MCM-41 de casca de arroz desenvolvido por Seliem. A tabela correlaciona os parâmetros de modelo de cinética de adsorção, modelo de isoterma de adsorção, capacidade máxima de adsorção calculada e obtida experimentalmente, tempo de equilíbrio e mecanismo envolvidos no processo de adsorção.

Tabela 8: Apresentação dos dados experimentais obtidos Jing, Qiao e Seliem relacionando parâmetros reacionais.^{9,29,30}

Material adsorvente	Modelo cinético	Modelo de Isoterma	Capacidade máxima de adsorção calculada (mg/g)	Capacidade máxima de adsorção experimental (mg/g)	Tempo de equilíbrio	Mecanismo de adsorção	Referências
La-MSF-5	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	52,76	49,98	Entre 200 e 300 min	Precipitação, atração eletrostática e troca iônica	⁹
La-MSF-10	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	40,35	40,00	Entre 200 e 300 min	Precipitação, atração eletrostática e troca iônica	⁹
La-MSF-20	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	31,18	29,89	Entre 200 e 300 min	Precipitação, atração eletrostática e troca iônica	⁹
Resíduo de chá modificado (ACTW)	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	98,72	99,51	60 min	Troca iônica e atração eletrostática	²⁹
Composto de sílica MCM-41 com cascas de arroz	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	21,01	15,45	30 min	Atração eletrostática	³⁰

A partir disso, quando analisamos de forma comparativa os 5 materiais adsorventes, podemos notar semelhanças nos resultados obtidos. Assim, o modelo cinético adotado para expressar a velocidade de adsorção em todos os trabalhos foi o de pseudo-segunda ordem, enquanto que o modelo de isoterma que melhor descreveu os dados de adsorção foi a de Langmuir.

A isoterma ser fundamentada no modelo de Langmuir indica que as adsorções ocorrem em monocamada, apenas uma molécula é adsorvida em cada sítio, as moléculas dissolvidas não interagem entre si, a energia de adsorção é igualitária para todos os sítios ativos e o processo de adsorção é reversível. Além disso, podemos destacar que as capacidades máximas de adsorção teóricas e experimentais ficaram bem próximas, comprovando que a isoterma de Langmuir ficou bem ajustada aos dados.

A capacidade de adsorção experimentais dos adsorventes citados na Tabela 8 variou de 15,45 mg/g até 99,51 mg/g, devido aos diferentes processos de modificação aplicados nos adsorventes e de suas próprias características como adsorvente. Dentre os 5 citados o adsorvente que obteve a melhor capacidade de adsorção foi o resíduo de chá modificado (ACTW).

O tempo para os adsorventes atingirem o equilíbrio ficou entre o intervalo de tempo 30 e 300 min, após isso a capacidade de adsorção não exibiu alterações significativas, isso pode ser justificado pela diminuição dos sítios ativos disponíveis para a adsorção.

Quanto aos mecanismos de interação dos adsorventes podemos notar que todos indicaram a atração eletrostática para explicar a adsorção. De modo que o princípio de funcionamento dos adsorventes é dado pela superfície do adsorvente estar protonada, ou seja, com carga positiva e assim interagindo com as espécies de íon fosfato que em solução apresentam-se na forma de ânions sendo atraídas pelo adsorvente.

A troca iônica foi outro mecanismo sugerido para justificar a adsorção do fosfato, para o adsorvente de resíduos de chá modificados (ACTW), neste caso a troca de ligantes ocorre devido a superfície do adsorvente conter os sais de aminas quaternárias e o cloro alceno ($R-N^+(CH_2CH_3)_3...Cl^-$), neste caso o cloreto presente realiza a troca iônica com o íon fosfato.

O mecanismo relacionado para a adsorção de fosfato para o adsorvente La-MSF-5 foi por meio da precipitação de cristais de nanobastões de fosfato de lantânio ($LaPO_4$), sendo este apontado como o mecanismo predominante da reação. Deste modo, isso ocorre devido à baixa constante de solubilidade do fosfato de lantânio ($LaPO_4$) que durante o processo de adsorção ele se deposita sob a superfície dos filmes.

5.4.1 Morfologia das superfícies dos adsorventes

Quanto à superfície dos adsorventes podemos destacar que a suas morfologias apresentaram rugosidade e eram irregulares. Os filmes de sílica mesoporosas possuem eficiência de adsorção ao fosfato devido aos seus grandes poros e sua alta área superficial. Deste modo, a modificação dos filmes de sílica foi favorecida devido sua área e pela presença de grupos silanol em sua superfície. A modificação com lantânio possibilita uma maior capacidade de adsorção pela afinidade específica que o óxido de lantânio tem com fosfato em níveis residuais, além do mais o tamanho dos poros após a modificação permaneceu grandes com aproximadamente 21,07 nm.

Enquanto que o adsorvente sintetizado a partir de resíduos de chá é formado por uma estrutura porosa composta por uma grande área superficial, a qual é constituída por proteínas

Figura 14: Comparação das morfologias dos adsorventes **(a)** o La-MSF-5, em **(b)** o resíduo de chá modificado (ACTW) e **(c)** o composto de sílica MCM-41 com casca de arroz.

Cabe destacar que o método de modificação dos adsorventes utiliza reagentes tóxicos como, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, dimetilformamida (DMF), etilenodiamina e epícloridrina. Pensando nos princípios da química verde, os quais visam a redução de danos causados à saúde e ao meio ambiente por produtos químicos e subprodutos tóxicos, além do propósito da aplicação dos adsorventes na remoção de poluentes de águas residuais, deve-se considerar a utilização de reagentes que contenham pouca ou nenhuma toxicidade, visando a minimização da produção de resíduos lançados ao meio ambiente.

5.4.2 Efeito do pH na adsorção

O pH é um dos parâmetros reacionais que mais interfere na capacidade de adsorção. O fosfato em diferentes valores de pH apresenta-se de formas distintas, como H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} . Em $\text{pH} < 2$ o fosfato está presente em sua forma neutra H_3PO_4 , o que desfavorece a adsorção. A melhor faixa de pH relatada pelos autores é entre 3 e 7, nesse intervalo as espécies de fosfato no meio estão na forma de íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} . Além disso, neste intervalo de pH a superfície do adsorvente está protonada, ou seja, com carga positiva de modo a favorecer a atração eletrostática dos íons fosfato e consequentemente o aumento na capacidade de adsorção.

O adsorvente La-MSF-5 apresentou melhor capacidade de adsorção na faixa de pH entre 4 e 7, onde o equilíbrio de adsorção manteve-se estável com adsorção entre 47,45 mg/g e 49,98 mg/g. Enquanto que o adsorvente de resíduos de chá modificado (ACTW) apresentou a melhor faixa de pH para a adsorção entre 3 e 10, com equilíbrio de adsorção quase constante em pH 5,5. Os autores do adsorvente composto de sílica MCM-41 com casca de arroz relataram os dados de adsorção na forma de porcentagem. Desta maneira, a melhor faixa de pH identificada foi entre 4 e 6, onde a capacidade de adsorção neste intervalo ficou acima dos 40%.

A redução da capacidade de adsorção em $\text{pH} \geq 10$ descrita pelos 3 autores pode ser justificada pela competição pelos sítios ativos do adsorvente pelo fosfato e hidroxilas presentes em solução. Na Figura 15 podemos ver a relação dos gráficos fornecidos pelos três autores sobre o efeito do pH na adsorção do fosfato.

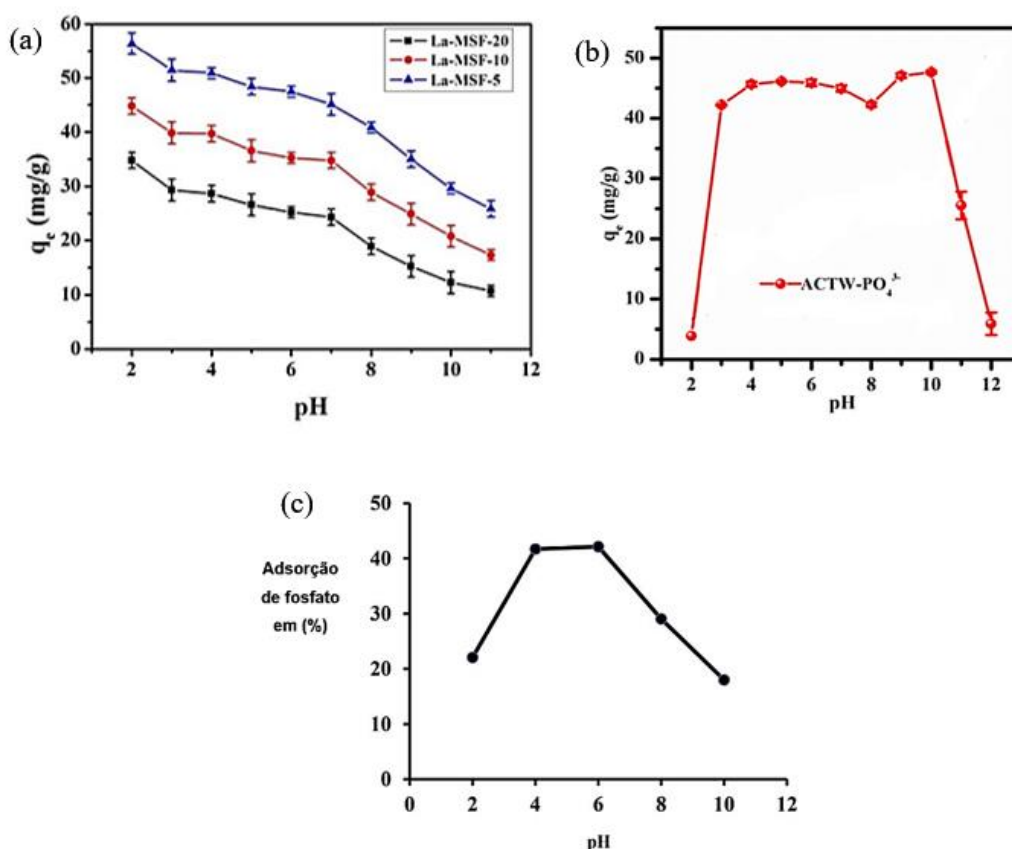


Figura 15: Comparação dos gráficos obtidos com base no efeito do pH para os adsorventes (a) La-MSF-5, (b) resíduo de chá modificado (ACTW), em capacidade de adsorção (q_e), e (c) composto de sílica MCM-41 com casca de arroz, em porcentagem (%).

5.4.3 Efeito da dosagem dos adsorventes na adsorção

Quanto a concentração de adsorvente utilizado na adsorção produziu alterações significativas na capacidade de remoção e de adsorção. Nos adsorventes La-MSF-20, La-MSF-10 e La-MSF-5 possuem concentrações diferentes de lantânio usadas na dopagem (6,85 mg/g, 13,64 mg/g e 20,11 mg/g), respectivamente.

Cabe destacar que a capacidade máxima de adsorção dos adsorventes La-MSF-20, La-MSF-10 e La-MSF-5 foram (31,18 mg/g, 40,35 mg/g e 52,76 mg/g). Assim, o adsorvente La-MSF-5 possui um melhor desempenho na capacidade de adsorção dado a sua concentração de lantânio ser maior, o que aumenta a área superficial do adsorvente e consequentemente o número de sítios ativos disponíveis para a adsorção.

Nos trabalhos de Qiao e Seliem o efeito da quantidade de adsorvente foi medido pela capacidade de remoção do fosfato em porcentagem. Assim, o adsorvente resíduo de chá

modificado (ACTW) apresentou variação considerável na capacidade de remoção pelo aumento da massa de adsorvente, de modo que com a concentração de adsorvente de 0,4 g/L conseguiu apenas remover 45,3% do fosfato. Com o aumento da quantidade de adsorvente para 2 g/L a capacidade de remoção foi de 92,3%.

Quanto ao composto de sílica MCM-41 com casca de arroz, foi observado que a capacidade de remoção foi intensificada com a adição de maiores quantidade de massa de adsorvente. A variação da quantidade de massa de adsorvente foi entre 0,05 e 0,20 g. Com isso a capacidade de remoção de fosfato aumentou significativamente os resultados de 36,5%, para 73,35%.

O aumento das capacidades de remoção e adsorção podem ser justificadas pelo aumento da área superficial do adsorvente e pelo aumento de sítios ativos disponíveis na superfície, dado a maior quantidade de massa do adsorvente.

5.4.4 Efeito de íons concorrentes nos adsorventes

Ao avaliar a seletividade do adsorvente ao fosfato foram dispostos íons concorrentes em solução. Assim, podemos avaliar a capacidade de adsorção de fosfato pelos adsorventes La-MSF-5 e composto de sílica MCM-41 com casca de arroz na presença dos íons de nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}). O adsorvente La-MSF-5 sem a presença de íons concorrentes ficou com capacidade de adsorção em média de 50,42 mg, na presença do íon nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}) obteve uma diminuição considerável diminuindo para 45,87 mg/g e 48,09 mg/g.

No adsorvente composto de sílica MCM-41 com casca de arroz, foi identificado que na presença dos íons concorrentes nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}). O adsorvente sem a presença de íons concorrentes ficou em média de 15,45 mg/g, na presença íon nitrato a capacidade de adsorção de fosfato foi diminuída para 7,52 mg/g. Já na presença do íon sulfato a capacidade de adsorção de fosfato não teve uma alteração tão abrupta, diminuindo de 15,45 mg/g para 13,8 mg/g.

Cabe destacar que os íons concorrentes fluoreto (F^-) e cloreto (Cl^-) também foram colocados em solução com o adsorvente La-MSF-5. Já para o composto de sílica MCM-41 com casca de arroz, foi colocado além dos citados o íon carbonato (CO_3^{2-}). Assim, o íon concorrente que mais perturbou a capacidade de adsorção do adsorvente La-MSF-5 foi o nitrato. Já para o adsorvente de composto de sílica MCM-41 com casca de arroz, o íon que mais afetou a capacidade de adsorção foi o carbonato. Porém, dentre os íons concorrentes comuns entre os dois adsorventes o que mais afetou a capacidade de adsorção foi o íon nitrato.

6. Conclusão

Por meio deste estudo, foi possível identificar diversos métodos para a remoção de íons fosfatos, tais como a precipitação química, a remoção biológica de fósforo, a eletrocoagulação e a adsorção. Esses métodos são importantes para reduzir a ocorrência da eutrofização. Com base na pesquisa realizada sobre adsorventes, pode-se concluir que o sucesso do processo de adsorção depende de várias condições do sistema, como o pH, a morfologia da superfície do adsorvente, a área superficial, a quantidade de sítios ativos, a concentração e a dosagem do adsorvente, bem como os efeitos de íons concorrentes.

Destaca-se que o pH é o parâmetro determinante para a adsorção de fosfato, pois permite condicionar a melhor capacidade de adsorção devido às espécies de fosfato no meio e à condição da superfície dos adsorventes se manter com carga positiva. Além disso, a adsorção permite a reutilização do fósforo adsorvido por meio do processo de dessorção, bem como a reutilização do material adsorvente, contribuindo para a sustentabilidade.

É importante salientar que todos os adsorventes estudados seguiram o modelo de isoterma de Langmuir, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e apresentaram a atração eletrostática como mecanismo de adsorção. O resíduo de chá modificado (ACTW) apresentou a melhor capacidade de adsorção, com 99,51 mg/g, porém, deve-se considerar a utilização de reagentes tóxicos para sua fabricação. Em relação aos demais adsorventes feitos com resíduos agrícolas, pode-se afirmar que o ACTW obteve um resultado acima do esperado.

Assim, a aplicação de métodos combinados para a remoção de fósforo é uma alternativa conveniente para garantir que as concentrações de fósforo estejam abaixo de 0,1 mg/L no efluente tratado, evitando a ocorrência da eutrofização.

7. Referências Bibliográficas

1. KELLER, Mateus Henrique. **Modificação de polímeros com grupos biguanida para uso como adsorvente de íons fosfato**. 2021. 73 p. Programa de Pós-Graduação (Programa de Pós-Graduação de Química) - Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2021.
2. RODRIGUES, Liana Alvares. Estudo da adsorção de íons fosfato em matriz inorgânica. **Cerâmica**, [S. l.], p. 92-96, 27 abr. 2008.
3. JUNIOR, Douglas Kviatkowsky. **Modificação da Quitosana com grupo biguanida para adsorção de íons fosfato**. 2022, 35 p. Relatório (Trabalho de Conclusão de Curso) - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, Florianópolis, 2022.
4. ECYCLE, Equipe. Fosfatos causam sérios prejuízos ambientais. **ECycle**, [S. l.], p. 1, 3 abr. 2014. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/fosfato-fosfatos/>. Acesso em: 29 ago. 2022.
5. PANTANO, Glaucia. SUSTENTABILIDADE NO USO DO FÓSFORO: UMA QUESTÃO DE SEGURANÇA HÍDRICA E ALIMENTAR. **Química Nova**, [S. l.], p. 732-740, 10 maio 2016.
6. U.S. Geological Survey. **Mineral Commodity Summaries 2021**. (2021).
7. RODRIGUES, Liana Alvares. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, [S. l.], v. 32, p. 1206-1211, 11 maio 2009.
8. FERREIRA, Ana Linda Tiago Soaress. 2014, 164 p. Pós-Graduação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civill) - UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, Recife, 2014.
9. JING, X. et al. Free-standing large-mesoporous silica films decorated with lanthanum as new adsorbents for efficient removal of phosphate. **Journal of Molecular Liquids**, 296, 111815 (2019).
10. LIU, R. et al. Review of metal (hydr)oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 6, 5269–5286 (2018).
11. GRIFFIN, K. L. & SEEMANN, J. R. Plants, CO₂ and photosynthesis in the 21st century. **Chemistry & Biology**, 3, 245–254 (1996).

12. WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). Why (not) to recover phosphors from wastewater? **Water Insights** 2017/1. Paris, UNESCO. (2017).
13. GUALBERTO, Fernanda Ferrari. **Otimização de processos de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitários mediante a utilização de sais de ferro como coagulante**. 2009, 146 p. Dissertação de Mestrado (Título de Mestre em Engenharia) - à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
14. SILVA, Camila Vidal Alves. **Remoção de fósforo em estação compacta de tratamento de esgotos sanitários através de precipitação química**. 2009, 119 p. Pós-Graduação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO, Vitória, 2009.
15. VON SPERLING, M. (1996) **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Minas Gerais.
16. GUERRA, Ana Alice. **Remoção de fósforo de águas residuárias utilizando nanoadsorventes Core-Shell bimagnéticos ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$)**. 2020, 101 p. (Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Universidade de Brasília, Brasília, 2020.
17. BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente/CONAMA. Resolução nº357 de 17 de Março de 2005.
18. YAN, X., et al. Recent Advances on the Technologies to Increase Fertilizer Use Efficiency. **Agricultural Sciences in China**, 7, 469–479 (2008).
19. RIVERA, Elmer Alberto. **Modelo sistêmico para compreender o processo de eutrofização em um reservatório de água**. 2003, 152 p. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
20. Y. Yao, B. Gao, J. Chen, L. Yang, Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer, **Environ. Sci. Technol.** 47, 8700–8708 (2013).
21. PARSONS, S. A. & SMITH, J. A. Phosphorus Removal and Recovery from Municipal Wastewaters. **Elements**, 4, 109–112 (2008).

22. OLIVEIRA, Paula L. F., **Influência do processo de eletrocoagulação em reator tipo Uasb para remoção de fósforo em efluente sintético**. 2022, 97 p. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO (Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2022.
23. ALMEIDA, Williani F., **Avaliação da remoção de fosfato de solução aquosa pela eletrocoagulação utilizando eletrodos de zinco**. 2022, 67 p. Pós-Graduação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2022.
24. NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p. 2014.
25. ALLEONI, L.R.F. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**. (1998).
26. Kumar, P. S.; Korving, L.; van Loosdrecht, M. C. M.; Witkamp, G.-J. Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis. **Water Res.** X 2019, 4, 100029.
27. WU, B., et al. Selective Phosphate Removal from Water and Wastewater using Sorption: Process Fundamentals and Removal Mechanisms. **Environ. Sci. Technol.**, 54, 50–66 (2019).
28. Vasapollo, G.; Sole, R. D.; Mergola, L.; Lazoi, M. R.; Scardino, A.; Scorrano, S.; Mele, G. Molecularly imprinted polymers: Present and future prospective. **Int. J. Mol. Sci.** 2011, 12 (9), 5908–5945.
29. QIAO, H. et al. Adsorption of nitrate and phosphate from aqueous solution using amine cross-linked tea wastes. **Applied Surface Science**, 483, 114–122 (2019).
30. SELIEM, M. K. et al. Phosphate removal from solution by composite of MCM-41 silica with rice husk: Kinetic and equilibrium studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, 224, 51-57 (2016).
31. He, Q. Phosphate removal and recovery by lanthanum-based adsorbents: A review for current advances. **Chemosphere**, 303, 134987 (2022).

32. QIAO, A. Synthetic Chemistry of the Inorganic Ordered Porous Materials. **Modern Inorganic Synthetic Chemistry**, 389-428 (2017).
33. ROTZETTER, A., Combining phosphate and bacteria removal on chemically active filter membranes allows prolonged storage of drinking water, **Adv. Mater.** 25 (2013).