



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Patrícia Vieira de Almeida

Recuperação de fósforo de matrizes aquosas através de adsorventes ricos em ferro

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada por Professora Doutora Margarida Maria João de Quina e Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro 2019

Patrícia Vieira de Almeida

Recuperação de fósforo de matrizes aquosas através de adsorventes ricos em ferro

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química submetida ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:
Prof. Dr. Margarida Maria João Quina
Prof. Dr. Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira

Coimbra, setembro de 2019



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

*“Mientras estés vivo, siéntete vivo.
Si extrañas lo que hacías vuelve a hacerlo.
No vivas de fotos amarillas...
Sigue aunque todos esperen que abandones.
No dejes que se oxide el hierro que hay en ti.
Haz que en vez de lástima, te tengan respeto.
Cuando por los años no puedas correr, trota.
Cuando no puedas trotar, camina.
Cuando no puedas caminar, usa el bastón.
¡¡Pero nunca te detengas!!!”
Madre Teresa de Calcutá*

Agradecimentos

Depois de um longo caminho percorrido com altos e baixos o culminar deste projeto não seria possível sem o incondicional apoio de todos aqueles que me são próximos, como tal quero agradecer a todos.

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus orientadores, à professora doutora Margarida Quina pelo seu apoio, compreensão, encorajamento e acima de tudo pela sua disponibilidade e dedicação. E ao professor doutor Licínio Ferreira pela sua preocupação e atenção ao trabalho desenvolvido e pela partilha de conhecimentos.

Estou muito grata pelo suporte, pela ajuda e pelo ambiente de entreajuda que todos os meus colegas de laboratório proporcionaram, como a Rafaela Rodrigues, a Carolina Pinheiro e o Luciano Andrade. Mas em especial quero agradecer à Andreia Santos por me orientar no laboratório, por me aconselhar, por me ensinar e por acreditar sempre no meu sucesso.

Tenho também de gratificar a todos os meus amigos que sempre estiveram por perto para me ver suceder e fracassar. Obrigada Eva, Telma, João e Eryk por partilharem ideias e técnicas, por me encorajarem e por acreditarem sempre nas minhas capacidades. Ao Almeida tenho de agradecer todo o seu carinho, ajuda e paciência que prestou ao longo desta etapa.

Por último, mas não menos importantes quero agradecer aos meus pais. Sem vocês não teria chegado aqui, não seria o que sou, nem saberia o que sei. Sem o vosso suporte, paciência, incentivo e amor nunca chegaria tão longe. Todo o meu percurso e todos meus sucessos são vossos também. Espero deixar-vos sempre orgulhosos.

Resumo

As alterações no ciclo do fósforo têm causado a sua escassez, mas por outro lado têm levado à sua acumulação em águas, provocando fenómenos de eutrofização. Sendo este um macronutriente fundamental para os processos biológicos é importante recuperá-lo.

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de um adsorvente com bom desempenho na adsorção de fósforo em processos descontínuos, de matrizes aquosas ligeiramente ácidas.

Nas etapas de seleção do adsorvente, foram testados diferentes materiais. Através de ensaios laboratoriais verificou-se que a modificação química com ferro da casca de ovo calcinada não permitia melhorar a sua capacidade de adsorção. Também a *red mud* proveniente da indústria de alumina não apresentou potencial satisfatório para a recuperação de fósforo. Apenas a *red mud* calcinada a 500°C permite adsorver 18,1 mg P-PO₄/g, quando a concentração de fosfato em solução foi de 400 mg/L e o pH 4. No entanto, um adsorvente sintetizado numa razão mássica de 2 partes de óxido de ferro para 1 parte de casca de ovo calcinada, foi o que permitiu atingir uma quantidade adsorvida (20,2 mg P-PO₄/g, pH 8) competitiva. Mas não só a capacidade de adsorção foi um fator decisivo, este óxido de ferro tem melhores capacidades de adsorção em ambientes mais ácidos (32,8 mg P-PO₄/g) não se dissolve e altera o pH do líquido.

O óxido de ferro foi caracterizado através de XRD, tendo-se determinado que tem carga nula a pH ~7 (pH_{zpc}) e tem uma área de superfície específica de 270 m²/g.

Para o adsorvente selecionado estudou-se a influência do pH, da concentração inicial de fosfato e da dose de adsorvente em testes descontínuos. Adicionalmente, determinou-se a isotérmica de adsorção e o comportamento cinético. Verificou-se que o modelo que melhor se ajusta é a isotérmica de Langmuir-Freundlich apresentando uma capacidade de adsorção máxima de 69,5 mg P-PO₄/g. A cinética de adsorção foi bem descrita por um modelo de pseudo-primeira ordem.

Por último, verificou-se que a partir de uma solução de NaOH com concentração entre 0,1 a 1,0 M é possível regenerar cerca de 50% do fósforo que estava adsorvido no óxido de ferro saturado. O adsorvente permitiu remover 100% do fosfato presente em efluentes reais, coletados à saída do leito de percolação, à saída da digestão anaeróbia e à saída da centrifuga após a digestão.

Em suma, este adsorvente apresenta potencial para recuperar fósforo de efluentes líquidos.

Palavras-chave: fósforo, adsorção, casca de ovo calcinada, *red mud*, óxido de ferro

Abstract

The disturbances in the phosphorus cycle have been contributing to its shortage. On the other hand, accumulation in water has been observed and consequently increasing the eutrophication rate. The importance of this macronutrient in biological processes has driven an effort to its recovery.

The main focus of this project is obtaining an adsorbent with good performance for phosphorus adsorption from aqueous matrices in acidic environments.

The screening phase involved different adsorbents. In particular, the chemically modified calcined eggshell did not reveal better adsorption efficiency than the initial calcinated eggshell. Red mud from Greece without any modification showed very low phosphorus recovery. However, the red mud calcinated at 500°C exhibited an adsorption value of 18,1 mg P-PO₄/g when the initial phosphate concentration was 400 mg/L at pH 4. The adsorbent synthesized with a proportion of two parts of iron oxide to one part of calcinated eggshell was the best one, achieving an adsorbed quantity of 20,2 mg P-PO₄/g at pH 8. Moreover, this iron oxide has higher adsorption rates in acidic environments (32,8 mg P-PO₄/g), it does not dissolve itself and does not change the solution pH.

The iron oxide was characterized through XRD analysis, revealed a surface zero charge at pH~7 (pH_{zpc}), and has a specific surface area of 270 m²/g.

For the selected adsorbent, the influence of pH, the initial phosphate concentration and dose were studied. The adsorption isothermal and the kinetic behavior were also determined. The best fitting model was the Langmuir-Freundlich isothermal, with a maximum adsorption capacity of 69,5 mg P-PO₄/g. The adsorption kinetic is well described by the pseudo first order kinetic model.

Finally, by using a NaOH solution with concentration between 0,1 and 1 M it was possible to regenerate about 50% of phosphate adsorbed in saturated iron oxide. Furthermore, the adsorbent removed 100% the phosphate in real effluents collected at the exit of a percolation bed, at the exit of the anaerobic digestion and at the exit of the centrifuge after digestion.

To sum up, the developed adsorbent shows potential to recover phosphorus of liquid effluents.

Keywords: phosphorus, adsorption, calcined eggshell, red mud, iron oxide

Índice

Resumo.....	iii
Abstract.....	v
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas.....	xi
Nomenclatura.....	xiii
Acrónimos.....	xv
1. Introdução.....	1
1.1.Motivação do trabalho.....	1
1.2.Objetivos.....	2
1.3.Organização do trabalho.....	3
2. Fundamentos Teóricos.....	5
2.1.Recuperação do fósforo de efluente industriais.....	5
2.2.Processos de adsorção.....	8
2.3.Adsorção em descontínuo.....	12
2.3.1. Isotérmicas de adsorção.....	13
2.3.2. Modelos cinéticos.....	15
2.4.Adsorventes.....	17
2.4.1. Adsorventes de baixo custo.....	18
2.4.2. Adsorventes à base de ferro.....	23
3. Estado da Arte.....	27
3.1.Remoção de fósforo através de processos de adsorção.....	27
3.2.Características de adsorventes modificados.....	30
3.3.Métodos de modificações de adsorventes.....	32
4. Materiais e Métodos.....	35
4.1.Materiais.....	35
4.1.1. Adsorventes.....	35
4.1.2. Reagentes.....	35
4.2.Métodos.....	36
4.2.1. Quantificação do fósforo (UV-Vis).....	36
4.2.2. Caracterização do adsorvente.....	36

4.2.3. Adsorção em descontínuo.....	37
4.2.4. Seleção do adsorvente.....	38
4.2.5. Isotérmicas de adsorção.....	39
4.2.6. Testes cinéticos de adsorção.....	40
4.2.7. Testes de dessorção.....	40
4.2.8. Análise estatística.....	40
5. Resultados e Discussão.....	41
5.1. Seleção do adsorvente.....	41
5.2. Caracterização do adsorvente.....	47
5.3. Estudos em descontínuo.....	50
5.3.1. Influência do pH.....	50
5.3.2. Influência da concentração inicial e da dose.....	52
5.3.3. Isotérmica de adsorção.....	54
5.3.4. Cinética de adsorção.....	55
5.3.5. Ensaio de dessorção.....	57
5.4. Ensaio de adsorção em descontínuo com efluente real.....	58
6. Conclusões e trabalhos futuros.....	61
Referências.....	63
Anexos.....	71
Anexo A – Dados de segurança de reagentes utilizados.....	71
Anexo B – Sequência de materiais testados.....	75

Índice das Figuras

Figura 2.1 – Principais aplicações da rocha de fosfato (Ciešlik e Koieczka, 2017).....	5
Figura 2.2 – Ciclo do fósforo nas sociedades modernas e perdas reportadas na EU-27 em 2005 (adaptado de Desmidt et al., 2016; Van Dijk et al., 2016).	6
Figura 2.3 – Etapas principais de uma estação de tratamento de águas residuais (adaptado de Egle et al., 2015).....	7
Figura 2.4 – Esquema das resistências à transferência de massa durante a adsorção (adaptado de Arim, 2018).....	9
Figura 2.5 – Comportamento genérico adequadamente descrito pelas isotérmicas de Langmuir, de Freundlich e Langmuir-Freundlich	14
Figura 2.6 – Comportamentos típicos descritos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e de difusão intraparticular.	17
Figura 2.7 – Casca de ovo calcinada a 700°C (CES).....	20
Figura 2.8 – Percentagem da produção mundial de alumina em 2019 relativa aos maiores produtores (Adaptado de World Aluminium, 2019).	21
Figura 2.9 – Setores de aplicação da RM (adaptado de Wang et al., 2008).....	22
Figura 2.10 – Diagrama de <i>Pourbaix</i> simplificado para o ferro (adaptado de Suresh Kuma, 2018).....	24
Figura 5.1 – Aparência da (a) ESFe5, (b) CESFe5, (c) ESMg e (d) CESMg.	41
Figura 5.2 – (a) Capacidade de adsorção; (b) eficiência de remoção de fosfato para calcite modificada com Fe e Mg ($C_0 = 10$ mg P- PO_4/L , Dose = 10 g/L, pH=8, t = 2 h).....	42
Figura 5.3 – (a) Capacidade de adsorção; (b) percentagem de remoção de fosfato para calcite modificada com diferentes concentrações de Fe a pH igual a 6 e 8 ($C_0 = 100$ mg P- PO_4/L , Dose = 10 g/L, t = 6 h).....	43
Figura 5.4 – Aparência de (a) CESFe10;(b) CESFe100; (c) CESFe250;(d) CESFe500.....	44
Figura 5.5 – (a) Capacidade de adsorção; (b) percentagem de remoção de fosfato da RM e de RM modificada (Dose = 10 g/L, t = 6 h).....	45
Figura 5.6 - Capacidade de adsorção de fosfato para óxidos de ferro (Dose = 10 g/L) – (a), e pH do sobrenadante após contacto com o adsorvente (pH inicial =8, t = 6 h) – (b).	46

Figura 5.7 - Aparência de (a) OFe; (b) OFeCES.2; (c) OFeCES.1; (d) OFeCES.0.5.	47
Figura 5.8 – Potencial zeta do OFeCES.0.5 em função do pH.....	48
Figura 5.9 – (a) Isotérmica de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K para OFeCES.0.5. (b) Distribuição dos poros.	49
Figura 5.10 – Análise XRD para OFeCES.0.5, em que (C) corresponde a calcite e (X) a um mineral de ferro.	49
Figura 5.11 – Influência do pH inicial na capacidade de adsorção do OFe (Dose = 10 mg/L, t = 6 h).....	51
Figura 5.12 – Influência do pH inicial nos: (a) sólidos dissolvidos totais e (b) no pH final do sobrenadante para as 3 diferentes concentrações (Dose=10g/L, t = 6 h).	52
Figura 5.13 – Remoção e quantidade adsorvida de fosfato em função da (a) concentração inicial de fosfato para uma dose de 10 g/L, (b) dose de adsorvente para uma concentração inicial de 600 mg P-PO ₄ /L e pH inicial 6.	53
Figura 5.14 – Isotérmica de adsorção do OFe a 25°C e ajuste dos modelos de previsão.....	54
Figura 5.15 – Cinética de adsorção para (a) pH inicial 6 e 7 estabelecendo C ₀ =200 mg P-PO ₄ /L e dose de 10 g/L, (b) concentrações iniciais de adsorvato diferentes considerando pH 6 e uma dose de 10 g/L, (c) o modelo Weber e Morris.....	56
Figura 5.16 – Influência da concentração de NaOH na eficiência de dessorção de P-PO ₄ a partir de OFe saturado com uma solução de fosfato de concentração inicial de 400 mg/L (Dose=2 g/L).	58
Figura B.1 – Sequência de materiais testados neste trabalho procurando em cada etapa adsorventes mais ricos no teor de ferro.	75

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Concentrações de P reportadas na literatura nos pontos 1, 2 e 4 (assinalados na Figura 2.3).	8
Tabela 2.2 – Minerais de óxido de ferro mais comuns e mais utilizados (adaptado de Schertmann e Cornell, 2000).	25
Tabela 3.1 – Estudos de adsorção em descontínuo utilizando ES modificada quimicamente. 27	
Tabela 3.2 – Estudos de adsorção de fosfato em descontínuo com <i>red mud</i> e <i>red mud</i> modificada química e termicamente.	28
Tabela 3.3 – Estudos de adsorção de fosfato em descontínuo para diferentes óxidos de ferro.	29
Tabela 3.4 – Características da ES, CES e ES modificada quimicamente.	30
Tabela 3.5 – Composições e características da RM, RM modificada quimicamente e termicamente.	31
Tabela 3.6 – Características de diferentes óxidos de ferro.	32
Tabela 3.7 – Métodos de modificação da ES com metais.	33
Tabela 3.8 – Métodos de síntese de diferentes óxidos de ferro com potencial para serem utilizados como adsorventes.	34
Tabela 4.1 – Resumo da nomenclatura atribuída aos diferentes adsorventes testados.	39
Tabela 5.1 – Propriedades físicas do OFeCES.0.5.	47
Tabela 5.2 – Parâmetros das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para OFe.	54
Tabela 5.3 – Comparação do desempenho de diferentes materiais para a adsorção de fosfato.	55
Tabela 5.4 – Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção.	56
Tabela 5.5 – Caracterização do efluente em 3 pontos distintos da ETAR do Choupal eficiência de remoção de fosfato a partir do OFe.	59
Tabela A1 - Dados de Segurança do dihidrogeno fosfato de potássio.	71
Tabela A2 - Dados de Segurança do ácido clorídrico.	72
Tabela A3 - Dados de Segurança do hidróxido de sódio.	73
Tabela A4 - Dados de Segurança do cloreto de ferro hexahidratado.	74

Nomenclatura

Símbolo	Nomenclatura	Unidades
C	Concentração de adsorvato	(mg/L)
C ₀	Concentração inicial de adsorvato	(mg/L)
C _e	Concentração de adsorvato no equilíbrio	(mg/L)
CQO	Carência química de oxigénio	(mg O ₂ /L)
C _t	Concentração de adsorvato no tempo t	(mg/L)
d _p	Diâmetro da partícula	(mm)
d _{poro}	Diâmetro dos poros	(Å)
h ₀	Velocidade de adsorção	(mg/g min)
I	Constante do modelo de difusão intraparticular	(mg/g)
k _F	Constante da isotérmica de Freundlich	(mg ^{1-1/n_F} L ^{1/n_F} /g)
k _i	Constante de velocidade para o modelo de difusão intraparticular	(mg / g min ^{0,5})
K _L	Constante da isotérmica de Langmuir	(L/mg)
k _{LF}	Constante da isotérmica de Langmuir-Freundlich	(L/mg)
k ₁	Constante de velocidade de adsorção da cinética de pseudo-primeira ordem	(1/min)
k ₂	Constante de velocidade de adsorção da cinética de pseudo-segunda ordem	(g/mg min)
m	Massa de adsorvente	(g)
1/n _F	Fator de heterogeneidade da isotérmica de Freundlich	-
n _{LF}	Índice de heterogeneidade da isotérmica de Langmuir-Freundlich	-
q	Quantidade adsorvida	(mg/g)
q _e	Quantidade adsorvida no equilíbrio	(mg/g)
q _{LF}	Capacidade máxima de adsorção na isotérmica de Langmuir-Freundlich	(mg/g)
q _m	Capacidade máxima de adsorção	(mg/g)
R(P-PO ₄)	Remoção de P em forma de PO ₄ ³⁻	(%)
S _{BET}	Área de superfície de BET	(m ² /g)
t	tempo	(min)
V	Volume	(L)
V _{poros}	Volume dos poros	(mL/g)

Acrónimos

ADN	Ácido desoxirribonucleico
Ak	<i>Akaganeite</i>
ARM	<i>Red mud</i> ativada
ATP	Adenosina trifosfato
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
CES	Casca de ovo calcinada
CESFe5	CES modificada com FeCl ₃ com uma concentração de 5 mg Fe/L
CESFe10	CES modificada com FeCl ₃ com uma concentração de 10 mg Fe/L
CESFe100	CES modificada com FeCl ₃ com uma concentração de 100 mg Fe/L
CESFe250	CES modificada com FeCl ₃ com uma concentração de 250 mg Fe/L
CESFe500	CES modificada com FeCl ₃ com uma concentração de 500 mg Fe/L
CRM	<i>Red mud</i> calcinada a 500°C
EC	Comissão Europeia
ES	Casca de ovo
ESFe5	ES modificada com FeCl ₃ com uma concentração de 5 mg Fe/L
ESMg	ES modificada com MgCl ₂ com uma concentração de 5 mg Mg/L
ETAR	Estação de tratamentos de águas residuais
EU-27	União Europeia
F	<i>Ferrihydrite</i>
G	<i>Goethite</i>
H	<i>Hematite</i>
LOI	<i>Loss of ignition</i>
M	<i>Maghemite</i>
M _{O4}	<i>Magnetite</i>
OFe	Óxido de ferro sintetizado seguindo o procedimento descrito em Chitrakar et al. (2006) para a produção de <i>akaganeite</i>
OFeCES.2	Mistura de óxido de ferro sintetizado com 1/3 de ferro e 2/3 de CES
OFeCES.1	Mistura de óxido de ferro sintetizado com 1/2 de ferro e 1/2 de CES
OFeCES.0.5	Mistura de óxido de ferro sintetizado com 2/3 de ferro e 1/3 de CES
RM	<i>Red mud</i>
RM700	<i>Red mud</i> calcinada a 700°C
RNA	Ácido ribonucleico
ROW	<i>Rest of the world</i>
SRM	<i>Red mud</i> sinterizada a 1100°C
XRD	Difração raio-X

1. Introdução

1.1. Motivação do trabalho

O aumento das necessidades da população em crescimento, associado à escassez de recursos e ao seu uso inadequado, está a causar efeitos muito adversos no planeta, havendo uma necessidade premente de alterar os atuais estilos de vida insustentáveis (Abdulai et al., 2015). Com o crescimento da população mundial tem-se verificado também um aumento da exploração de fósforo, de modo a assegurar a produção de alimentos necessária. No entanto, os recursos naturais deste macronutriente essencial e insubstituível estão em declínio, o que torna a sua exploração cada vez mais laboriosa e dispendiosa (Abdulai et al., 2015; Cordell e Neset, 2014). Por estas razões e pelo facto de a União Europeia ser totalmente dependente das importações, o fósforo foi considerado como uma das matérias primas críticas pela Comissão Europeia em 2017 (European Commission, 2017). Adicionalmente, este recurso tem estado sujeito a flutuações abruptas do preço, sendo que entre 2007 e 2008, o preço subiu 700 a 800% (Ciešlik e Koieczka, 2016).

O fósforo é um macronutriente essencial para a vida vegetal e animal, pois é um componente fundamental do ADN, ARN e ATP. É, portanto, imprescindível para o crescimento, metabolismo e reprodução de organismos e, por esta razão, é crucial na produção agrícola. Atualmente, cerca de 82% do fósforo obtido a partir de exploração mineira é utilizado na agricultura, 7% é usado na produção de comida animal, e os restantes 11% são utilizados pela indústria no fabrico de medicamentos, óleos, detergentes, etc. (Ciešlik e Koieczka, 2016). Este elemento está presente maioritariamente na forma de fosfatos (PO_4^{3-}) e o principal depósito de rochas de fosfato está localizado em Marrocos, representando 74% das reservas globais (Ciešlik e Koieczka, 2016).

O principal problema do fósforo reside nas alterações que têm sucedido no seu ciclo e nas perdas do mesmo durante vários processos. De facto, há uma concentração elevada de fósforo nas águas devido aos excrementos humanos e animais, às infiltrações através do solo, às águas superficiais por causa da lixiviação nos campos agrícolas, às perdas aquando da sua exploração mineira (Rittmann et al., 2011) e às emissões industriais (Egle et al., 2015). A acumulação de fósforo nas águas é responsável pelo crescimento exacerbado de algas na superfície de águas paradas, sendo este fenómeno frequentemente designado por eutrofização. Este fenómeno pode

levar à diminuição da concentração de oxigênio dissolvido, o que por sua vez diminui a biodiversidade aquática e, conseqüentemente quebra a cadeia alimentar natural (Panagiotou et al., 2018). Apesar de ser um nutriente essencial, o fósforo pode também ser um poluente dado o seu impacto negativo quando presente em elevadas concentrações.

Com o intuito de diminuir a dependência das importações, evitar as flutuações do preço, de garantir a produtividade agrícola, de diminuir a poluição e assegurar a qualidade das águas, tem-se tentado implementar estratégias de economia circular através da investigação de formas de recuperar o fósforo dos efluentes líquidos. Atualmente, os métodos mais comuns para recuperar o fósforo são a precipitação química e a remoção biológica. Adicionalmente, têm sido também estudados métodos de recuperação através da cristalização, permuta iônica e adsorção (Rittmann et al., 2011; Egle et al., 2016).

Assim, este trabalho tem como principal motivação o estudo de um método eficaz e económico de recuperação de fósforo. Para tal, recorreu-se ao processo de adsorção por ser um método com baixo custo de operação, de fácil manuseamento, eficiente, seletivo (Panagiotou et al., 2018), não produz lamas e utiliza poucos compostos químicos, que é uma das principais desvantagens da precipitação (Fang et al, 2014). Assim, pretende obter-se um adsorvente com boa capacidade de adsorção do fósforo para aplicar no tratamento de efluentes urbanos. Na literatura podem ser encontrados estudos para a remoção de fosfato a partir de calcite, resíduos de alumínio e ricos em ferro, cinzas volantes, *biochar* modificado com cloreto de magnésio, carvão ativado modificado com óxido de ferro (III), *red mud* ativada com ácido entre muitos outros. No entanto, como os íons fosfato têm afinidade com a calcite e os óxidos de ferro (Mezener e Bensmaili, 2009) neste trabalho procurou desenvolver-se um adsorvente fácil de sintetizar, constituído por carbonato de cálcio e minerais de ferro.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como finalidade desenvolver um adsorvente com bom desempenho para remoção de fósforo na forma de fosfato ($P-PO_4$) de efluentes domésticos e deste modo viabilizar a aplicação do processo de adsorção nas estações de tratamentos de águas residuais (ETAR).

Num trabalho anterior realizado no Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e Produtos da Floresta (CIEPQPF) desenvolveu-se um adsorvente à base de carbonato de cálcio, que revelou ser adequado para aplicar em condições básicas, pH 8 (Santos

et al., 2019). No entanto, os efluentes de ETAR urbana tendem a ter pH um pouco mais baixos, onde a resistência química da calcite fica diminuída. Assim, pretende desenvolver-se um material com uma boa capacidade de adsorção em condições ligeiramente acídicas ou neutras.

Deste modo, numa primeira fase deste trabalho, foram testados diversos materiais por forma a seleccionar um adsorvente com o maior potencial para cumprir o objetivo pretendido. Posteriormente, foi sintetizado e caracterizado o adsorvente utilizado nos estudos subsequentes. Finalmente, foram realizados estudos de equilíbrio (isotérmica de adsorção) e cinéticos, foi estudada a influência de algumas variáveis críticas do processo, foi avaliada a viabilidade de regeneração e foi analisado o comportamento do adsorvente em contacto com efluente real.

1.3. Organização do trabalho

Esta dissertação está dividida em seis partes diferentes. No primeiro capítulo, faz-se uma breve explicação da problemática em análise, indicando-se o âmbito do trabalho e definindo-se os objetivos. No Capítulo 2 encontram-se detalhados os fundamentos teóricos necessários para compreender o presente estudo. A revisão bibliográfica relacionada com o trabalho desenvolvido, a partir do qual se pode comparar com os resultados obtidos está presente no Capítulo 3. No Capítulo 4 resumem-se os materiais e métodos utilizados para desenvolver este estudo. Os resultados experimentais obtidos e respetiva discussão estão detalhados no Capítulo 5. Por último, no Capítulo 6 resumem-se as conclusões e indicam-se algumas sugestões de trabalhos futuros.

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Recuperação do fósforo de efluente industriais

O elemento químico fósforo (P) tem número atômico 15, massa molar 30,97 g/mol, pertence ao grupo dos não metais e existe na forma elementar em dois alótropos, o fósforo branco e o vermelho. O fósforo branco é a forma mais comum e também o mais reativo com o ar, quando exposto à luz transforma-se no fósforo vermelho. No entanto, na natureza este nunca se encontra isolado devido à sua reatividade, existindo principalmente na forma de fosfatos. Este é o segundo mineral mais abundante do corpo humano, estando presente principalmente na estrutura óssea - hidroxiapatita (Desmidt et al., 2016).

O fósforo tem um papel predominante na vida moderna e não pode ser substituído, pois é a chave para processos biológicos fundamentais que envolvem o material genético (ADN e RNA), o fornecimento de energia (ATP) e o suporte estrutural dos organismos fornecido pelas membranas (fosfolípidos).

Este mineral pode ser encontrado nas rochas de fosfato inorgânico localizadas maioritariamente em Marrocos, Sara Ocidental, Estados Unidos, China e Jordânia, estando 74% das reservas de P mundiais em Marrocos (Ciešlik e Koieczka, 2017). Ainda assim, a China é o maior produtor de P, constituindo 54% do mercado, enquanto Marrocos e Sara Ocidental representam apenas 11% (U.S. Geological Survey, 2019).

Atualmente, a exploração mundial anual da rocha de fosfato é cerca de 270 Mt (U.S. Geological Survey, 2019), e as suas aplicações podem ser divididas em duas categorias: aplicações agrícolas e não agrícolas. Na Figura 2.1 estão representadas as principais aplicações deste mineral.

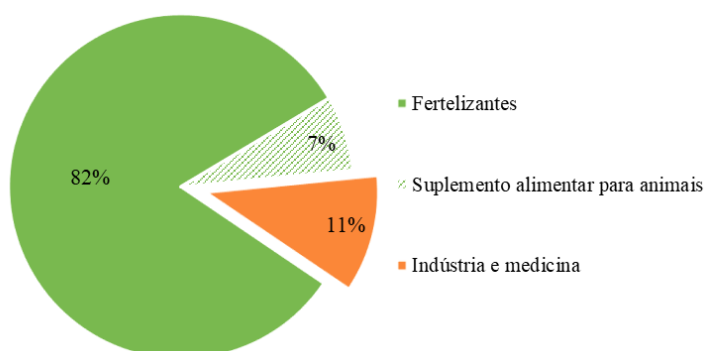


Figura 2.1 – Principais aplicações da rocha de fosfato (Ciešlik e Koieczka, 2017).

A intervenção humana tem causado alterações drásticas no ciclo do fósforo. Sendo este um mineral não renovável à escala de tempo humano e um dos macronutrientes essenciais para uma produção agrícola eficiente, a alimentação das gerações futuras pode estar comprometida. Nos Estados Unidos, mais de 95% do fosfato extraído foi usado para a produção de fertilizantes, em 2017 (U.S. Geological Survey, 2019). A procura de fertilizantes tem aumentado e consequentemente a exploração das rochas de fosfato tem-se intensificado, devido ao constante crescimento da população e devido ao aumento da dose diária de proteínas.

Por outro lado, a extração de fósforo das rochas de fosfato e a aplicação de fertilizante aumenta as entradas de P nos ecossistemas terrestres e as perdas do mesmo para as águas e zonas costeiras. Globalmente, cerca de 56% das entradas de P no sistema aquático deve-se à erosão e ao escoamento do P presente no solo cultivado (Yuan et al., 2018). Na Figura 2.2 está representado o ciclo aberto de P, atual, e as perdas reportadas na EU-27 em 2005.

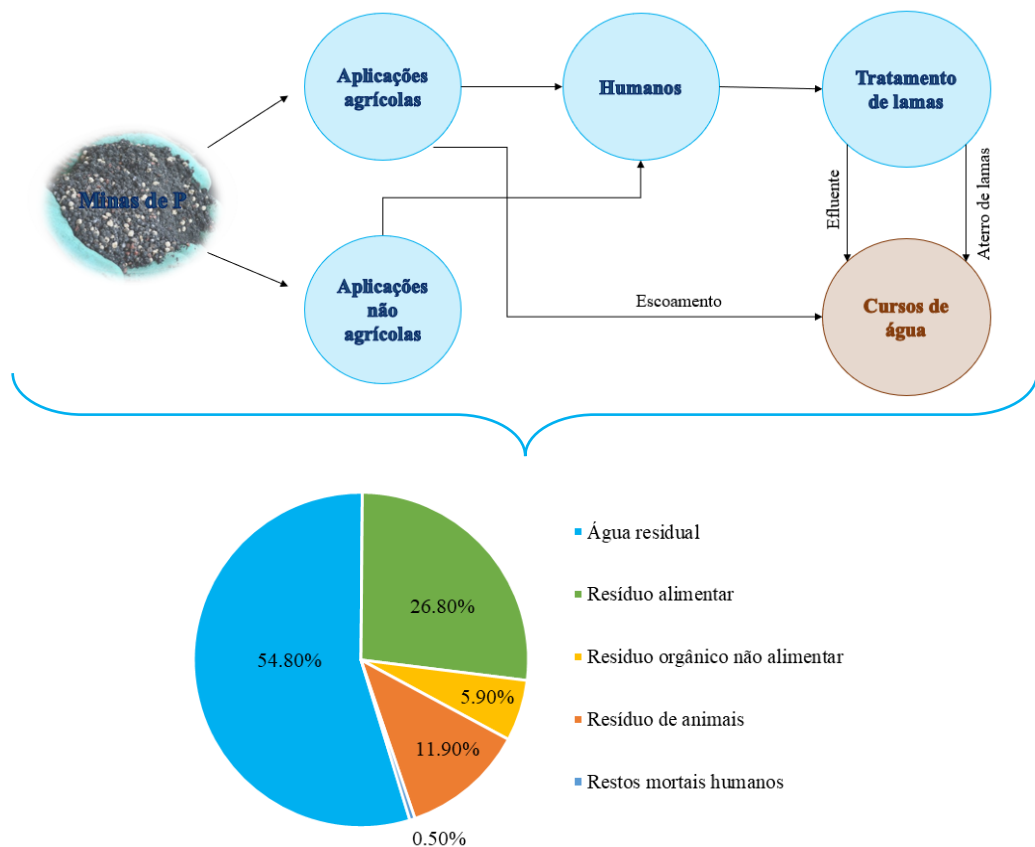


Figura 2.2 – Ciclo do fósforo nas sociedades modernas e perdas reportadas na EU-27 em 2005 (adaptado de Desmidt et al., 2016; Van Dijk et al., 2016).

A acumulação deste mineral no sistema aquático leva ao crescimento de algas fotossintéticas na superfície de água paradas, fenómeno este que se denomina de eutrofização.

Em alguns casos pode até formar cianobactérias tóxicas degradando a qualidade da água. Para além disso, a eutrofização está associada à diminuição de oxigénio no hipolímnio das águas levando à diminuição da biodiversidade aquática (Yuan et al., 2018). Basta uma concentração de 2 mg P/L para estimular o crescimento de algas (Gou et al., 2017).

Considerando a quantidade de P utilizada na Europa central, estima-se que as águas residuais municipais contêm uma carga tal que, em teoria, poderiam substituir 40 a 50% do mineral aplicado como fertilizante na agricultura (Egle et al., 2016). As águas municipais e as águas residuais industriais podem conter 4-15 mg/L e mais de 10 mg/L de fosfato, respetivamente (Mezenner e Bensmaili, 2009; Gou et al., 2017). No entanto, segundo o Regulamento (EC) nº 1882/2003 do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia, a concentração máxima de P para descarga de estações de tratamento de águas residuais urbanas é de 2 mg/L. Assim sendo, é muito importante recuperar o fósforo presente nos efluentes líquidos.

Quando os efluentes domésticos/urbanos chegam às estações de tratamento de águas residuais (ETAR) passam por uma sequência de processos, nos quais a concentração de P na fase líquida varia. O estudo desta variação permite avaliar quais os locais mais adequados para implementar um processo de remoção de fosfato. Na Figura 2.3 estão representadas as etapas principais de um tratamento de águas residuais e na Tabela 2.1 resumem-se as concentrações de P presente nos diferentes pontos reportadas na literatura.

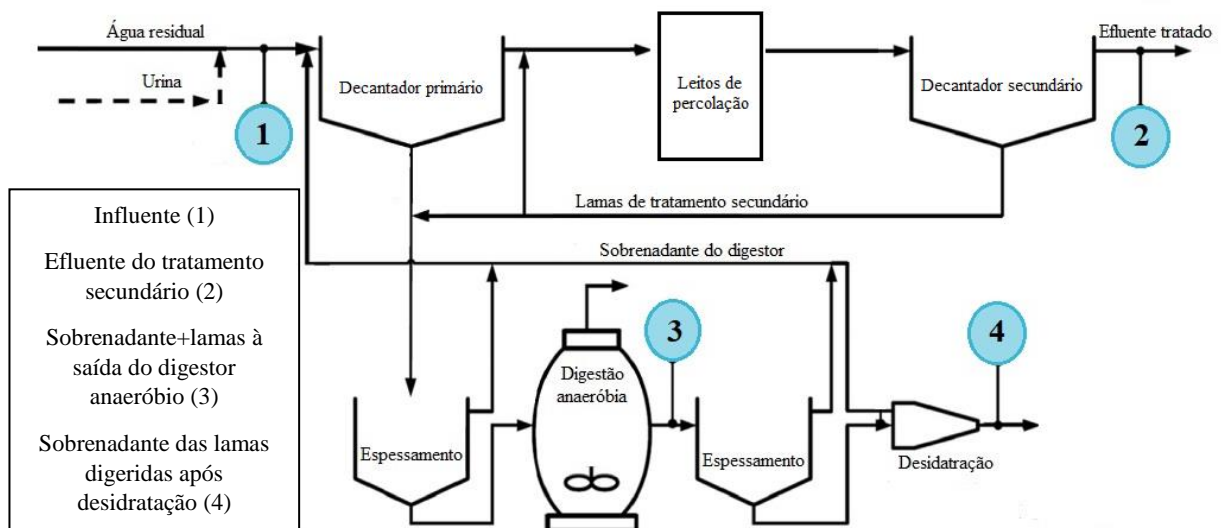


Figura 2.3 – Etapas principais de uma estação de tratamento de águas residuais (adaptado de Egle et al., 2015).

Tabela 2.1 – Concentrações de P reportadas na literatura nos pontos 1, 2 e 4 (assinalados na Figura 2.3).

Ref.	1 (mg P / L)	2 (mg P / L)	4 (mg P / L)
Melia et al., 2017	10	< 1-2	100-500
Zhou et al., 2017	4-9	2	289
Egle et al., 2015	10	< 1,6-3,3	6,5-130
Uysal et al., 2010	-	-	16,6

As concentrações de fósforo estão fortemente dependentes do período do dia e das condições atmosféricas. Ainda assim, verifica-se que o influente após passar pelo tratamento primário, no qual se separa a fase sólida da fase líquida, e secundário, no qual se reduz a matéria orgânica por ação de microrganismos, apresenta uma concentração de P menor. Isto acontece porque as células dos microrganismos são capazes de acumular 20% do seu peso seco de P (Melia et al., 2017). Em algumas ETAR, os sedimentos resultantes do tratamento primário e secundário podem sofrer uma digestão anaeróbia com o intuito de reduzir a matéria orgânica, eliminar agentes patogénicos e assim, produzir energia e estabilizar as lamas. Durante este processo forma-se um sobrenadante potencialmente mais concentrado em P, pois o fósforo presente nas frações biodegradáveis é libertado para a fase líquida (lise celular). Mesmo que se considere que o teor deste elemento não é muito elevado, importa salientar que se está a tratar de volumes enormes de água. Uma ETAR pode receber cerca de 200 L $\text{cap}^{-1}\text{dia}^{-1}$ de águas para tratar com aproximadamente 10 mg P/L (Egle et al., 2015). No rio Missouri podem ser descarregadas até $2,7 \times 10^3$ toneladas de P no rio Missouri anualmente (Rittmann et al., 2011).

Nas matrizes aquosas, o fósforo está presente em diversos compostos orgânicos e inorgânicos, que podem estar suspensos e/ou dissolvidos (Egle et al., 2015). Nas soluções aquosas encontra-se ortofosfatos, polifosfatos e fosfatos orgânicos. Os ortofosfatos são os mais encontrados nas águas residuais, podendo apresentar diferentes formas consoante o pH. Quando o pH é inferior a 2, a espécie predominante é H_3PO_4 , entre 5 a 7 a espécie dominante é H_2PO_4^- , entre 7-12 tem-se HPO_4^{2-} e acima de 12 a espécie predominante é PO_4^{3-} .

2.2. Processos de adsorção

O processo de adsorção é muito utilizado para o tratamento de águas residuais, subterrâneas e efluentes industriais, uma vez que é simples, flexível, versátil, requer pouca energia e para além disso, quando bem projetado, é económico. Por estas razões, a adsorção é

um método muito explorado para a recuperação do fósforo nos efluentes (Bonilla-Petriciolet et al., 2017) e, portanto, é este o método de separação que vai ser investigado neste trabalho.

Esta operação unitária corresponde ao processo de enriquecimento de um ou mais componentes na vizinhança de uma interface. Devido a forças desequilibradas na superfície do sólido, as espécies presentes na fase fluída (gasosa ou líquida) ligam-se à superfície do sólido, o qual se designa de adsorvente. Desta forma, os graus de liberdade e a energia livre de superfície são reduzidas.

De uma forma sucinta, a adsorção ocorre quando o adsorvato está sob a influência de um gradiente de concentração e, portanto, o mesmo difunde-se no fluido através da camada laminar até à superfície externa do sólido. O soluto difunde-se através dos poros do sólido até aos centros ativos e posteriormente dá-se a ligação entre as moléculas de adsorvato e os centros ativos presentes na superfície do sólido. Esta sequência de etapas está resumida na Figura 2.4.

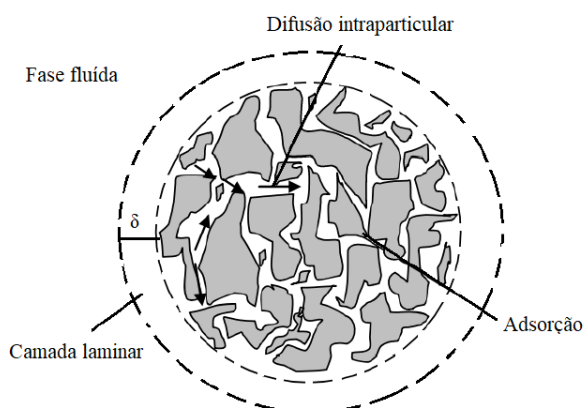


Figura 2.4 – Esquema das resistências à transferência de massa durante a adsorção (adaptado de Arim, 2018).

Consoante o tipo de interação que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente a adsorção pode ser classificada de adsorção química ou física. Na adsorção química, há transferência ou partilha de eletrões entre o adsorvato e o adsorvente, envolvendo, portanto ligações iónicas ou covalentes. Como a interação é forte então o processo é irreversível e apenas se forma uma camada na superfície do sólido. Este tipo de adsorção é também caracterizado por requerer elevada energia, 40 a 800 kJ/mol, e por ser muito específico. Neste caso, quando a temperatura é muito baixa, a energia térmica pode não ser suficiente para se atingir o equilíbrio termodinâmico. Na adsorção física, as forças de interação são fracas, envolvendo forças de ligação de *Van der Waals*, eletrostáticas, dipolo-dipolo ou pontes de hidrogénio. Neste caso, a energia de adsorção é baixa, 5 a 40 kJ/mol, o processo pode ser reversível e pode formar-se

uma multicamada na superfície do adsorvente (Ruthven et al., 1984; Coulson e Richardson, 2002; Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

Ao processo reversível da adsorção chama-se dessorção e é possível quando se alteram as propriedades da fase fluída, isto é, quando há uma *driving-force* no sentido do sólido para o fluído. Desta forma, a recuperação (ou regeneração) do adsorvente é exequível, constituindo mais uma vantagem deste método. É importante notar que este trabalho foca a adsorção em líquidos.

Fatores que influenciam a adsorção

A seleção do adsorvente é um dos critérios mais relevantes durante o projeto do processo para garantir uma eficiência de remoção elevada, e como tal, este deve possuir características específicas. É importante que o sólido possua capacidade de adsorção e área de superfície específica elevadas, pois em geral, quanto maior é a área maior é a capacidade de adsorção. Também é relevante que o sólido seja quimicamente, mecanicamente e termicamente estável, que promova uma cinética de adsorção rápida e que seja económico (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

De modo a alcançar essas propriedades deve-se ter em consideração a dimensão do sólido, pois quanto menor for o diâmetro das partículas, menor é a resistência à transferência de massa do soluto na camada laminar e no interior dos poros (Johns, 1987; Seader e Henley, 2006).

A distribuição do tamanho dos poros no adsorvente também afeta a resistência à transferência de massa e conseqüentemente influencia a adsorção. Isto acontece porque se os poros são muito reduzidos as moléculas de adsorvato de uma dada dimensão podem ser excluídas. No entanto, quando menores forem os poros maiores são as forças de adsorção (Suresh Kumar, 2018). Na estrutura de um adsorvente podem existir microporos (<2 nm), mesoporos (2-50 nm) e macroporos (>50 nm). É importante notar que a capacidade máxima de adsorção pode ser mais afetada pelo volume dos poros do que pela área de superfície (Seader e Henley, 2006).

Assim, a eficiência do processo de adsorção pode ser determinada não só pela natureza do adsorvente, mas também pelas condições operatórias, como a concentração inicial do soluto, a quantidade de adsorvente por volume de fluido (dose), a temperatura, o pH, o tempo de contacto entre o adsorvente e o adsorvato e a agitação do sistema.

Concentração inicial

Ao aumentar a concentração inicial do soluto aumenta-se a *driving-force* entre o adsorvente e o adsorvato, logo, a taxa de adsorção aumenta, bem como a quantidade adsorvida. No entanto, esta última aumenta até que o sólido esteja saturado, depois disso, atinge-se o equilíbrio dinâmico.

Dose

De forma geral, ao aumentar a dose aumenta-se a extensão da adsorção, porque se aumenta o número de sítios ativos. Contudo, quando a concentração de adsorvente é muito elevada a percentagem de remoção mantém-se.

Temperatura

Por norma, este processo é exotérmico, pelo que o aumento da temperatura provoca uma diminuição na capacidade de adsorção. No entanto, quando se trabalha com bioadsorventes estes podem não ser termicamente estáveis, como tal, o aumento da temperatura pode causar alterações na superfície do adsorvente que favorecem a adsorção.

pH

O pH influencia a carga da superfície do adsorvente e pode afetar também a especiação do adsorvato. Sendo assim, é importante conhecer o pH de ponto de carga zero (pH_{zpc}), pois se o adsorvato for uma anião sabe-se que acima do valor de pH_{zpc} as repulsões electrostáticas aumentam diminuindo a adsorção. Por outro lado, se o soluto (adsorvato) for um catião e se o pH for inferior ao pH_{zpc} , as forças electrostáticas repulsivas irão diminuir a adsorção. Isto acontece porque para valores de pH inferiores ao pH_{zpc} , a superfície do adsorvente apresenta uma carga positiva e para valores superiores o sólido tem uma carga negativa.

Tempo de contacto

O tempo de contacto necessário para atingir o equilíbrio depende da cinética de adsorção. Por norma, a taxa de adsorção, nos primeiros instantes é maior e depois vai diminuindo até se atingir o equilíbrio. Sempre que a resistência à transferência de massa é significativa a adsorção torna-se lenta.

Agitação

Quando se opera em tanques agitados a agitação tem um papel fundamental na resistência à transferência de massa. Quanto mais vigorosa for a agitação, menor é a resistência à transferência de massa no filme, pois diminui a espessura da camada laminar que envolve a

superfície externa das partículas. Deste modo, consegue-se uma velocidade de adsorção superior.

2.3. Adsorção em descontínuo

Existem várias configurações para operar o processo de adsorção, entre as quais se destaca a adsorção em descontínuo e em coluna de leito fixo. A adsorção em descontínuo será a operação abordada neste trabalho, pois facilita a etapa de caracterização do adsorvente, sendo a mais usada para testes laboratoriais (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

Na adsorção em sistema descontínuo adiciona-se uma determinada quantidade de adsorvente (m) a uma solução com um dado volume inicial (V_0) e com uma concentração de adsorvato inicial C_0 . Coloca-se a suspensão em agitação a uma temperatura constante durante um tempo suficiente para que a taxa de adsorção iguale a taxa de dessorção e, portanto, se atinja o equilíbrio.

Num sistema líquido-sólido fechado onde não ocorre reação química, pode assumir-se que a mudança da composição da solução se deve exclusivamente à adsorção. Não havendo adsorção do solvente, o volume inicial (V_0) da solução é igual ao volume no final da operação (V_f). Deste modo, as propriedades mais relevantes que influenciam a capacidade de adsorção são: a concentração do soluto na solução (C_0), a concentração do adsorvente e a temperatura. Mantendo a temperatura do sistema constante, o balanço mássico ao adsorvato pode ser traduzido pela Eq. (2.1):

$$C_0V_0 + q_0m = C_eV_f + q_em \quad (2.1)$$

onde m é a massa do adsorvente (g), C_e é a concentração do adsorvente em condições de equilíbrio (mg/L), q_0 e q_e é a quantidade adsorvida no sólido no início e em condições de equilíbrio (mg/g), respetivamente. Considerando que se trata de um adsorvente fresco, isto é, sem adsorvato presente na sua constituição, a Eq. (2.1) pode ser simplificada como se indica na Eq. (2.2), permitindo determinar concentração de soluto adsorvida no sólido em condições de equilíbrio (q_e).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2.2)$$

onde V é o volume de solução (mL).

2.3.1. Isotérmicas de adsorção

A isotérmica de adsorção corresponde à relação entre a quantidade de soluto adsorvida e a concentração do soluto no líquido em condições de equilíbrio, a uma temperatura constante. A sua forma permite inferir a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, o modo como os mesmos interagem, a capacidade máxima de adsorção e os parâmetros termodinâmicos da adsorção como a energia livre de Gibbs, a variação da entalpia e a variação da entropia no processo. Deste modo, é geralmente muito relevante determinar as isotérmicas de adsorção para o sistema em análise.

Os modelos mais usados em aplicações práticas para descrever as isotérmicas de adsorção são as isotérmicas de Langmuir e Freundlich, uma vez que são simples e estão bem estabelecidos na literatura da especialidade.

Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é um modelo teórico simples, no qual se assume apenas a formação de uma monocamada de soluto sobre o adsorvente. Baseia-se também no pressuposto de que a superfície do adsorvente é uniforme, pelo que todos os sítios ativos são equivalentes energeticamente e, portanto, todos adsorvem o soluto do mesmo modo. Para além disso, considera que cada sítio ativo apenas adsorve uma molécula e entre as moléculas adsorvidas não há interação (Ruthven et al., 1984; Bonilla-Petriciolet et al., 2017). Deste modo, este modelo relaciona a quantidade adsorvida, q_e , com a concentração do soluto, C_e , através de dois parâmetros: a capacidade máxima de adsorção na monocamada, q_m , e a constante de Langmuir, K_L . Assim, a isotérmica de Langmuir é descrita pela Eq. (2.3).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.3)$$

Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich considera desvios na independência e na equivalência energética dos sítios ativos que são considerados no modelo de Langmuir. Na isotérmica de Freundlich assume-se que a superfície do adsorvente é heterogénea e que a quantidade adsorvida aumenta indefinidamente com o aumento da concentração. Este modelo considera ainda as interações do adsorvato na superfície do sólido e é caracterizado por dois parâmetros: a constante de Freundlich, k_F ($\text{mg}^{1-1/n_F} \text{L}^{1/n_F} / \text{g}$), que é um indicador aproximado da capacidade de adsorção

e o fator de heterogeneidade, n_F . Se n_F for igual à unidade a partição entra a fase fluída e a sólida é independente da concentração (Dada et al., 2012) e, portanto, a adsorção é linear; se $n_F < 1$ a isotérmica é favorável, e se $n_F > 1$ é desfavorável. A isotérmica de Freundlich pode ser descrita pela Eq. (2.4).

$$q_e = k_F C_e^{n_F} \quad (2.4)$$

Modelo de Langmuir-Freundlich

O modelo Langmuir-Freundlich (ou Sips) combina o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich. Este contorna a limitação da equação de Freundlich, ou seja, não considera que a adsorção aumenta indefinidamente com o aumento da concentração. Para além disso, é adequado para sistemas de adsorção heterogéneos e para simular adsorções dependentes do pH. O modelo Freundlich predomina quando se está a operar em concentrações baixas de adsorvato, mas quando se está em concentrações altas o modelo de Langmuir é o prevalecente (Foo e Hameed, 2010; Jeppu e Clement, 2012).

Ao contrário dos dois modelos anteriores este é caracterizado por 3 parâmetros (Eq. 2.5): a capacidade máxima de adsorção do sistema, q_{LF} , a constante de afinidade à adsorção, K_{LF} , e o índice de heterogeneidade, n_{LF} .

$$q_e = \frac{q_{LF}(K_{LF}C_e)^{n_{LF}}}{(K_{LF}C_e)^{n_{LF}+1} + 1} \quad (2.5)$$

As isotérmicas referidas permitem descrever adequadamente isotérmicas com a forma indicada na Figura 2.5.

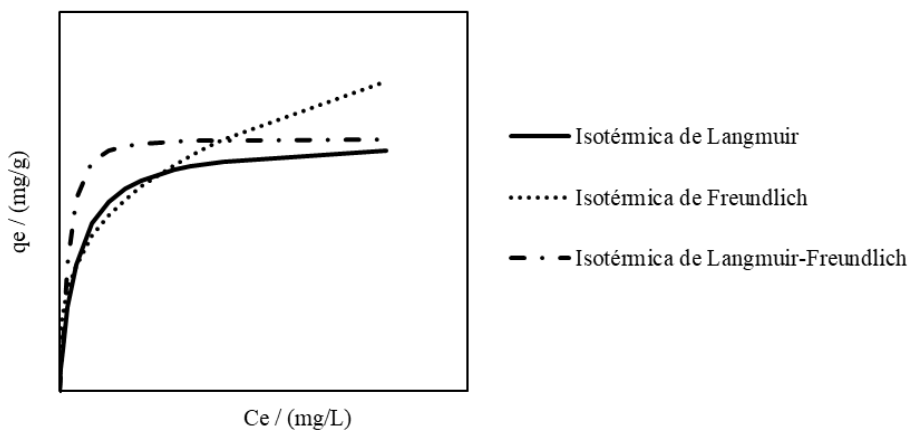


Figura 2.5 – Comportamento genérico adequadamente descrito pelas isotérmicas de Langmuir, de Freundlich e Langmuir-Freundlich.

2.3.2. Modelos cinéticos

A cinética de adsorção corresponde à velocidade de remoção do adsorvato da fase fluída. O seu estudo permite inferir qual o passo limitante no processo, o tempo que demora a atingir o equilíbrio e, conseqüentemente, projetar de modo mais adequado o equipamento de adsorção.

Os modelos cinéticos podem ser agrupados em duas classes: os modelos de transferência de massa difusional e os modelos de adsorção reacional. Os primeiros consideram as várias resistências à transferência de massa que o soluto atravessa até se ligar ao adsorvente, já descritas anteriormente, e pressupõem que a velocidade da adsorção é muito mais rápida do que a velocidade de difusão no sólido (Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Inglezakis et al., 2019). Estes modelos são complexos e, por isso, não são práticos. Um dos mais simples e mais utilizado é o modelo de difusão Weber-Morris.

Os modelos de adsorção reacional consideram o processo de adsorção como um fenómeno único, no qual as resistências à transferência de massa podem ser desprezadas. Dentro deste incluem-se os modelos empíricos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (Bonilla-Petriciolet et al., 2017; Inglezakis et al., 2019).

Modelo de Weber-Morris

O modelo de difusão Weber-Morris é derivado da lei de Fick e assume que a difusão externa do adsorvato é desprezável considerando, portanto, que o passo limitante do processo de adsorção é a difusão intraparticular. Isto é possível sempre que há uma boa agitação (Yang e Al-Duri, 2005). Este é caracterizado pela constante de velocidade para a difusão interna, k_i ($\text{mg s}^{-0.5} \text{g}^{-1}$), e pela constante relacionada com a espessura da camada que envolve as partículas de adsorvente, I (mg/g), - Eq. 2.6 (Karaca et al., 2004).

$$q(t) = k_i t^{0.5} + I \quad (2.6)$$

onde q é a quantidade adsorvida e t é o tempo (min).

Apesar da sua recorrente aplicação prática, este modelo é muito limitado pois é apenas válido no início do processo de adsorção, quando a concentração do adsorvato no fluído é constante e na linearidade da isotérmica (Inglezakis et al., 2019).

Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem pressupõe que a adsorção apenas ocorre nos sítios ativos, que não há interação entre as moléculas adsorvidas, que a concentração de adsorvato se mantém constante, que a capacidade máxima de adsorção corresponde a uma monocamada saturada de adsorvato na superfície do adsorvente e que a adsorção pode ser modelada por uma equação de primeira ordem (Largitte e Pasquier, 2016). Este modelo é descrito pela equação de Lagergren (Eq. 2.7) e é caracterizado pela quantidade adsorvida em condições de equilíbrio, q_e (mg/g), e pela constante de velocidade da cinética de pseudo-primeira ordem, k_1 (min^{-1}).

$$q(t) = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.7)$$

Este modelo é muito usado quando a adsorção é rápida, atingindo-se o equilíbrio entre os 20-30 minutos (Bonilla-Petriciolet et al., 2017) e quando a concentração do adsorvato é elevada (Ho, 2016).

Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem tem os mesmos pressupostos que o modelo de pseudo-primeira ordem. No entanto, considera que a adsorção é modelada por uma equação de segunda ordem. Este modelo é frequentemente adequado quando a concentração do adsorvato é baixa (Ho, 2016). Este modelo é muito usado quando se trata de adsorção química, na qual a ligação do adsorvato é covalente (Ho, 2016).

Neste caso, a quantidade adsorvida no tempo t , $q(t)$, depende da velocidade de adsorção inicial, h_0 (mg/g min), e da quantidade adsorvida no equilíbrio, q_e (mg/g), - Eq. (2.8).

$$q(t) = \frac{1}{h_0} + \frac{t}{q_e} \quad (2.8)$$

onde h_0 corresponde ao produto da constante de velocidade de segunda ordem, k_2 (g/mg min), com o quadrado da quantidade adsorvida no equilíbrio - Eq. (2.9).

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (2.9)$$

Os comportamentos típicos adequadamente descritos pelos modelos cinéticos mencionados anteriormente estão representados na Figura 2.6.

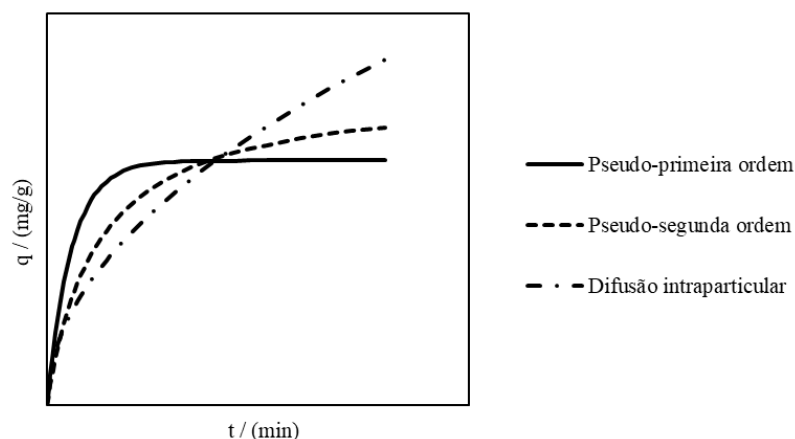


Figura 2.6 – Comportamentos típicos descritos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e de difusão Weber-Morris.

2.4. Adsorventes

No processo de adsorção, como já referido, o adsorvente selecionado desempenha um papel fundamental na eficiência do processo, mas também influencia o custo da operação. Por muito tempo, os super-adsorventes (como por exemplo o carvão ativado) foram usados em diversos processos devido à sua capacidade muito elevada de adsorção. No entanto, estes apresentam um custo de operação elevado pois a sua produção é dispendiosa, a sua regeneração nem sempre é possível e, por vezes, a deposição após o tempo de vida útil pode-se tornar um problema. Assim sendo, iniciou-se uma era em que se procurou desenvolver adsorventes de forma mais económica e utilizar adsorventes de baixo custo. Em geral, designam-se como adsorventes de “baixo custo” aqueles que são abundantes na natureza, produtos secundários ou resíduos de processos industriais, agrícolas e domésticos. A utilização destes produtos como adsorventes permite não só reduzir os custos da operação como também implementar o reaproveitamento de resíduos minimizando o seu volume. Desta forma, procura contribuir-se para os objetivos da Economia Circular.

No âmbito da recuperação de fósforo de águas residuais encontram-se na literatura vários adsorventes testados entre os quais se destacam os óxidos de ferro devido à sua capacidade de ligação com fosfatos (Suresh Kumar, 2018) e casca de ovo e *red mud* devido à sua abundância.

2.4.1. Adsorventes de baixo custo

Casca de ovo

A casca de ovo (ES) é um material cerâmico de origem biológica que tem um papel fundamental na formação do ovo que é gerado pelas aves e por muitos répteis. O biomaterial representa cerca de 11% do peso do ovo e constitui uma barreira protetora contra danos físicos, ataques de pequenos animais e entrada de microrganismos, mas permite a troca de gases e água e é a fonte de cálcio que permite o desenvolvimento do ser vivo (Oliveira et al., 2013). Tendo em conta esta finalidade a casca de ovo é uma estrutura altamente ordenada com cinco camadas estruturalmente diferentes do interior para o exterior: as membranas internas e externas, a camada mamilar, a camada paliçada, a camada vertical cristalina e a cutícula. Com o intuito de permitir as trocas gasosas a casca contém entre 7000 e 17 000 poros, tornando-o num material poroso e com potencial para ser aplicado em processos de adsorção (Mittal et al., 2016). Segundo Quina et al. (2017) os poros representam cerca de $0,006 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e conferem uma área de superfície BET entre $0,84 \pm 0,3$ e $1,3 \pm 0,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Relativamente à sua composição, cerca de 96% (em peso) corresponde a fibras proteicas associadas com cristais de carbonato de cálcio, 1% a carbonato de magnésio (MgCO_3) e 1% a fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) (Oliveira et al., 2013).

Hoje em dia, devido ao seu valor nutricional e ao baixo custo, os ovos fazem parte da dieta da maioria da população do planeta, produzindo-se mais de 6 milhões de toneladas de ovos na União Europeia em 2017 (European Commission: Agriculture and Rural Development (2017)). Após a sua utilização sobra a casca, que constitui um resíduo que requer uma gestão adequada. Em geral, é depositado em aterro, constituindo uma fonte de poluição para o meio ambiente se depositado em grandes quantidades (Guru e Dash, 2014). Com base na Economia Circular, tem-se procurado acrescentar valor à casca de ovo. Assim, tem-se investigado sobretudo a possibilidade da sua utilização como matéria-prima, como catalisadores ou como adsorvente (Oliveira et al., 2013; Quina et al., 2017).

Devido ao elevado teor em cálcio e às reduzidas quantidades de elementos tóxicos, a casca de ovo pode ser utilizada como matéria-prima na produção de suplementos alimentares. Desta forma, obtém-se uma forma biológica de suprimir as necessidades do Homem relativamente a esse nutriente. Para além disso, pode ser utilizada como agente de calagem, corrigindo o pH de solos acídicos que influencia a disponibilidade dos nutrientes no solo e, portanto, a produtividade agrícola. O carbonato de cálcio puro é muito usado em diversas indústrias: na indústria de papel, do vidro e na construção. Sendo, portanto, um mineral extraído de fontes

não renováveis. Mas a casca de ovo como é constituída maioritariamente por CaCO_3 pode, através um processo térmico, tornar-se numa fonte promissora deste composto. Por outro lado, as membranas da casca são muito ricas em colagénio, proteína fibrosa responsável pela elasticidade e espessura da pele. O colagénio constituinte das membranas do ovo não induz reações alérgicas, tornando-as numa boa fonte para a extração deste composto de modo a aplicá-lo em produtos cosméticos.

Também tem sido investigada a aplicação deste resíduo como catalisador. Destaca-se a sua utilização nas reações de transesterificação de óleos vegetais com metanol para produzir biodiesel. Desta forma, pode tornar-se o processo de obtenção de biodiesel mais económico e ambientalmente sustentável. Este biomaterial também pode ser usado na isomerização da lactose na qual se transforma lactose em lactulose a qual posteriormente pode ser usada para fins medicinais ou alimentícios.

Com o aumento da preocupação da poluição das águas tem sido constante o estudo de adsorventes que permitam a remoção dos poluentes. Devido ao teor de CaCO_3 presente na casca de ovo, é espectável que este se comporte de forma semelhante à calcite num processo de adsorção. Como tal, este cerâmico biológico tem sido estudado para a remoção de compostos inorgânicos, como os metais pesados, de compostos orgânicos, como os corantes, na remediação de águas residuais, reduzindo, por exemplo a concentração de fósforo.

Importa salientar que a capacidade de adsorção de um material pode ser melhorada através de processos de modificação mecânicos, térmicos e/ou químicos. Como já referido, quando se trabalha com adsorventes de menores dimensões, ou seja, submetidos a um processo mecânico de moagem, a resistência à transferência de massa do soluto na camada laminar e no interior dos poros é reduzida e, portanto, o processo é mais rápido. Para além disso, a área de superfície por unidade de massa é superior pelo que existe uma maior área de contacto entre o adsorvente e o adsorvato, logo é expectável que o processo seja mais eficiente. Por outro lado, alguns estudos revelaram que os processos térmicos permitem modificar características físicas e químicas do material. A calcinação da casca de ovo provoca a transformação gradual do carbonato de cálcio em óxido de cálcio (CaO), Eq. (2.10).



Tsai et al. (2006) e Panagiotou et al. (2018) observaram que a área de superfície aumenta quando a amostra é tratada termicamente pelo que a capacidade de adsorção do material pode

umentar tornando o adsorvente competitivo e passível de ser implementado num processo de tratamento de efluentes. De facto, Santos et al. (2019) constatou que a casca de ovo quando calcinada a 700°C (CES) tinha um bom desempenho na remoção de fósforo de uma matriz aquosa caracterizando-se com uma capacidade de adsorção máxima de quase 40 mg P-PO₄ / g. O adsorvente CES apresenta como principais fases cristalinas a calcite (CaCO₃), constituindo 98,2% (m/m), e portlandite (Ca(OH)₂), sendo a sua aparência a indicada na Figura 2.7.



Figura 2.7 – Casca de ovo calcinada a 700°C (CES).

Red mud

A *red mud* (RM) é um resíduo sólido formado após a digestão da bauxite durante a produção de alumina. A alumina pode ser obtida por 3 tecnologias diferentes sendo que 90% da sua produção é realizada pelo processo de *Bayer* (Ye et al., 2016). Neste processo, a bauxite é primeiramente moída de modo a reduzir a sua granulometria e digerida adicionando uma solução de hidróxido de sódio quente. Nesta etapa a alumina converte-se em hidróxido de alumínio que é solúvel, enquanto que as impurezas que não se dissolvem constituem o resíduo indesejável, habitualmente designado *red mud*. Posteriormente dá-se a precipitação do hidróxido de alumínio o qual segue para um processo de calcinação de modo a purificar e secar o produto final (Liu et al., 2011; Lima et al., 2017). A produção de RM pode variar significativamente dependendo da origem da bauxite, da sua qualidade e da composição da matéria-prima. Por cada tonelada de alumina produzida podem formar-se desde 0,33 a 2 ou mais toneladas de RM (Bhatnagar et al., 2011).

A composição deste resíduo pode ser muito variada sendo, no entanto, geralmente constituído por óxidos de ferro, de alumina, sílica, óxido de titânio e hidróxidos. Liu et al. (2011) indicou que aproximadamente 70% da RM é composta por uma fase cristalina na qual se distinguem diversos minerais como *boehmite* (AlOOH), *kaolinite* (Al₂Si₂O₅(OH)₄), *quartzo* (SiO₂), *anatase/rutile* (TiO₂), *diaspore* (AlO(OH)), *hematite* (α-Fe₂O₃), *goethite* (α-FeOOH),

calcite (CaCO_3) e muscovite ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$). Os restantes 30% constituem a fase amorfa. A sua cor avermelhada deve-se ao elevado teor de óxido de ferro, podendo representar até 60% da massa do resíduo.

Tal como mostra a Figura 2.8, a China, a Oceânia e a América do Sul são os maiores produtores de alumina e consequentemente os maiores produtores de RM. Em 2018, estima-se que se tenham produzido globalmente cerca de 130 Mt de alumina (World Aluminium, 2019). Em estudos anteriores, a produção de RM apontava para cerca de 90 Mt por ano (Bhatnagar et al., 2011).

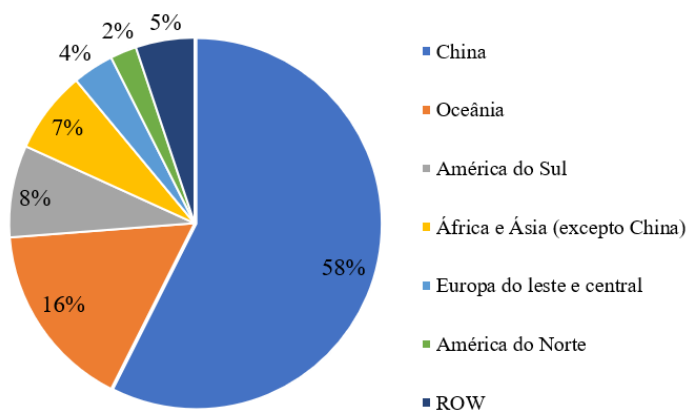


Figura 2.8 – Percentagem da produção mundial de alumina em 2019 relativa aos maiores produtores (Adaptado de World Aluminium, 2019).

A RM é tratada como um resíduo e, como tal, é depositada em aterros ou no mar. A sua deposição representa um custo elevado chegando aos 5% do custo da produção de alumina. Para além disso, a RM pode ser considerado um resíduo perigoso devido à sua elevada alcalinidade e às propriedades químicas e mineralógicas, representando uma ameaça para o meio ambiente e para a saúde humana. A deposição da RM ocupa largas áreas de terreno com potencial agrícola, para além do impacte negativo no turismo local, afetando negativamente as propriedades físicas do solo envolvente e causando fitotoxicidade nas plantas. Adicionalmente, tem de se considerar o risco que o lixiviado deste material pode constituir para as águas subterrâneas. Por estes motivos tem-se investigado soluções para tratar o resíduo. No entanto, como se trata de grandes quantidades produzidas, continua difícil a sua gestão adequada, designadamente o seu transporte torna os processos dispendiosos. Assim sendo, tem-se cada vez mais investigado em aplicações diversificadas para a RM, tal como se resume na Figura 2.9.



Figura 2.9 – Setores de aplicação da RM (adaptado de Wang et al., 2008).

Uma das principais áreas nas quais se pode aplicar este material ferroso é na remediação dos solos contaminados. Se usado de forma controlada, este resíduo permite reduzir a biodisponibilidade dos metais pesados como o cádmio, o zinco e o níquel. Desta forma, aumenta-se o rendimento das plantas e reduz-se a concentração destes metais nas mesmas. Para além disso, devido à sua alcalinidade (pH entre 10-13) este pode ser usado para correção do pH dos solos ácidos.

Tem sido também investigadas formas de aplicar a RM como catalisador em processos de hidrogenação do naftaleno, na decloração e hidrodecloração com o intuito de destruir os compostos orgânicos à base de cloro e em reações de oxidação de hidrocarbonetos de modo a reduzir a concentração de poluentes orgânicos nas emissões gasosas.

Adicionalmente, tem-se procurado usar este resíduo no tratamento de águas residuais urbanas e industriais. A basicidade do material possibilita a sua utilização como adsorvente que permite a precipitação à superfície e adsorve os metais pesados. Existem ainda estudos que evidenciam a sua utilização na remoção de fluoretos, nitratos, corantes (por exemplo, vermelho congo, violeta de metilo, azul de metileno) compostos orgânicos nomeadamente fenóis e derivados, e fosfatos. Este material tem um bom potencial para a adsorção de fosfatos devido ao seu teor em óxido de ferro, uma vez que o fósforo tem afinidade com o ferro. Por esta razão, procurou estudar-se neste trabalho o seu potencial na adsorção de P.

A RM pode ser, portanto, um resíduo muito versátil tendo em conta a sua composição mineralógica, que lhe confere também propriedades adsorventes e floculantes (Liu et al., 2011).

Ainda assim, a sua utilização é geralmente antecedida por um tratamento de modificação térmico ou químico, principalmente quando aplicado na remediação das águas.

Um dos métodos químicos mais comuns para ativar a RM é a acidificação. Neste tratamento coloca-se o material em contacto com ácido durante um tempo pré-definido. Durante esse período dissolvem-se alguns minerais de cálcio ou outros sais solúveis, metais alcalinos e algumas impurezas orgânicas e inorgânicas. Assim, é possível aumentar a área de superfície específica e o volume dos poros e tornar a superfície mais reativa.

Outra alternativa à modificação da RM é através de calcinação, apesar de com este tratamento a área de superfície específica poder diminuir, há transformações nos minerais que podem aumentar o potencial do material para o fim pretendido. Vários estudos foram feitos testando temperaturas desde os 200 aos 1000 °C. Por vezes, quando se pretende diminuir a basicidade do resíduo, podem realizar-se lavagens com a água do mar.

2.4.2 Adsorventes à base de ferro

O ferro (Fe) é o metal de transição mais abundante na crosta terrestre, surgindo em diversos minerais. De facto, o Fe pode surgir sob a forma de óxidos, hidróxidos e oxihidroxidos de ferro (denominados genericamente por óxidos de ferro) em solos, rochas, lagos, rios, em partículas na atmosfera e em organismos (Villacís-García et al., 2015). O elemento pode apresentar diferentes estados de oxidação, desde -2 a +6, mas o estado de oxidação +2, denominado de ferroso, e +3, designado de férrico, são os mais comuns. A solubilidade do ferro e o seu estado de oxidação dependem fortemente do pH e do potencial de oxidação redução, como se pode observar na Figura 2.10.

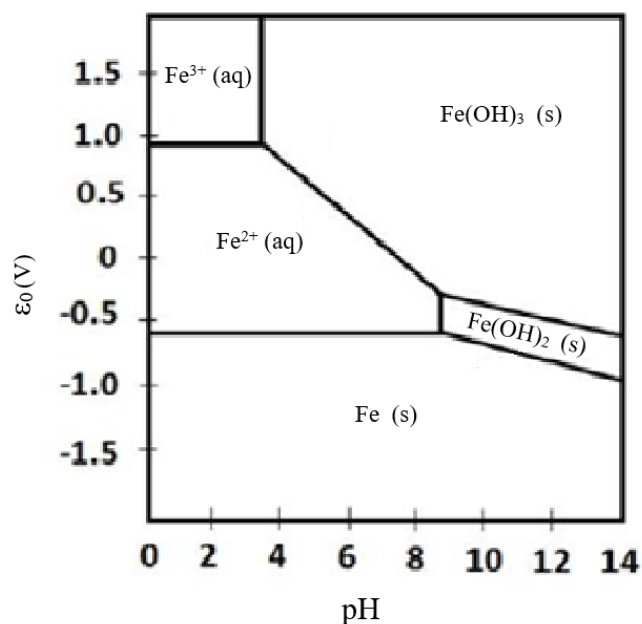

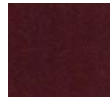
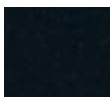
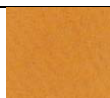




Figura 2.10 – Diagrama de *Pourbaix* simplificado para o ferro (adaptado de Suresh Kuma, 2018).

Os óxidos de ferro presentes no solo e nos sedimentos são responsáveis por regular a concentração de nutrientes nas plantas, como é o caso de fosfatos, poluentes orgânicos e inorgânicos. Estes funcionam como adsorventes e receptores de elétrons na respiração anaeróbia de microrganismos anaeróbios (Schertmann e Cornell, 2000). Para além disso, também são muito utilizados em diversas aplicações: no diagnóstico e tratamento de cancro; no sistema de libertação de fármacos; na remediação ambiental; na ressonância magnética; no desenvolvimento de cátodos para baterias de lítio; em sistemas foto eletroquímicos para produzir hidrogénio, entre várias outras (Martinez et al., 2009).

Existem, pelo menos, 16 espécies de óxidos de ferro diferindo na sua estrutura cristalina, propriedades estruturais e magnéticas (Campos et al., 2015; Suresh Kumar, 2018). As 6 formas mais comuns estão indicadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Minerais de óxido de ferro mais comuns e mais utilizados (adaptado de Schertmann e Cornell, 2000).

Grupo	Mineral	Fórmula	Estrutura	Cor
Óxidos de Ferro	<i>Hematite</i>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Trigonal	
	<i>Maghemite</i>	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cúbico ou tetragonal	
	<i>Magnetite</i>	Fe_3O_4	Cúbico	
Oxihidroxidos de ferro	<i>Goethite</i>	$\alpha\text{-FeOOH}$	Ortorrômico	
	<i>Akaganeite</i>	$\beta\text{-FeOOH}$	Monoclínico	
	<i>Lepidocrocite</i>	$\gamma\text{-FeOOH}$	Ortorrômico	

O tipo de mineral depende das condições em se forma e por sua vez, isso determina as suas propriedades como a porosidade, a área de superfície específica e o estado de oxidação. Assim sendo, a síntese de um mineral específico, deve ser de fácil reprodutibilidade e o mineral estável. A goethite e a hematite são os minerais que em contacto com o ar são termodinamicamente mais estáveis, sendo por isso os mais abundantes. No entanto, a formação de outros óxidos é possível sempre que as condições sejam cineticamente favoráveis (Hem e Cropper, 1962).

Os óxidos de ferro têm afinidade para os fosfatos, sendo por isso, utilizados para a redução da concentração de fósforo em tratamentos de águas residuais por processos de precipitação e/ou adsorção. Deste modo, neste trabalho procurou utilizar-se o ferro como meio de melhorar quimicamente a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente previamente analisado no nosso grupo de investigação, a casca de ovo.

Existem diversos procedimentos para obter no laboratório os mais variados óxidos de ferro. De forma resumida, quase todos os métodos passam por precipitação de uma solução metálica promovida pela adição de uma solução básica. As características dos materiais sintetizados diferem devido às condições em que são formados. Durante o procedimento pode variar-se o sal metálico, a temperatura da precipitação, a quantidade e velocidade de adição da solução alcalina e o processo de envelhecimento.

3. Estado da Arte

A procura de um tratamento eficiente para remover e recuperar o fósforo das águas e, desta forma, atenuar também os efeitos adversos da sua presença no sistema aquático tem incentivado diversos investigadores. Por esta razão, existem na literatura vários estudos que permitem compreender o tema em análise. Assim, neste capítulo procurou perceber-se quais os diversos métodos de síntese e de modificação de adsorventes, quais as suas características principais e quais os principais resultados e conclusões obtidas.

3.1. Remoção de fósforo através de processos de adsorção

Na literatura existem diversos estudos que retratam a adsorção de fósforo em descontínuo através de adsorventes à base de ferro e adsorventes à base de calcite modificados quimicamente. Nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 resumem-se as características, as condições operatórias e as conclusões obtidas quando se adsorve fósforo com casca de ovo (ES), *red mud* (RM) e óxidos de ferro, respetivamente. Nos processos de adsorção em descontínuo é importante ter em consideração o diâmetro das partículas, o pH inicial da solução de fosfato, a concentração inicial da mesma, a dose e o tempo de contacto. No entanto, os diferentes adsorventes são comparados pela capacidade máxima de adsorção inerente às condições operatórias em que foi aplicado. Por vezes, também se analisam os resultados recorrendo à percentagem de remoção de fosfato (RP_{PO_4}).

Tabela 3.1 – Estudos de adsorção em descontínuo utilizando ES modificada quimicamente.

Ref.	Adsorvente		Matriz aquosa		Variáveis operatórias			Conclusão
	Tipo de modificação	d_p (μm)	Matriz	pH	C_0 (mg P- PO_4 /L)	Dose (g/L)	t (h)	q_{max} (mg P- PO_4 /g)
[1]	FeCl ₃	50-315	KH ₂ PO ₄	7	7-140	7,5	4	14,5
[2]	FeCl ₃	177	KH ₂ PO ₄		30-150	10	9	3,74
[3]	Fe ₂ (SO ₄) ₃	30-124	KH ₂ PO ₄	3	5-500	0,5	24	248,7
[4]	AlCl ₃	177	KH ₂ PO ₄	7	3-45	1	10	11,0
[5]	AlCl ₃	177	KH ₂ PO ₄	6,1	0,5-200	6,7	3	5,68
[6]	MgCl ₂	<600	KH ₂ PO ₄	5,5	3-3000	10	24	109
	CES com MgCl ₂							133

CES – corresponde a ES calcinada. [1] Mezenner e Bensmaili, 2009; [2] Xu e Gao, 2018; [3] Chen et al., 2016; [4] Guo et al., 2017; [5] Zhang et al., 2018; [6] Ahmad et al., 2018.

Analisando a Tabela 3.1 constata-se que o KH_2PO_4 é utilizado na maioria dos estudos como fonte de P-PO_4 , tornando-se uma vantagem para comparação, pois trata-se da mesma matriz aquosa. Verifica-se também que as partículas dos adsorventes são sempre de dimensões reduzidas, inferiores a 0,6 mm, o que contribuiu para diminuir as resistências difusionais. Adicionalmente, observa-se que apenas a ES modificada com sulfato de ferro e com cloreto de magnésio conseguem atingir uma capacidade de adsorção máxima elevada, superior a 100 mg/g. No entanto, esta reduzida eficiência pode estar relacionada com a reduzida capacidade de adsorção da ES sem qualquer modificação. Santos et al. (2019) comprovaram que a ES sem modificação não tinha uma afinidade muito significativa para o fósforo. Outros estudos revelam que a ES pode ter uma capacidade de adsorção de 5 mg/g para uma concentração inicial de fosfato de 150 mg/L (Smirnova et al., 2016). Assim sendo, corrobora-se que a modificação com metais como o ferro e o magnésio têm potencial para melhorar o desempenho dos adsorventes aplicados na remoção de fósforo.

Na Tabela 3.2 resumem-se estudos de remoção de fósforo a partir de *rud mud*, *rud mud* ativada (ARM) com ácido e *red mud* calcinada a 700°C (RM700).

Tabela 3.2 – Estudos de adsorção de fosfato em descontínuo com *red mud* e *red mud* modificada química e termicamente.

Ref.	Adsorvente		Matriz aquosa		Variáveis operatórias			Conclusão
	Tipo	Matriz	pH	C_0 (mg P- PO_4 /L)	Dose (g/L)	t (h)	q_{\max} (mg P- PO_4 /g)	
[7]	RM	KH_2PO_4	10	1,5-31	0,50	6	1,13 ^{a)}	
	ARM		8-8,5				5,89 ^{a)}	
[8]	RM	KH_2PO_4	2	50-500	2,0	8	56,18	
	ARM						112,4	
[9]	ARM	-	2-6	20-200	0,3-0,8	0,33	193 ^{b)}	
[10]	ARM	-	4,5	50-1000	0,5	0,33	492	
[11]	RM	KH_2PO_4	-	155	5	4	95,9	
	RM700						155	
	ARM						203	
[12]	RM	KH_2PO_4	-	0,21-2100	5	4	114	
	ARM						162	
	RM700						346	

^{a)} Corresponde à quantidade adsorvida no equilíbrio para $C_0 = 1$ mg/L e uma dose = 0,50 g/L

^{b)} Corresponde à quantidade adsorvida no equilíbrio para $C_0 = 200$ mg/L, uma dose = 0,5 g/L e pH=4.

[7] T. Guo et al., 2017; [8] Tangde et al., 2017; [9] Ye et al., 2016; [10] Ye et al., 2015; [11] Chang-jun et al., 2006; [12] Li et al., 2006.

Analisando a Tabela 3.2 verifica-se que a RM sem qualquer tratamento pode apresentar uma capacidade de adsorção muito variada, o que se deve à grande variabilidade da composição deste resíduo, como se pode confirmar na Tabela 3.5 apresentada mais adiante. Também é possível constatar que a ativação do resíduo quer quimicamente quer termicamente permite

umentar a eficiência do adsorvente. Li et al. (2006) analisaram a influência da temperatura de calcinação da RM e concluíram que até aos 500°C a área de superfície aumenta à medida que a água é expulsa e, por isso, a eficiência de adsorção aumenta. No entanto, após os 700°C alguns grupos hidroxilos e a calcite decompõem-se e dá-se o fenómeno de *shrinkage*, e consequentemente, a capacidade de adsorção diminui. Constataram também que quando o material era calcinado a 200, 600 e 800 °C, tinha uma capacidade de adsorção de 37, 51 e 44 mg/g, respetivamente. Por outro lado, a RM é mais eficiente em condições mais ácidas. Tangde et al. (2018) observaram que a capacidade de adsorção era superior a pH igual a 2, já Ye et al. (2016) concluíram que o pH ótimo seria 4.

Na Tabela 3.3 são resumidos alguns estudos de adsorção de fósforo em descontínuo a partir de diferentes óxidos de ferro.

Tabela 3.3 – Estudos de adsorção de fosfato em descontínuo para diferentes óxidos de ferro.

Ref.	Adsorvente		Matriz aquosa		Variáveis operatórias			Conclusões	
	Tipo	d _p (µm)	Matriz	pH	C ₀ (mg P-PO ₄ /L)	Dose (g/L)	t (h)	q _{max} (mg P-PO ₄ /g)	RP _{PO₄} (%)
[13]	G	-	NaH ₂ PO ₄	4	6,13-30,7	0,04-0,30	24	-	100 ^{a)}
	Ak			5					100 ^{a)}
[14]	Ak	30-100	-	7	10-300	-	24	183	-
[15]	Ak	< 63	-	5,5	12,3	0,04-0,4	96	71,4	-
				8,2				51,8	
[16]	M+H	500-1000	KH ₂ PO ₄	3-9	50	0,6	24	11,9 ^{b)}	-
[17]	M+H	-	KH ₂ PO ₄	-	3-40	100	48	3,4	-
			Efluente		4,6-6,1			-	99,92 ^{c)}
[18]	60% Ak	<63	KH ₂ PO ₄	-	12,3	0,02-0,3	24	110 ^{d)}	
	IAOs	40-60						178 ^{d)}	
[19]	F	0,004-0,03	KH ₂ PO ₄	7	200-1000	1-12	8	66,6	77 ^{e)}
	M _{O₄}	0,032-0,055						57,8	81 ^{e)}
	G	0,083-0,120						50,5	89 ^{e)}

a) Corresponde à percentagem de remoção de P-PO₄ para C₀ = 6,13 mg/L e uma dose = 0,10 g/L.

b) Corresponde à quantidade adsorvida no equilíbrio para C₀ = 50 mg/L e uma dose = 0,6 g/L e pH=7.

c) Corresponde à percentagem de remoção de P-PO₄ para C₀ = 5,35 mg/L e uma dose = 100 g/L.

d) Corresponde à quantidade adsorvida no equilíbrio para C₀ = 12,3 mg/L e pH=6.

e) Corresponde à percentagem de remoção de P-PO₄ para C₀ = 100 mg/L e uma dose = 5 g/L.

dp – diâmetro da partícula de adsorvente; G – *goethite*; Ak – *akaganeite*; M – *maghemite*; H – *hematite*; F – *ferrihydrate*; M_{O₄} – *magnetite*; IAOs – Aglomerados de hidróxidos de Fe; [13] Chitrakar et al., 2006; [14] Deliyanni et al., 2007; [15] Genz et al., 2004; [16] Sousa et al., 2012; [17] Jiang et al., 2013; [18] Hilbrandt et al., 2019; [19] Ajmal et al., 2018.

Pela Tabela 3.3 depreende-se que o mesmo tipo de óxido de ferro pode ter capacidades de adsorção diferentes, isto porque depende das condições em que são usados e sintetizados. Daí, se observar para o mesmo mineral, por exemplo a *akaganeite*, capacidades de adsorção tão

discrepantes. Segundo os estudos de Chitrakar et al. (2006) quanto mais básica for a solução que contém o fosfato menor é a capacidade de adsorção do óxido de ferro, ou seja, os minerais de ferro são mais eficientes em ambientes ácidos. Por exemplo, Ajmal et al. (2018) constataram que quando o pH sobe de 6 para 9, a capacidade de adsorção diminui, respectivamente, de 9,57 a 5,97 mg/g para o mineral *ferrihydrate*, de 8,77 a 4,96 mg/g para a *magnetite* e de 7,63 a 4,24 mg/g a *goethite*. Isto acontece porque uma mudança do pH altera a carga da superfície do sólido, o grau de ionização do adsorvato e a dissociação dos grupos funcionais.

A capacidade máxima de adsorção mais baixa foi reportada por Jiang et al. (2013), mas o material foi testado para concentrações de fosfato baixas (3-40 mg/L), logo não se consegue obter capacidades de adsorção comparáveis aos restantes minerais.

3.2. Características de adsorventes modificados

A área da superfície específica, o volume dos poros, o pH do ponto de carga zero são propriedades importantes dos adsorventes porque são determinantes para a eficiência dos processos de adsorção. Por isso, nas Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6 resumem-se as propriedades da ES, da RM e dos óxidos de ferro, respectivamente.

Tabela 3.4 – Características da ES, CES e ES modificada quimicamente.

Ref.	Adsorvente	S_{BET} (m^2/g)	pH	pH_{zpc}	Volume dos poros (mL/g)
[4]	ES modificado com $AlCl_3$	4,0	-	8,5	0,1
[5]	ES modificado com $AlCl_3$	20,84	-	-	0,0147
[20]	ES	2,57	8,27	6,79	0,0048
	CES	1,82	9,84	8,43	0,0030

CES – casca de ovo calcinada a 700°C; [4] Guo et al., 2017; [5] Zhang et al., 2018; [20] Santos et al., 2019.

Na Tabela 3.4 estão resumidas algumas propriedades da ES e da ES modificada. A casca de ovo quer calcinada ou modificada não têm S_{BET} muito elevada e o volume dos poros é em geral reduzido.

Na Tabela 3.5 resumem-se as composições e características da RM, da RM modificada quimicamente e termicamente, geradas em diferentes países.

Tabela 3.5 – Composições e características da RM, RM modificada quimicamente e termicamente.

Ref.	[11]			[8]	[10]		[12]			[21]
	RM	RM700	ARM	RM	RM	ARM	RM	ARM	RM700	RM
SiO ₂ / % (m/m)	19,14	22,45	17,96	4,24	9,12	15,52	19,14	20,34	22,45	3-50
Fe ₂ O ₃ / % (m/m)	12,76	13,05	12,91	54,6	47,13	33,88	12,76	14,84	13,05	30-60
Al ₂ O ₃ / % (m/m)	6,93	7,06	9,85	16,44	23,62	30,96	6,93	7,20	8,06	10-20
CaO / % (m/m)	46,02	45,23	32,33	1,99	2,38	0,54	46,02	45,16	45,23	2-8
MgO / % (m/m)	1,15	1,14	1,73	-	1,49	0,17	1,15	1,42	1,14	-
TiO ₂ / % (m/m)	3,43	4,25	4,22	6,82	7,51	14,69	3,43	3,72	4,25	-
K ₂ O / % (m/m)	1,20	0,64	0,56	-	0,05	0,10	1,20	0,83	0,64	2-10
Na ₂ O / % (m/m)	2,37	1,86	1,73	2,76	8,35	3,83	2,37	1,98	1,86	-
LOI / % (m/m)	5,73	1,65	1,98	11,67	0,35	0,31	5,73	2,13	0,65	-
pH	11,70	11,94	7,63	-	-	-	11,70	10,14	11,94	-
S _{BET} / (m ² /g)	14,09	15,69	21,76	20,89	40,67	80,63	14,09	19,35	9,69	-
pH _{zpc}	-	-	-	-	-	5,9	-	-	-	-
País de origem	China			Índia	China		China			-

LOI – loss on ignition; [11]: Chang-jun et al., 2006; [8]: Tangde et al., 2017; [10]: Ye et al. 2015; [12]: Li et al., 2006; [21] Menzie et al., 2010.

Pela Tabela 3.5 verifica-se que há de facto uma grande variabilidade nas composições da RM, pelo que este aspeto deve ser tido em conta quando se comparam resultados de diferentes estudos. Também se constata que há alterações significativas quando esta é modificada com ácido ou calcinada. Segundo Li et al. (2006), Prajapati et al. (2016) e Tangde et al. (2017) a ativação com ácido permite aumentar a área de superfície do adsorvente e consequentemente aumentar a eficiência do material. Prajapati et al. (2016) destacaram o facto da ativação térmica ao reduzir o LOI se traduzir num aumento da concentração de óxidos de ferro.

Na Tabela 3.6 estão apresentadas algumas das características de diferentes óxidos de ferro sintéticos.

Tabela 3.6 – Características de diferentes óxidos de ferro.

Ref.	Adsorvente	S _{BET} (m ² /g)	pH	pH _{zpc}	Volume dos poros (mL/g)
[16]	M+H	74	-	9	-
[17]	M+H	>80	-	-	-
[14]	Ak	330	7	-	0,35
[15]	Ak	280	-	7,5-8,2	-
[22]	Ak	29,67	-	-	-
[18]	60% Ak	300	-	7,5	-
	IAOs	2500	-	9	-
[19]	F	179	-	8,1	0,327
	M _{O4}	123	-	7,5	0,416
	G	87	-	8,4	0,112
[23]	F	258-311	-	-	-
	G	41,5-101	-	-	-
[24]	F	348	-	-	0,27
	G	45	-	-	-
	H	31	-	-	-
[25]	G	30,32	-	9	-

G – *goethite*; Ak – *akaganeite*; M – *maghemite*; H – *hematite*; F – *ferrihydrite*; M_{O4} – *magnetite*; IAOs – Aglomerados de hidróxidos de Fe;

[16] Sousa et al., 2012; [17] Jiang et al., 2013; [14] Deliyanni et al., 2007; [15] Genz et al., 2004; [22] Trang et al., 2018; [18] Hildrandt et al., 2019; [19] Ajmal et al., 2018; [23] Villacís-García et al., 2015; [24] Wang et al., 2013; [25] Fu et al., 2013.

A partir da Tabela 3.6 verifica-se que a área de superfície varia significativamente, mesmo tratando-se de um mineral específico. Estas diferenças resultam das diversas condições nos seus processos de síntese ou mesmo nas condições do processo de caracterização. Ainda assim, o pH do ponto de carga zero varia entre os 7,5 e os 9. Já o volume dos poros são da mesma ordem de grandeza.

3.3. Métodos de modificações de adsorventes

Há diversas formas para modificar um material de modo a melhorar o desempenho do adsorvente. Assim sendo, nesta secção destacam-se os métodos de modificação de resíduos e síntese de óxidos de ferro que são usados.

Na Tabela 3.7 resumem-se alguns estudos onde se explorou a modificação da ES com metais, com o objetivo de melhorar a sua eficiência de adsorção.

Tabela 3.7 – Métodos de modificação da ES com metais.

Ref.	Adsorvente	Preparação
[1]	ES modificado com FeCl ₃	Colocou-se 0,25 g de casca de ovo em contacto com 100 mL de uma solução de 5 mg/L de Fe preparada a partir do sal FeCl ₃ .2H ₂ O. Manteve-se em agitação até se atingir o equilíbrio. Posteriormente separou-se o sólido do líquido e secou-se.
[4]	ES modificado com AlCl ₃	Colocou-se 4 g de casca de ovo em contacto com 20 mL de uma solução de 0,25 M de AlCl ₃ . Manteve-se em agitação a 25°C durante 24 h. A mistura foi centrifugada e a casca de ovo modificada foi seca.
[6]	ES modificado com MgCl ₂	Misturou-se a casca de ovo com uma solução de 1 M MgCl ₂ numa razão massa/volume de 1:1 durante 24 h. Posteriormente o material foi separado e seco a 80 °C durante 24 h.

[1] Mezenner e Bensmaili, 2009; [4] Guo et al., 2017; [6] Ahmad et al., 2018.

Também a RM pode ser modificada de várias formas. Em geral, os tratamentos por calcinação são implementados colocando a RM numa mufla à temperatura de calcinação desejada, durante um determinado tempo. No entanto, na modificação química da RM com ácido é necessário ter em consideração o tipo de ácido usado, a sua concentração, a razão líquido sólido e o tempo de contacto. Chang-jun et al. (2006) otimizaram as condições de modificação, concluindo que se obtinha uma eficiência de adsorção superior quando a concentração de HCl usada foi 0,25 M, para uma razão líquido sólido de 20 mL/g. No entanto, também podem ser usadas concentrações mais elevadas. Prajapati et al. (2016) testaram HCl 1 M em contacto com a RM durante 24 h numa razão de 20 mL/g. Após o contacto o resíduo foi lavado e seco a 105°C.

Na literatura existem diversos métodos para preparar os mais diferentes minerais de ferro com potencial para adsorver fósforo. Na Tabela 3.8 estão sumarizados alguns dos métodos mais simples de síntese de alguns óxidos de ferro.

Tabela 3.8 – Métodos de síntese de diferentes óxidos de ferro com potencial para serem utilizados como adsorventes.

Ref.	Adsorvente	Método de preparação
[13]	<i>Goethite</i>	A uma solução com 200 mL de 0,5 M FeSO ₄ e 200 mL de 0,1 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ adicionou-se gota a gota uma solução 1 M de NaOH até o pH atingir o valor de 7 ou 8. Posteriormente a suspensão permanece sob agitação durante 1 h. O precipitado foi centrifugado, lavado e seco à temperatura ambiente.
	<i>Akaganeite</i>	A uma solução com 500 mL de 0,1 M de FeCl ₃ adicionou-se gota a gota uma solução 0,1 M de NaOH até o pH atingir o valor de 10. Posteriormente a suspensão permanece sob agitação durante 1 h. O precipitado foi centrifugado, lavado e seco à temperatura ambiente.
[26]	<i>Goethite</i>	Uma solução de 100 g/L de Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O permanece em agitação a pH 1,6 durante 24 h. Posteriormente adicionou-se gota a gota uma solução 2,5 M de KOH até se atingir pH de 12. A suspensão sofreu um envelhecimento de 5 dias e depois foi seca a 60°C.
[24]	<i>Hematite</i>	A uma solução pré-aquecida a 90 °C de 0,2 M de Fe(NO ₃) ₃ adicionaram-se sequencialmente 300 mL de uma solução 1M de KOH e uma solução 1M de NaHCO ₃ . A suspensão sofreu um envelhecimento durante 48 h num banho de glicerina a 90 °C. Posteriormente a hematite foi centrifugada, lavada e seca.
[23]	<i>Ferrihydrite</i>	A uma solução com 100 mL de 0,2M FeCl ₃ .6H ₂ O adicionou-se uma solução de 1M NaOH relativamente rápido até se atingir o pH de 6,5. Posteriormente a adição foi feita gota a gota até ao pH de 7,5. A suspensão foi centrifugada, lavada e seca.

[13] Chitrakar et al., 2006; [26] Jaiswal et al., 2013; [24] Wang et al., 2013; [23] Villacís-García et al., 2015.

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

4.1.1. Adsorventes

Neste trabalho foi determinada a eficiência de vários adsorventes, nomeadamente óxidos de ferro, *rud mud* e casca de ovo calcinada. O óxido de ferro testado foi sintetizado a partir do método de produção de *akaganeite* proposto por Chitrakar et al. (2006). A *rud mud* foi obtida de uma indústria de alumínio da Grécia, a qual foi moída no laboratório até se reduzir a pó fino e depois seca a 105 °C durante 24 h, sendo depois armazenada até à sua utilização. À casca de ovo doméstica removeu-se a membrana externa, lavou-se e secou-se ao ar ambiente. Depois foi moída até uma granulometria entre 0,149 e 0,420 mm, lavou-se novamente com água destilada várias vezes para remover as partículas finas, e por último, secou-se numa estufa durante 24 h a 105 °C. Após este procedimento, o material foi calcinado numa mufla a 700 °C durante 2 h.

4.1.2. Reagentes

Na maioria dos testes de adsorção realizados utilizou-se uma matriz aquosa sintética de KH_2PO_4 como fonte de fósforo na forma de ião fosfato (P-PO_4). Preparou-se uma solução-mãe de 800 mg $\text{P-PO}_4/\text{L}$ em água destilada, a partir da qual se obtiveram as diversas concentrações para os diversos ensaios laboratoriais.

Tendo em vista realizar ensaios com efluente real, foram recolhidas 3 amostras de efluente na ETAR do Choupal - Coimbra: depois do leito de percolação, depois do digestor anaeróbico e depois da centrifuga que desidrata as lamas do digestor. Os locais de amostragem correspondem aos pontos 2, 3 e 4 representados na Figura 2.3 do Capítulo 2.

O pH das soluções foi ajustado recorrendo a soluções de ácido, HCl, e base, NaOH, ambas 1 M e foi medido através de um medidor Consort C1020.

No Anexo A estão resumidos alguns dados de segurança dos reagentes usados.

4.2. Métodos

4.2.1. Quantificação do fósforo (UV-Vis)

A concentração de fosfato dissolvido nas amostras foi medida através de um espectrofotómetro T60 UV-Vis, considerando uma curva de calibração entre 0 a 2 mg P /L, num comprimento de onda de 650 nm, tendo por base o método 365.3 da EPA para determinação de fósforo.

A espectrofotometria UV-Vis é um método analítico que mede a absorvância da radiação ultravioleta ou visível que atravessa a amostra com o analito de interesse. Este equipamento permite uma análise qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos, baseando-se na lei de Lambert-Beer. O equipamento emite uma radiação num comprimento de onda ou numa gama de comprimentos de onda e as moléculas absorvem a energia, sempre que a mesma corresponde a uma transição eletrónica promovendo a excitação de eletrões. O espectrofotómetro mede a intensidade da luz que incide (I_0) e que atravessa a amostra (I), de modo a determinar a absorvância ($A = -\log(I/I_0)$). Segundo a lei de Lambert-Beer, a absorvância (A) de uma solução diluída é diretamente proporcional à sua concentração (C) quando o comprimento de onda da radiação incidente se mantém constante ($A = \alpha lC$, onde α é a absorbtividade molar da substância e l é o comprimento em que a radiação contacta com a amostra).

4.2.2. Caracterização do adsorvente

Determinação das fases cristalinas

A identificação das fases cristalinas do adsorvente selecionado foi efetuada através da difração de raio-X (XRD). Esta técnica é não destrutiva e permite avaliar as fases cristalinas através da análise dos raios difratados, segundo a lei de Bragg. Para a caracterização do adsorvente utilizou-se o equipamento PANalytical X'Pert Pro diffractometer. O equipamento operou a 40 mA e 45 kV, a um comprimento de onda entre 1,541 e 1,544 Å, usando um ânodo de cobre. As leituras foram realizadas para uma gama 2θ entre 10° a 80°. As fases foram identificadas através do *software* Panalytical HighScore Plus 4.1.

Determinação do pH

O pH das suspensões com adsorvente foi determinado colocando 2 g do sólido em 20 mL de água destilada (razão Líquido/Sólido = 10) durante 2 h num agitador. Posteriormente deixou-se a amostra sedimentar e mediu-se o pH do sobrenadante.

Determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{zpc})

No ponto de carga zero a concentração de cargas positivas iguala a concentração de cargas negativas, isto é, corresponde ao pH em que a carga da superfície do sólido é zero. O pH_{zpc} foi determinado tendo em conta o procedimento descrito em Bakatula et al. (2018). De forma resumida, preparou-se 50 mL de uma solução de 0,1 M de $NaNO_3$ à qual se adicionou 1 g da amostra de sólido e agitou-se por alguns minutos. Dividiu-se a amostra em 7 sub-amostras e ajustou-se o pH, em agitação, de cada uma para o valor 2, 4, 6, 7, 8, 10 e 12 com soluções 0,1 M de HCl e 0,1 M de NaOH. Posteriormente, mediu-se o potencial zeta no analisador MARLVERN Instruments Zetasizer nano ZS.

Determinação da área de superfície específica

A área de superfície específica do adsorvente selecionado foi determinada com base no método BET recorrendo ao equipamento Micromeritics Instrument Gemini 2380. A área de superfície específica pode ser obtida a partir da determinação do volume de gás de azoto que é adsorvido. Esta determinação é dependente da interação entre o gás e a amostra, e por isso, a área de superfície específica depende da natureza do material.

4.2.3. Adsorção em descontínuo

Os ensaios de adsorção em descontínuo foram realizados em tubos de falcon onde se colocou uma determinada quantidade de adsorvato em contacto com uma determinada quantidade de adsorvente, numa razão líquido/sólido (L/S) de 100 mL/g. Manteve-se a suspensão em agitação num banho térmica a 25 °C e 100 rpm até se atingir o equilíbrio. Posteriormente, filtrou-se o sobrenadante com um filtro de poro 0,45 da Normax, mediu-se o seu pH e determinou-se a concentração de fósforo em solução (não adsorvida). Desta forma, é possível obter a capacidade de adsorção do material nas condições estabelecidas, Eq. (2.2) e a eficiência de remoção através da relação entre a concentração do soluto inicial (C_0) e a concentração no tempo t (C_t) (Eq. 4.1).

$$R(P - PO_4)(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 \quad (4.1)$$

4.2.4. Seleção do adsorvente

Para a seleção do material a usar (fase de *screening*) foi determinada a capacidade de adsorção de diversos adsorventes obtidos a partir de diferentes métodos de modificação da casca de ovo, da *red mud* e de um mineral de ferro. Na Figura B.1 do Anexo B está apresentada a sequência seguida de materiais testados. Primeiramente, procurou-se um método de melhorar o desempenho da casca de ovo (ES) e da casca de ovo calcinada a 700°C (CES) a partir da modificação com cloreto de ferro e com cloreto de magnésio seguindo os procedimentos descritos em Mezenner e Bensmaili (2009) e Ahmad et al. (2018), respetivamente. Depois avaliou-se o efeito na capacidade de adsorção da concentração do ferro utilizada na modificação. Para tal, usou-se o método de modificação proposto por Mezenner e Bensmaili (2009) alterando a concentração de Fe para 10, 100, 250 e 500 mg Fe/L. De seguida, foi também avaliado um material rico em ferro, designadamente a RM, a qual foi testada sem qualquer modificação, após sinterização a 1100°C (SRM), após calcinação a 500°C (CRM) e a RM ativada com ácido clorídrico (ARM) seguindo o método descrito em Prajapati et al. (2016) (confrontar com o Capítulo 3 secção 3.3). Finalmente, foi também avaliado o desempenho de um mineral de ferro sintetizado no laboratório bem como a mistura deste com diferentes percentagens de CES. Na Tabela 4.1 está indicada a nomenclatura atribuída aos diferentes adsorventes testados.

A avaliação do desempenho dos vários materiais envolveu várias concentrações, incluindo sempre uma concentração mais baixa (na ordem das dezenas em mg/L) e uma mais elevada (na ordem das centenas em mg/L). Como o pH tem uma grande influência na eficiência de remoção, procurou-se sempre que possível, testar o adsorvente a um pH mais ácido (pH=4) e a um pH mais básico (pH=8). É importante notar que quando se trabalhou com o CES não se operou com pH 4, pois nestas condições seria promovida a dissolução do carbonato de cálcio.

Na seleção do adsorvente também se teve em conta o pH final atingido na suspensão, bem como a dissolução do sólido (medindo-se sólidos dissolvidos totais). O ferro dissolvido dos materiais adsorventes foi medido através do método da Fenentrolina.

Tabela 4.1 – Resumo da nomenclatura atribuída aos diferentes adsorventes testados.

Nomenclatura	Condições de tratamento
Casca de ovo (ES) modificada quimicamente	
ESFe5	ES modificada com FeCl ₃ com uma concentração de 5 mg Fe/L.
CESFe5	ES calcinada (CES) modificada com FeCl ₃ com uma concentração de 5 mg Fe/L.
ESMg	ES modificada com MgCl ₂ com uma concentração de 5 mg Mg/L.
CESMg	CES modificada com MgCl ₂ com uma concentração de 5 mg Mg/L.
CESFe10	CES modificada com FeCl ₃ com uma concentração de 10 mg Fe/L.
CESFe100	CES modificada com FeCl ₃ com uma concentração de 100 mg Fe/L.
CESFe250	CES modificada com FeCl ₃ com uma concentração de 250 mg Fe/L.
CESFe500	CES modificada com FeCl ₃ com uma concentração de 500 mg Fe/L.
Red mud	
RM	<i>Red mud</i> sem qualquer modificação.
SRM	<i>Red mud</i> sinterizada a 1100°C.
CRM	<i>Red mud</i> calcinada a 500°C.
ARM	<i>Red mud</i> ativada com ácido clorídrico.
Óxido de ferro	
OFe	Óxido de ferro sintetizado seguindo o procedimento descrito em Chitrakar et al. (2006) para a produção de <i>akaganeite</i> .
OFeCES.2	Mistura de óxido de ferro sintetizado, seguindo o procedimento descrito em Chitrakar et al. (2006) para a produção de <i>akaganeite</i> , com 1/3 de ferro e 2/3 de CES.
OFeCES.1	Mistura de óxido de ferro sintetizado, seguindo o procedimento descrito em Chitrakar et al. (2006) para a produção de <i>akaganeite</i> , com 1/2 de ferro e 1/2 de CES.
OFeCES.0.5	Mistura de óxido de ferro sintetizado, seguindo o procedimento descrito em Chitrakar et al. (2006) para a produção de <i>akaganeite</i> , com 2/3 de ferro e 1/3 de CES.

4.2.5. Isotérmicas de adsorção

Para a determinação da isotérmica de adsorção realizaram-se duas séries de ensaios em descontínuo:

- concentração inicial de P-PO₄: 10, 50, 200, 400, 600, 800 mg P-PO₄/L, mantendo a dose constante (10 g/L);
- dose de adsorvente: 10, 13, 17, 22 e 50 g/L, mantendo a concentração de fosfato inicial constante (600 mg P- PO₄/L).

Estes testes foram efetuados em duplicado num banho térmico a 25°C e a 100 rpm durante 6 h. O pH das soluções iniciais de fosfato foi ajustado com NaOH e HCl 1 M para um valor igual a 6.

4.2.6. Testes cinéticos de adsorção

A cinética de adsorção foi obtida para duas concentrações iniciais diferentes, 50 e 400 mg P-PO₄/L, usando uma razão L/S de 100 mL/g. Estes testes foram realizados em paralelo num banho térmico a 25°C e 100 rpm ao longo de 6 h. Analisou-se a quantidade adsorvida aos 15, 30, 45, 60, 90, 120, 240 e 360 min. Também se avaliou a influência do pH, 6 e 7 na cinética de adsorção para a concentração de 200 mg P-PO₄/L. Mas neste caso apenas se mediu a concentração de fosfato aos 30, 60, 120 e 360 min.

4.2.7. Testes de dessorção

Os testes de dessorção foram realizados para o adsorvente selecionado após contactar durante 6 h com uma solução de fosfato de 400 mg P-PO₄/L. Colocou-se 0,08 g do adsorvente saturado em contacto com 40 mL do eluente durante 24 h. Como solvente usou-se 0,1 M, 0,5 M e 1 M de NaOH e 1 M de HCl. Depois filtrou-se a solução e analisou-se o sobrenadante. A eficiência de dessorção (η_{des}) foi determinada a partir da Eq. (4.2).

$$\eta_{des} = \frac{C_{des}V}{q_e m} \times 100 \quad (4.2)$$

onde, C_{des} é a concentração de fosfato no final do teste de dessorção (mg/L), V é o volume de eluente utilizado (L), m é a massa de adsorvente saturado (g), e q_e corresponde à quantidade de fosfato adsorvida no final da saturação (mg/g).

4.2.8. Análise estatística

Com o intuito de determinar se as capacidades de adsorção dos diferentes adsorventes testados são estatisticamente diferentes ou semelhantes, isto é, com o objetivo de fazer uma análise de variância, fez-se um teste de *Tukey* considerando um intervalo de confiança de 95%. Para tal, recorreu-se ao *software* JMP PRO.

Os parâmetros dos diferentes modelos para a isotérmica de adsorção e a cinética foram estimados a partir de regressões não lineares realizadas no *software* SigmaPlot.

5. Resultados e Discussão

5.1. Seleção do adsorvente

Tendo o intuito de desenvolver um adsorvente com bom desempenho na remoção de fosfato em condições ligeiramente acídicas e/ou neutras, seguiu-se o fluxograma apresentado na Figura B.1 do Anexo B (confrontar Capítulo 4 secção 4.2.4). Primeiramente, averiguou-se uma forma de modificar quimicamente a ES e a CES desenvolvida anteriormente por Santos et al. (2019) no Centro de Investigação CIEPQPF da Universidade de Coimbra. Neste sentido, modificou-se ambos os materiais com cloreto de ferro e cloreto de magnésio, obtendo-se os materiais com a aparência indicada na Figura 5.1. Percebe-se que da ES para a CES ambas modificadas há um escurecimento da amostra.

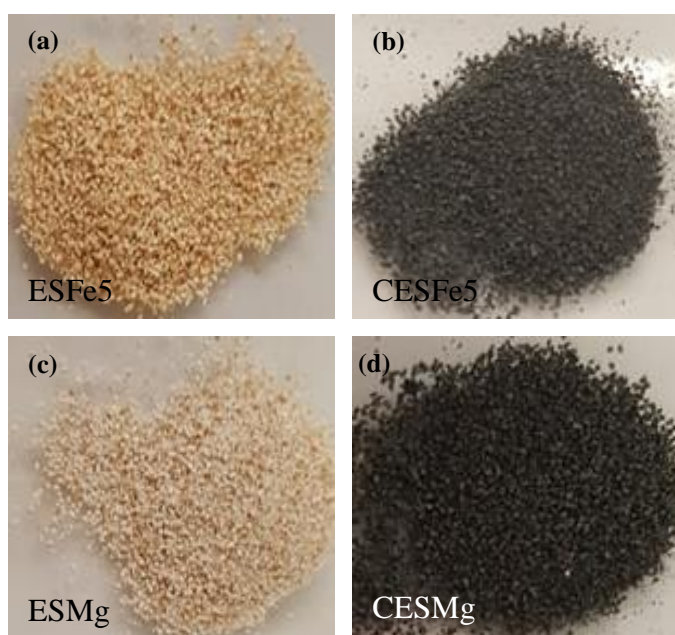


Figura 5.1 – Aparência da (a) ESMg, (b) CESMg, (c) ESFe5 e (d) CESFe5.

Na Figura 5.2(a)-(b) está indicada a capacidade de adsorção atingida no equilíbrio e a eficiência de remoção para os materiais ES ESMg, CESMg, ESFe5, CESFe5, CES, ESMg e CESMg, partindo de uma concentração inicial de 10 mg P-PO₄/L e pH inicial de 8.

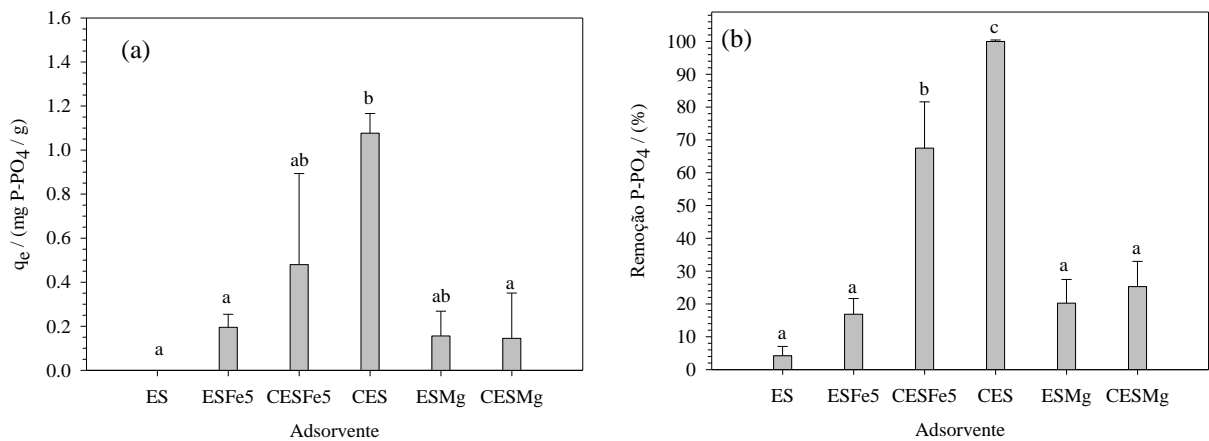


Figura 5.2 – (a) Capacidade de adsorção; (b) eficiência de remoção de fosfato para calcite modificada com Fe e Mg ($C_0 = 10 \text{ mg P-PO}_4/\text{L}$, Dose = 10 g/L, pH=8, t = 2 h).

Analisando a Figura 5.2(a) constata-se que a capacidade de adsorção é muito reduzida em todos os casos, ainda que se tenha de ter em consideração que se usou uma concentração inicial de fosfato 10 mg/L. A Figura 5.2(b) mostra que a percentagem máxima de remoção foi de 99,2 % para o CES, ou seja, a modificação com sais de Fe e Mg não foi positiva. Ainda assim, verifica-se que apesar de haver um pequeno aumento na capacidade de remoção de P pelos adsorventes ESFe5 e ESMg, eles são estatisticamente semelhantes a ES para um grau de confiança de 95%. Deste modo, a modificação não permitiu uma melhoria na eficiência do material contrariando a literatura (Mezenner e Bensmaili, 2009; Ahmad et al., 2018). Também a modificação do CES com Fe e Mg não conduziu a melhoria da capacidade, havendo uma redução da percentagem de adsorção do material. Segundo Ahmad et al. (2018) o CESMg deveria ter um melhor desempenho que ESMg, porém neste estudo obteve-se que a capacidade de adsorção de ES, ESFe5, CESFe5, ESMg e CESMg são estatisticamente semelhantes. A comparação da capacidade de adsorção da casca de ovo calcinada modificada com Fe é difícil devido à pouca informação disponível. Ainda assim, comparando com *biochar* modificado com Fe verifica-se que a capacidade de adsorção máxima varia entre 2 a 3 mg P-PO₄/g (Micháleková-Richveisová et al., 2017).

O adsorbente CES, nas condições de operação estabelecidas, revelou uma capacidade de adsorção de cerca de 1 mg P-PO₄/g, o que significa que as modificações não permitem obter um material competitivo relativamente ao CES e, como tal, procurou-se outras formas de modificação. Face aos resultados, a modificação da ES não vai ser continuada, pois esta não tem potencial para remoção de fósforo.

Uma vez que o ferro tem sido muito utilizado na remoção de P, não só através de precipitação, mas também através de adsorção em ambientes mais acídicos, este estudo focou-

se na modificação do CES com Fe. As Figura 5.3(a)-(b) mostram o efeito da modificação do CES com o aumento da concentração de Fe na capacidade de adsorção.

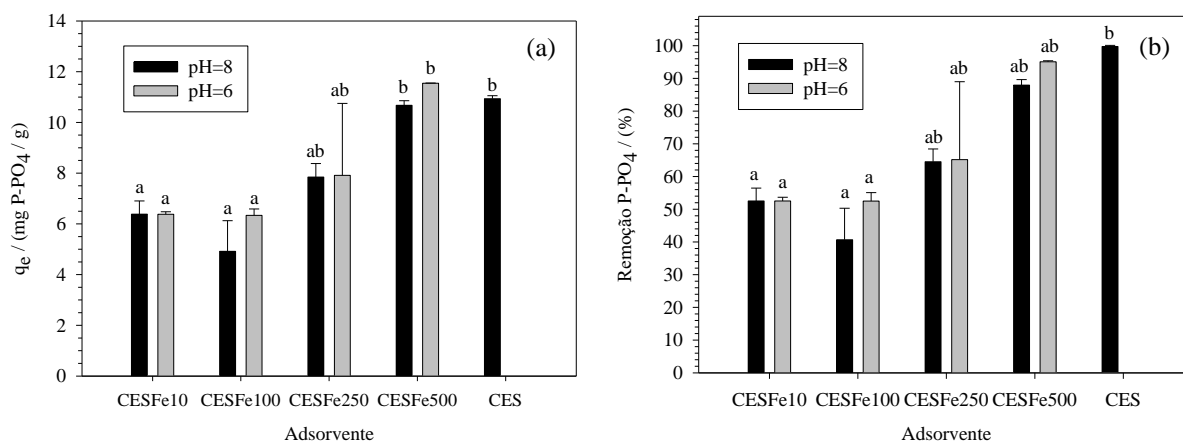


Figura 5.3 – (a) Capacidade de adsorção; (b) percentagem de remoção de fosfato para calcite modificada com diferentes concentrações de Fe a pH igual a 6 e 8 ($C_0 = 100$ mg P-PO₄/L, Dose = 10 g/L, $t = 6$ h).

A Figura 5.3(a) demonstra que há influência do teor de Fe e o desempenho do adsorvente, ainda que não haja diferenças muito significativas. Estatisticamente, considerando um grau de confiança de 95%, não há diferença entre o CESFe10, CESFe100 e o CESFe250, nem entre o CESFe250 e o CESFe500 e o CES. Mas o CESFe10 e o CESFe100 são estatisticamente diferentes de CESFe500. Portanto, pode afirmar-se que quando a concentração de Fe durante a impregnação sobe de 10 para 500 mg/L a capacidade de adsorção aumenta de 6,4 para 11,1 mg P-PO₄/g, ou seja, aumenta para quase o dobro. De facto, a impregnação com Fe pode diminuir a área de superfície específica, mas pode também aumentar a concentração de sítios ativos para a adsorção com espécies aniónicas (Micháleková-Richveisová et al., 2017). Xu e Gao (2018) também averiguaram o efeito da concentração de cloreto de ferro na remoção de fósforo e, constataram que até uma 1 g Fe/L a percentagem de remoção aumentou. No entanto, quando se tentou modificar a CES com 1 g Fe/L verificou-se uma elevada perda de massa do adsorvente, e por isso esta concentração foi excluída, estudando-se no máximo 500 mg Fe/L. Analisando os resultados obtidos por Xu e Gao (2018) verifica-se que casca de ovo modificada com 500 mg Fe/L obteve uma capacidade de adsorção de aproximadamente 12 mg P-PO₄/g para uma concentração inicial de fosfato de 153 mg/L. Este valor é próximo do obtido experimentalmente neste estudo, ainda que se esteja a trabalhar com casca de ovo calcinada. Por último, também se constata na Figura 5.3(a)-(b) que não há diferenças significativas entre o pH da solução inicial ser 8 e 6. Por exemplo, o CESFe250 removeu aproximadamente 65% para ambos os pH.

Para além disso, após contacto verificou-se que o pH do sobrenadante rondava os 8-9 e os 8, quando o pH inicial era 8 e 6, respetivamente.

O CES a pH igual a 8 adsorveu 10,9 mg P-PO₄/g, sendo esta quantidade aproximadamente igual à capacidade do CESFe500. Assim, a modificação química não trouxe nenhuma vantagem competitiva neste caso. Na Figura 5.4 estão representadas as amostras de adsorventes testados e percebe-se que de CESFe10 para CESFe100 há um escurecimento do material que se deverá ao teor de Fe.

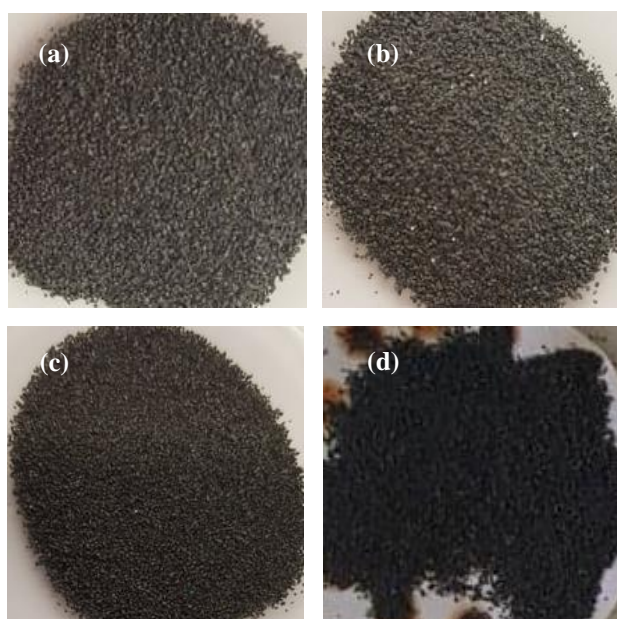


Figura 5.4 – Aparência de (a) CESFe10;(b) CESFe100; (c) CESFe250;(d) CESFe500.

Face a estes resultados, procurou-se um adsorvente de baixo custo, mas com um teor de ferro superior, tendo sido identificada a *red mud* (RM). Na Figura 5.5(a)-(b) está representado o desempenho da RM disponibilizada por uma indústria de alumínio da Grécia, bem como de RM modificada (sinterizada a 1100 °C – SRM; calcinada a 550 °C – CRM; ativada com ácido – ARM).

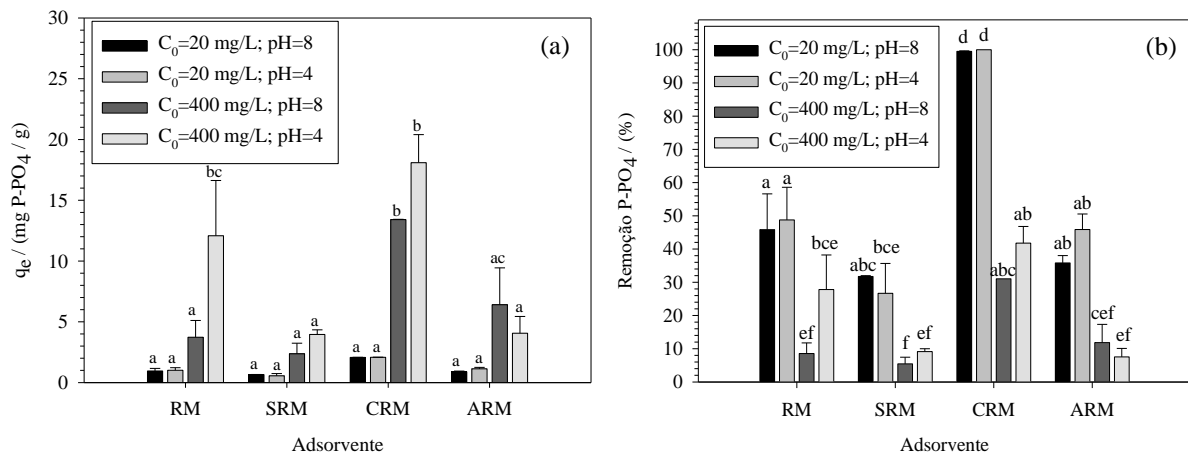


Figura 5.5 – (a) Capacidade de adsorção; (b) percentagem de remoção de fosfato da RM e de RM modificada (Dose = 10 g/L, t = 6 h).

Pela análise da Figura 5.5(a) pode verificar-se que a RM sem qualquer tratamento, a SRM e ARM têm uma capacidade de adsorção relativamente reduzida. Na literatura encontra-se uma larga variedade de resultados para a remoção de fósforo dependendo da composição e origem da RM. No entanto, há diversos estudos em que a RM apresenta um bom potencial para a remoção de fósforo. Por exemplo, Tangde et al. (2017) reportou que a capacidade de adsorção máxima obtida a partir da variação da concentração inicial de fosfato entre 50 a 500 mg/L é de 56 mg/g, valor muito superior à capacidade de adsorção em equilíbrio obtida neste trabalho. Esta diferença poder-se-á dever à diferença significativa na área de superfície, a RM utilizada tem uma área de 0,6 m²/g e a RM usada por Tangde et al. (2017) tem uma área de 20,89 m²/g, ou seja, a segunda é 35 vezes superior que a primeira.

Através da Figura 5.5(a)-(b) é possível observar que a ativação do resíduo com ácido não apresentou melhoria relativamente à RM. Contrariamente, Tangde et al. (2017) e Changjun et al. (2006) constataram que a capacidade de adsorção aumentava após ativação ácida e verificaram também, que a área de superfície após a ativação era aproximadamente 1,5 vezes superior. No entanto, a ação do ácido pode solubilizar uma boa parte do cálcio, do ferro e do alumínio que constituem a RM e afetar o seu desempenho, razão que poderá justificar o resultado obtido.

Por último, pode verificar-se que não houve melhoria na eficiência de remoção de fósforo quando a RM foi sinterizada a 1100°C (SRM). Contudo, após calcinação a 500 °C há um aumento na eficiência. Para a concentração inicial de 400 mg/L e pH 8 a SRM e a CRM removeram 9,17% e 41,8% de fosfato, respetivamente. De facto, durante a calcinação pode haver a formação de fases que favorecem a adsorção de fósforo. Também a remoção da água dos poros do material causa um aumento da porosidade favorecendo a adsorção. No entanto,

quando as temperaturas são muito elevadas pode ocorrer a decomposição de grupos hidroxilos e o *shrinkage* do material. Contudo, para conhecer efetivamente as razões dos resultados obtidos, é preciso caracterizar em trabalhos futuros a morfologia e a mineralogia dos diversos materiais (RM, SRM, CRM e ARM).

Como os resultados até então alcançados não aparentaram ter o potencial desejado, procurou sintetizar-se um óxido de ferro seguindo um procedimento simples, tendo-se combinado o material com diferentes quantidades de casca de ovo – Figura 5.6(a)-(b).

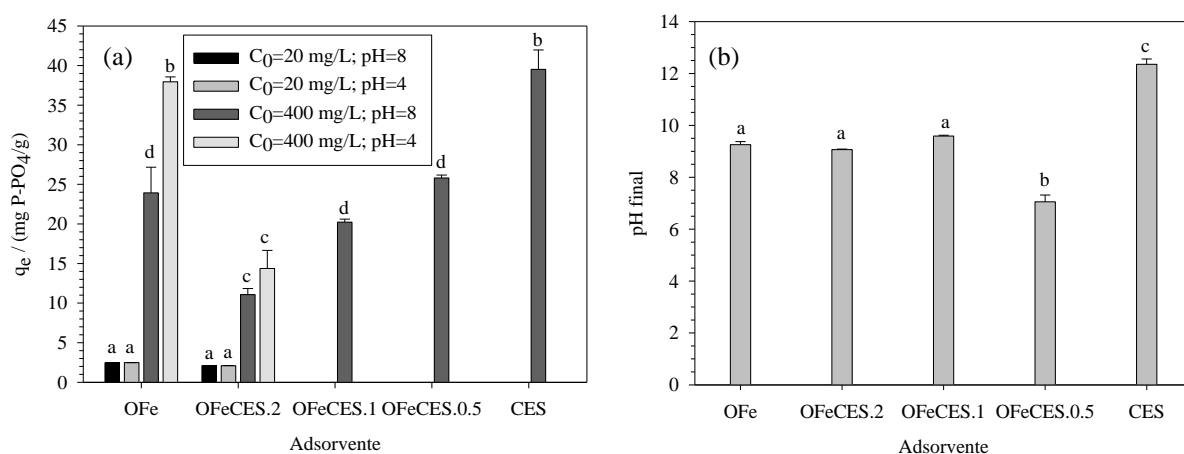


Figura 5.6 - Capacidade de adsorção de fosfato para óxidos de ferro (Dose = 10 g/L, t = 6 h) – (a), e pH do sobrenadante após contacto com o adsorvente (pH inicial = 8, t = 6 h) – (b).

Pela Figura 5.6(a) constata-se que o óxido de ferro sintetizado apresenta potencial como adsorvente. Este consegue uma capacidade de adsorção em equilíbrio de 23,9 mg/g ($C_0=400$ mg/L e pH=8), e a pH mais ácidos a capacidade de adsorção é superior (37,9 mg/g), cumprindo com dois dos principais objetivos deste trabalho. Ainda assim, para pH igual a 8, o CES continua a ser o melhor adsorvente uma vez que atinge uma capacidade de adsorção superior (39,5mg/g). É importante realçar que não se testou o CES a pH 4 uma vez que este nível de acidez se dissolve (Santos et al., 2019). Assim, o estudo da influência da quantidade de casca de ovo calcinada adicionada durante a síntese do adsorvente OFe foi realizado a pH 8.

Analisando a influência da quantidade de CES na capacidade de adsorção, constatou-se que apenas há uma diferença significativa quando se aumenta a quantidade para o dobro. Sendo, OFe, OFeCES.1 e OFeCES.0.5 estatisticamente semelhantes relativamente à capacidade de adsorção. No entanto, a variação do pH da solução também é um fator importante, uma vez que se pretende que o adsorvente não altere o pH da neutralidade, pois tenciona-se aplicá-lo no tratamento de efluentes e estes têm limites para descarga (6,0 a 9,0). Assim sendo, analisando a Figura 5.6(b) constata-se que a CES ultrapassa o limite máximo de pH e o OFe, o OFeCES.2

e OFeCES.1 elevam o valor de pH para próximo de 9, como tal, foram excluídos. Posto isto, e procurando um material com bom desempenho, que não altere o pH para fora dos limites de descarga, que não se dissolva, que seja de fácil preparação e inovador optou-se por estudar o OFeCES.0.5.

Na Figura 5.7 estão apresentados os materiais sintetizados.

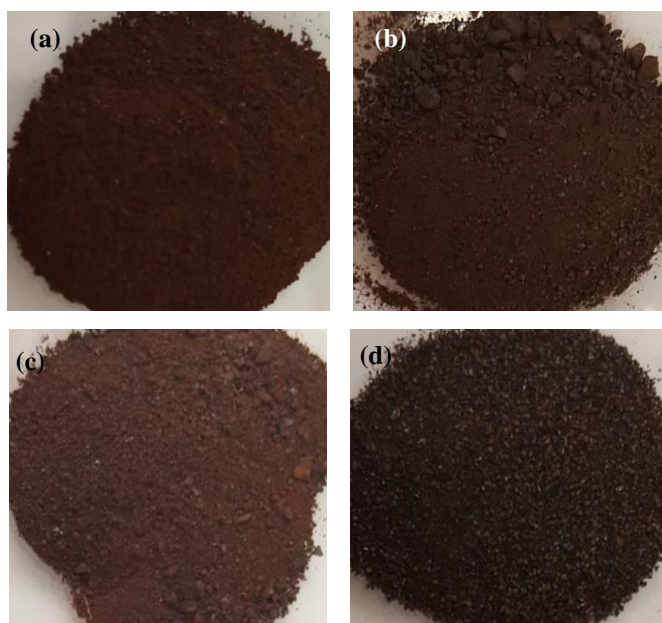


Figura 5.7 - Aparência de (a) OFe; (b) OFeCES.2; (c) OFeCES.1; (d) OFeCES.0.5.

5.2. Caracterização do adsorvente

Na Tabela 5.1 estão resumidas as algumas propriedades determinadas do adsorvente selecionado, OFeCES.0.5. Tratando-se de maioritariamente um óxido de ferro o valor de pH reportado é corroborado por o valor reportado na literatura por Deliyanni et al. (2007). Constatase que este material tem uma área de superfície específica elevada, como é característico dos óxidos de ferro. O mineral *akaganeite* sintetizada por Genz et al. (2004) e por Deliyanni et al. (2007) apresentam uma área, respetivamente, de 280 e 330 m²/g, ou seja, próxima da área de superfície do OFeCES.0.5.

Tabela 5.1 – Propriedades físicas do OFeCES.0.5.

Material	d _p (mm)	pH	pH _{ZPC}	S _{BET} (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	d _{poro} (Å)
OFeCES.0.5	0,420-0,149 (89%) <0,149 (11%)	6,9	7,0	270	0,151	27

d_p – diâmetro das partículas; S_{BET} – área da superfície específica; d_{poro} – diâmetro dos poros

Na Figura 5.8 está representada a variação do potencial zeta do material em função do pH. A curva de distribuição de carga superficial está relacionada com o tipo e a quantidade de grupos funcionais de superfície. O ponto de carga zero corresponde ao pH em que o potencial zeta é 0 mV. Assim, o ponto isoelétrico do OFeCES.0.5 foi atingido para pH 7. Na literatura o pH_{zpc} varia entre 7,5 e 8 para materiais do mesmo género (Genz et al., 2004; Ajmal et al., 2018; Hildrandt et al., 2019), por isso, pode validar-se o resultado obtido. A ligeira diferença pode dever-se às diferenças na composição dos materiais e ao método de determinação. Importa ainda salientar que, sempre que o pH for superior a 7, a superfície do adsorvente possui carga negativa, e quando for inferior, a superfície tem carga positiva. Assim sendo, a adsorção de fosfato (anião) deverá ser favorecida em soluções mais ácidas, como se poderá confirmar mais adiante.

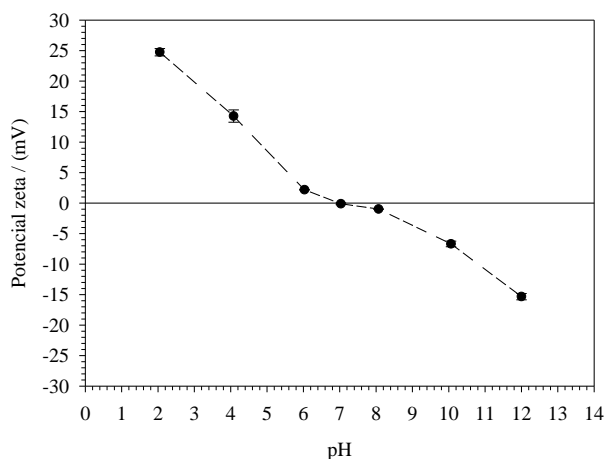


Figura 5.8 – Potencial zeta do OFeCES.0.5 em função do pH.

Com o intuito de determinar as propriedades texturais de OFeCES.0.5 obteve-se a isotérmica de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K – Figura 5.9(a). De acordo com a classificação IUPAC, a isotérmica de N_2 não se enquadra em nenhum tipo sendo a mais semelhante a isotérmica do Tipo I(b), a qual corresponde a sólidos com uma distribuição de tamanhos de poros entre microporos e mesoporos estreitos ($< \sim 25 \text{ \AA}$) (Thommes et al., 2015). Na Figura 5.9(b) pode verificar-se que há maioritariamente mesoporos ainda que estejam no limite mínimo, muito próximos dos 20 \AA , podendo ser considerados de mesoporos estreitos. O volume de poros obtido é concordante com os resultados presentes na literatura (ver Tabela 3.6 do Capítulo 3).

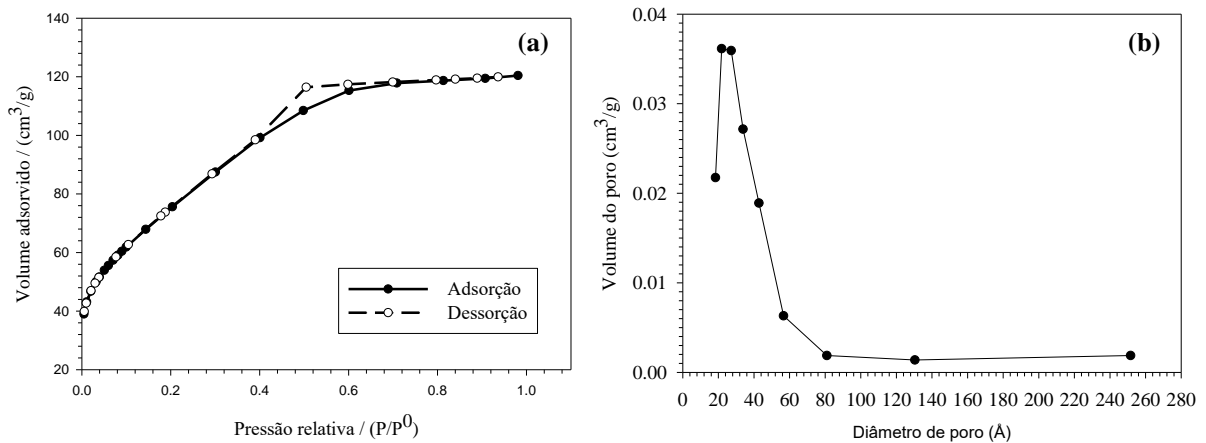


Figura 5.9 – (a) Isotérmica de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K para OFeCES.0.5. (b) Distribuição dos poros.

As fases cristalinas do material foram identificadas através da difração de raio-X (XRD) apresentado na Figura 5.10.

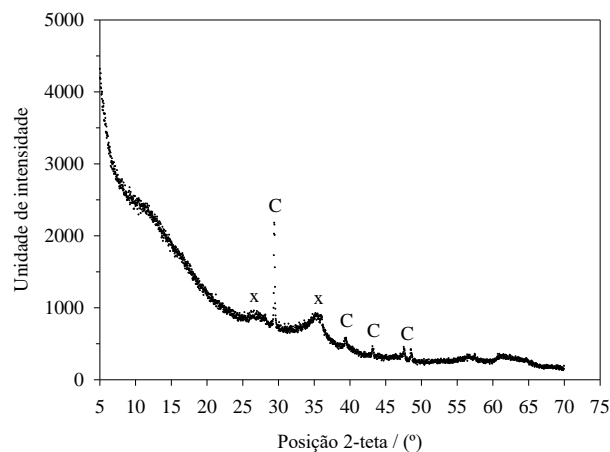


Figura 5.10 – Análise XRD para OFeCES.0.5, em que (C) corresponde a calcite e (X) a um mineral de ferro.

Na Figura 5.10 constata-se que entre os ângulos 5° e os 22° há uma bossa enorme, o que significa que uma boa parte do material é amorfo. Esta propriedade pode ser associada por vezes a um bom adsorvente, pois óxidos de ferro amorfos ou menos cristalinos, por norma, têm áreas de superfície maiores e conseqüente têm capacidades de adsorção superiores (Suresh Kumar, 2018). Ainda assim, no espectro de XRD consegue-se distinguir a calcite ($CaCO_3$) apresentando os seus picos característicos de maior intensidade nos ângulos 2θ de $29,4^\circ$ e $39,4^\circ$, como era de esperar pois a casca de ovo calcinada tem como principal constituinte o $CaCO_3$ (Mohadi et al., 2016; Panagiotou et al., 2018; Santos et al., 2019). Também é possível observar que no ângulo 2θ de $35,2^\circ$ há um pico que pode corresponder a diferentes fases cristalinas. Por exemplo, o óxido de ferro de cálcio ($CaFeO_2$) tem um pico característico de maior intensidade no ângulo 2θ de 34° (Ceretti et al., 2012; Gupta et al., 2015) podendo, portanto, esta ser uma das fases

crystalinas presente no material. No entanto, também a *magnetite* tem um pico de maior intensidade no ângulo $35,7^\circ$ (Ajmal et al., 2018), o qual ainda é coincidente com o pico observado no XRD da Figura 5.10. Assim, também a *magnetite* poderia ser uma das fases cristalinas presentes no adsorvente. Contudo, como se pretendia sintetizar *akaganeite* (β -FeOOH) contrapôs-se o difractograma desta fase cristalina e verificou-se que os picos mais intensos característicos da *akaganeite* não estão assinalados ($11,9^\circ$ e $16,8^\circ$). Este facto pode dever-se à bossa presente entre os 10° e 22° que pode estar a impedir a visualização destes picos. Adicionalmente, este mineral apresenta também dois picos nos ângulos 2θ em $26,7^\circ$ e $35,0^\circ$ (Trang et al., 2018). Caso a saliência verificada no ângulo $26,2^\circ$ não seja devido a ruído, mas sim a um pico, então isto pode revelar a presença de *akaganeite* e não de *magnetite*, pois este último não tem pico aos 27° . Para além disso o material apresenta uma cor castanha avermelhada e é pouco magnético, propriedades que contrariam a presença de *magnetite*. Este resultado está em conformidade com o reportado por Chitrakar et al. (2006), como era de esperar uma vez que se seguiu o procedimento por eles descrito para a síntese do OFeCES.0.5. O mineral por eles sintetizado apresenta baixa cristalinidade e os picos de maior intensidade são relativos aos ângulos 2θ de $26,0^\circ$ e $34,5^\circ$.

Em suma, o OFeCES.0.5 é um material bastante amorfo, mas constituído por calcite e provavelmente *akaganeite*. Sugere-se realizar ainda estudos mais profundos para identificação inequívoca das fases presentes, designadamente recorrendo a SEM, TEM, FTIR e/ou XPS. Dado que o material está selecionado e caracterizado, a partir deste ponto do trabalho, para simplificar, sempre que se falar em OFe refere-se ao OFeCES.0.5.

5.3. Estudos em descontínuo

5.3.1 Influência do pH

Realizada a seleção e caracterização do adsorvente, prosseguiu-se com o estudo da influência do pH inicial da solução de fosfato, de modo a estabelecer quais as condições ótimas de operação para posteriormente determinar a isotérmica e a cinética de adsorção.

Na Figura 5.11 está representado a influência do pH inicial da solução de fosfato na capacidade de adsorção, para três concentrações diferentes. Neste estudo testou-se entre o pH 4 e 10, pois é a gama de maior interesse para efluentes reais.

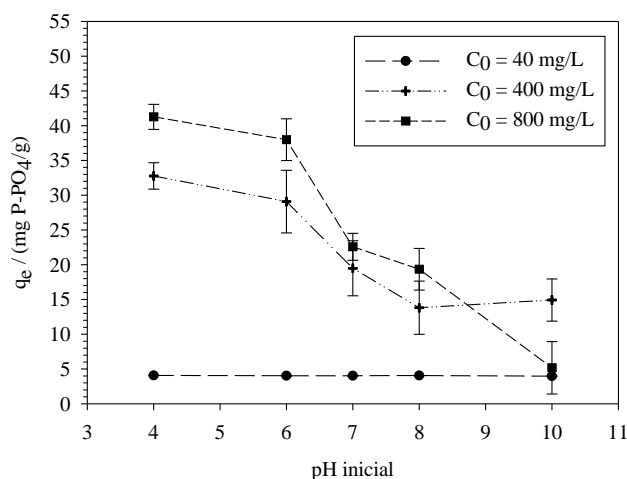


Figura 5.11 – Influência do pH inicial na capacidade de adsorção do OFe (Dose = 10 mg/L, t = 6 h).

Pela Figura 5.11 pode verificar-se que para concentrações de fosfato baixas, o pH da solução não tem influência, pois nesta gama de concentrações o efeito das forças electrostáticas não é significativo, havendo um número de sítios ativos suficientes que permitem uma remoção de 100% de fosfato. No entanto, para concentrações mais elevadas nota-se um decréscimo acentuado na capacidade de adsorção à medida que o pH inicial da solução aumenta. Tendo em conta que o pH_{zpc} do OFe é 7, então é de esperar que a partir deste valor a capacidade de adsorção seja menor. Pois, quando o pH é superior a 7 a superfície do material tem carga negativa criando forças de repulsão fortes entre os iões de fosfato e a superfície do adsorvente. Desta forma, a adsorção de fosfato é desfavorecida. Esta variação também pode ser influenciada pela espécie de fosfato predominante nos diferentes pH, ou seja, devida a forças electrostáticas (Ajmal et al., 2018). Por exemplo, a diferença da capacidade de adsorção para as concentrações superiores entre o pH 4 e 6 é de, aproximadamente 3,5 mg/g, um pequeno desvio, que pode ser atribuído às forças electrostáticas. Estes resultados são concordantes com os estudos desenvolvidos para vários óxidos de ferro (Sousa et al., 2012; Ajmal et al., 2018; Hilbrandt et al., 2019).

Para a seleção do pH ótimo de operação, também é importante considerar a solubilidade do adsorvente e o pH que o sobrenadante fica após o contacto com o sólido. Na Figura 5.12 estão representados os sólidos dissolvidos totais (TDS) e o pH do sobrenadante após atingir o equilíbrio em função do pH inicial da solução de fosfato.

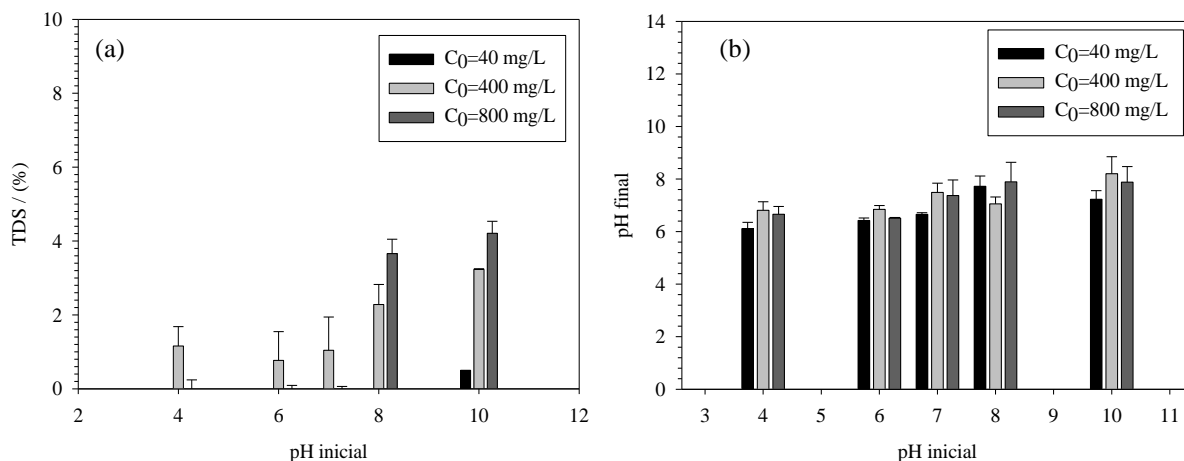


Figura 5.12 – Influência do pH inicial nos: (a) sólidos dissolvidos totais e (b) no pH final do sobrenadante para as 3 diferentes concentrações (Dose=10g/L, t = 6 h).

Pela Figura 5.12(a) pode concluir-se que o OFe dissolve no máximo 4%, como é uma quantidade muito reduzida pode considerar-se que o sólido não se dissolve nas condições testadas. As pequenas variações observadas podem ser devidas a erros experimentais, devido à quantidade diminuta de massa com que se está a trabalhar. Isto significa que o material é bastante estável para pH entre 4 a 10, cumprindo com um dos requisitos para ser um bom adsorvente. A baixa solubilidade dos óxidos de ferro é destacada na literatura (Schwertmann e Cornell, 2000), contudo como o adsorvente também contém ES, esta medição é necessária.

Analisando a Figura 5.12(b) depreende-se que independentemente do pH inicial da solução de fosfato, o pH do sobrenadante após as 6 h de contacto com o OFe tende para a neutralidade. Tornando este material vantajoso, pois pretende-se que o sobrenadante esteja dentro dos valores limite para descarga.

Posto isto, pode concluir-se que o fator determinante para a seleção do pH ótimo é a capacidade de adsorção. Uma vez que, se pretende trabalhar em gamas ácidas, mas ainda dentro do pH para descarga dos efluentes e como a capacidade de adsorção do OFe é superior para pH mais baixos então decidiu-se que se iria operar a pH inicial igual a 6.

5.3.2. Influência da concentração inicial e da dose

Durante os processos de adsorção a concentração inicial do adsorvato e a dose do adsorvente são fatores determinantes na capacidade de remoção. Por este motivo estudou-se a influência destes dois fatores, Figura 5.13(a)-(b).

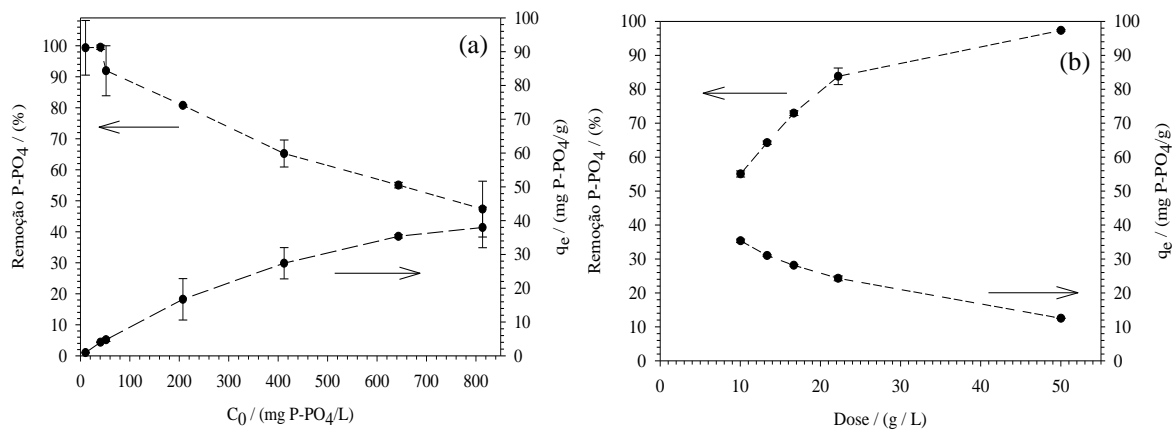


Figura 5.13 – Remoção e quantidade adsorvida de fosfato em função da (a) concentração inicial de fosfato para uma dose de 10 g/L, (b) dose de adsorvente para uma concentração inicial de 600 mg P-PO₄/L e pH inicial 6.

Pela análise da Figura 5.13(a) verifica-se que a capacidade de remoção se mantém constante até aos 50 mg P-PO₄/L, conseguindo remover 100% do fosfato. A partir dessa concentração a eficiência de remoção diminui à medida que a concentração inicial de fosfato aumenta. Da concentração inicial de 50 mg P-PO₄/L a 800 mg P-PO₄/L houve um decréscimo de 100% para 47,3%. Isto acontece porque a adsorção ocorre em sítios ativos do adsorvente e à medida que a concentração do adsorvato aumenta os sítios ativos tornam-se insuficientes. Para além disso, à medida que o adsorvente vai ficando saturado intensificam-se as forças repulsivas. Por outro lado, a quantidade adsorvida aumenta com o aumento da concentração inicial de fosfato, como se comprova pela Eq. (2.2).

A Figura 5.13(b) mostra que a eficiência de remoção aumenta com o aumento da dose de OFe. Quando a dose sobe de 10 g/L para 50 g/L a percentagem da quantidade de fosfato removido aumenta de 55,0% para 97,3%. De facto, uma maior concentração de sítios ativos devida à maior quantidade de adsorvente, promove uma maior remoção (Ajmal et al., 2018). Contrariamente, a quantidade adsorvida diminui com o aumento da dose, pois esta varia inversamente à quantidade adsorvida – Eq. (2.2).

Estes resultados são difíceis de confrontar com a literatura, pois há muitas variantes nas condições de operação que influenciam os mesmos, no entanto, a literatura relativa aos mais variados adsorventes corrobora as tendências verificadas (Mezenner e Bensmaili et al., 2009; Ahmad et al., 2012; Ye et al., 2016; Tangde et al., 2017; Ajmal et al., 2018).

5.3.3. Isotérmica de adsorção

Com o intuito de avaliar a afinidade entre o fosfato e o OFe determinou-se a isotérmica de adsorção seguindo o procedimento descrito no Capítulo 4. Para a sua determinação agrupou-se um conjunto de dados experimentais obtidos a partir de testes de adsorção nos quais se variou a dose e a concentração inicial do adsorvato. Se o método estiver bem desenvolvido os resultados derivados das duas técnicas devem conduzir às mesmas conclusões (Bonilla-Petriciolet et al., 2017). Na Figura 5.14 está representada a isotérmica de adsorção para o OFe e os ajustes dos modelos das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich. A partir de regressões não lineares aos dados experimentais obtiveram-se os parâmetros para os três modelos – Tabela 5.2.

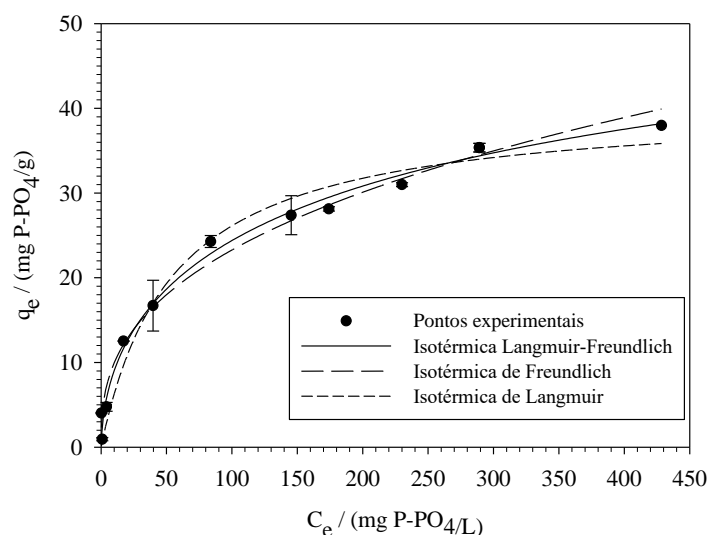


Figura 5.14 – Isotérmica de adsorção do OFe a 25°C e ajuste dos modelos de previsão.

Tabela 5.2 – Parâmetros das isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para OFe.

Isotérmica	Parâmetros do modelo			R ²	RMSE
Langmuir	q _m (mg P-PO ₄ /g)		K _L (L/mg)	0,975	2,22
	40,4		0,0183		
Freundlich	k _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)		n _F	0,984	1,77
	4,22		0,371		
Langmuir- Freundlich	q _{LF} (mg P-PO ₄ /g)		K _{LF} (L/mg)	0,989	1,51
	69,5		0,0033		

O modelo de Langmuir-Freundlich é o que melhor descreve a isotérmica de adsorção de fosfato, uma vez que apresenta um coeficiente de determinação (R²) superior e um erro quadrático médio (RMSE) inferior (Tabela 5.2). Depreende-se, a partir da análise da Figura 5.14 e da Tabela 5.2 que a capacidade de adsorção máxima para o modelo de Langmuir-

Freundlich, 69,5 mg/g é muito superior à capacidade de adsorção registada experimentalmente, 38,0 mg/g. No entanto, é necessário considerar que a isotérmica ainda não atingiu o seu máximo e, como tal, ter-se-ia de estender a gama de concentrações ou dose testadas. Ainda assim, como nos efluentes não se registam concentrações de fosfato tão elevadas não se prolongou a isotérmica.

A isotérmica de Freundlich também apresenta um bom ajuste, e verifica-se que o parâmetro n_F é inferior a 1, o que é um indicativo de uma isotérmica do tipo favorável.

Apesar do modelo de Langmuir apresentar um R^2 inferior e um RMSE superior, também pode descrever a isotérmica e, neste caso, a q_{max} aproxima-se da quantidade máxima adsorvida experimentalmente, tornando-se um ajuste mais realista.

Para efeitos comparativos, as capacidades de adsorção máximas de fosfato para outros materiais da literatura e para o desenvolvido neste estudo estão apresentadas na Tabela 5.3. Nesta verifica-se que quanto maior a área de superfície, maior é a capacidade de adsorção máxima, à exceção do CES. Constata-se também que Genz et al. (2004) e Chitrakar et al. (2006) reportam um q_{max} próximo ao obtido neste trabalho para um mineral semelhante à *Akaganeite*.

Tabela 5.3 – Comparação do desempenho de diferentes materiais para a adsorção de fosfato.

Ref.	Adsorvente	$S_{BET} / (m^2/g)$	$q_{max} / (mg P-PO_4/g)$
Zeng et al., 2004	Óxidos de ferro (<i>tailings</i>)	47,9	24,5
Genz et al., 2004	<i>Akaganeite</i>	280	71,4
Chitrakar et al., 2006	<i>Akaganeite</i>	-	85,9
	<i>Goethite</i>	-	73,6
Deliyanni et al., 2007	<i>Akaganeite</i>	330	183
Santos et al., 2019	CES	2	39
Este trabalho	OFe	270	69,5

5.3.4. Cinética de adsorção

A determinação da cinética de adsorção permite inferir o tempo que o processo demora a atingir o equilíbrio. Na determinação da cinética de adsorção fez-se um ensaio preliminar com menos pontos experimentais para avaliar a influência do pH – Figura 5.15(a). Depois testou-se o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão Weber-Morris para as cinéticas de adsorção de duas concentrações de adsorvato diferentes – Figura 5.15(b)-(c). Os parâmetros resultantes dos ajustes dos três modelos estão resumidos na Tabela 5.4.

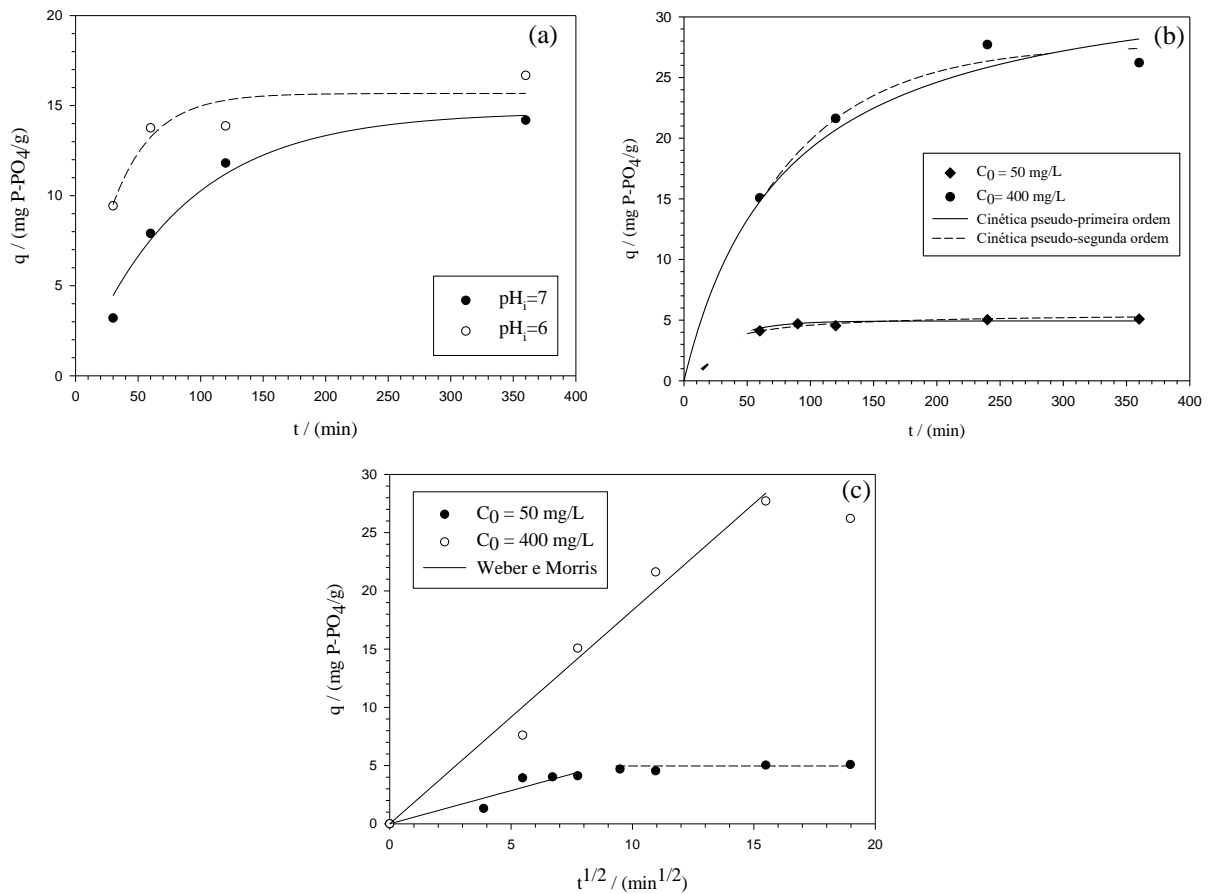


Figura 5.15 – Cinética de adsorção para (a) pH inicial 6 e 7 estabelecendo $C_0=200$ mg P- PO_4/L e dose de 10 g/L, (b) concentrações iniciais de adsorvato diferentes considerando pH 6 e uma dose de 10 g/L, (c) o modelo Weber e Morris.

Tabela 5.4 – Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção.

<i>Modelo cinético de pseudo-primeira ordem</i>					
C_0 (mg/g)	k_1 (1/min)	q_e (mg/g)	R^2	RMSE	
50	0,0353	4,93	0,951	0,418	
400	0,0126	27,7	0,992	1,08	
<i>Modelo cinético de pseudo-segunda ordem</i>					
C_0 (mg/g)	k_2 (mg/g min)	q_e (mg/g)	h_0 (mg/g min)	R^2	RMSE
50	0,0082	5,58	0,255	0,936	0,479
400	0,0004	34,4	0,473	0,981	1,70
<i>Modelo de Weber-Morris</i>					
C_0 (mg/g)	k_t (mg s ^{-0,5} g ⁻¹)	I (mg/g)	R^2	RMSE	
50	0,571	0	0,890	2,21	
400	2,07	0	0,966	4,36	

Na Figura 5.13(a) evidencia-se, mais uma vez, que a capacidade de adsorção para pH mais ácidos é superior do que para pH mais elevados, mas não sendo evidentes diferenças nos tempos requeridos para atingir o equilíbrio.

Analisando a Figura 5.13(b) verifica-se que a adsorção para concentrações elevadas é lenta sendo necessário pelo menos 4 h para atingir o equilíbrio. Desta forma, confirma-se que o tempo usado nos ensaios de adsorção em descontínuo (6 h) garantiu condições de equilíbrio. Porém, quando a concentração inicial de fosfato é menor, o equilíbrio é atingido mais rapidamente. Por exemplo, para C_0 igual a 50 mg P-PO₄/L, após 45 min a capacidade de adsorção máxima nestas condições foi atingida. Inicialmente a taxa de adsorção é promovida pela diferença de concentração do adsorvato na interface líquido/sólido, depois, à medida que o adsorvato se liga aos sítios ativos a resistência à transferência de massa aumenta. Por isso, quando a concentração de fosfato é mais elevada a taxa de adsorção torna-se mais lenta.

O modelo de pseudo-primeira ordem é o modelo que melhor descreve os resultados experimentais, pois apresenta o R^2 mais elevado e o RMSE mais baixo. Constata-se que, a partir da Tabela 5.4, k_1 diminui com o aumento da concentração, o que era de esperar visto que para atingir o equilíbrio de adsorção de soluções mais concentradas é necessário mais tempo. Por outro lado, o modelo de pseudo-segunda ordem também pode ajustar a cinética, e verifica-se que a velocidade de adsorção inicial, h_0 , aumenta com a concentração, pois a *driving-force* aumenta.

A partir da Tabela 5.4 depreende-se que o modelo de difusão Weber-Morris não se ajusta à cinética de adsorção determinada, pois o R^2 é baixo e o RMSE é elevado. No entanto, pode concluir-se que, como $I=0$ mg/g, então a espessura da camada laminar é nula, revelando que a adsorção se deve exclusivamente à difusão intraparticular.

Importa salientar que os valores de equilíbrio atingidos no final dos períodos cinéticos são concordantes com os resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio. De facto, comparando a capacidade de equilíbrio presente na Tabela 5.4, prevista com uma cinética de pseudo-primeira ordem (4,93 e 27,7 mg/g para C_0 de 50 e 400 mg/L, respetivamente) com os dados de equilíbrio (4,76 e 27,4 mg/g para C_0 de 50 e 400 mg/L, respetivamente) o erro relativo é inferior a 3,6%.

5.3.5. Ensaios de dessorção

Tratando-se com um adsorvente sintetizado e não tendo em vista outra aplicação do OFe saturado, é importante avaliar a possibilidade de regeneração do mesmo de modo a tornar o processo mais económico. Assim sendo, foram testados solventes de diferentes forças alcalinas

para induzir a dessorção do P-PO₄. A Figura 5.16 mostra os resultados para soluções de NaOH com concentração 0,1 a 1 M. Selecionou-se um eluente básico, pois a análise da influência do pH na eficiência de adsorção revelou que em ambientes alcalinos a adsorção não é favorecida. Todavia, ainda se testou ácido clorídrico 1 M, mas houve dissolução muito significativa do sólido.

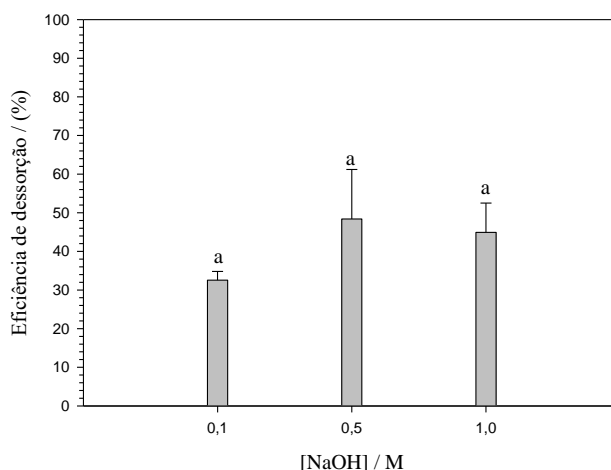


Figura 5.16 – Influência da concentração de NaOH na eficiência de dessorção de P-PO₄ a partir de OFe saturado com uma solução de fosfato de concentração inicial de 400 mg/L (Dose=2 g/L).

Pela observação da Figura 5.16 pode constatar-se que, apesar de estatisticamente iguais, há um ligeiro aumento na eficiência de remoção do fosfato quando a concentração de NaOH aumenta de 0,1 para 0,5M, conseguindo-se remover quase 50% do adsorvato. De 0,5 para 1 M de NaOH não se nota diferenças significativas na regeneração. Este fenómeno de dessorção pode ser explicado em termos de adsorção competitiva entre os aniões OH⁻ e PO₄³⁻ na superfície do OFe (Ajmal et al., 2018). Neste caso, verificou-se também que o material não se dissolveu para nenhuma das concentrações do solvente usado. Em suma, conclui-se que é possível regenerar o adsorvente, ainda que devam ser realizados estudos mais aprofundados para determinar as condições ótimas de regeneração.

5.4. Ensaio de adsorção em descontínuo com efluente real

Como se tem como objetivo aplicar este adsorvente no tratamento de efluentes reais, é importante testá-lo nestas condições, pois em matrizes mais complexas há aniões adicionais, moléculas orgânicas e outros contaminantes que podem afetar a adsorção do fosfato. Procurou estudar-se a sua eficiência em amostras de efluentes recolhidas nos pontos apontados pela

literatura como aquelas com potencial para apresentarem maiores concentrações de fosfatos (Ver Figura 2.3 do Capítulo 2). Deste modo, a partir de amostras recolhidas após o leito de percolação (2), após o digestor anaeróbio (3) e após a centrifuga (4) da ETAR do Choupal realizaram os testes em descontínuo, como descrito no Capítulo 4. Na Tabela 5.5 estão apresentados os resultados da caracterização do efluente nos três pontos da ETAR do Choupal e da eficiência de adsorção do P-PO₄.

Tabela 5.5 – Caracterização do efluente em 3 pontos distintos da ETAR do Choupal eficiência de remoção de fosfato a partir do OFe.

Amostras de Efluente*	CQO (mg O ₂ /L)	Cloretos (mg/L)	P-PO ₄ (mg/L)	P-Total (mg /L)	pH	Remoção P-PO ₄ (%)
(2)	105,4	655,9	1,01	6,97	6,14	100
(3)	140,6	496,3	0,389	4,84	6,28	100
(4)	279,5	549,5	0,327	30,7	7,61	100

* - os pontos (2), (3) e (4) são os indicados na Figura 2.3, do Capítulo 2.

Analisando a Tabela 5.5 constata-se que a concentração quer de P-PO₄ como de P-total é baixa (confrontar Tabela 2.1). Deste modo, seria importante fazer mais recolhas de efluente e verificar se estas amostras agora analisadas são representativas da ETAR em análise. Dada esta baixa concentração de P-PO₄ constatou-se que o OFe removeu a totalidade dos fosfatos, indicando que a matriz não teve qualquer influência. No entanto, para tirar uma conclusão assertiva é necessário avaliar esta matriz com concentrações de fosfato superiores. Também Jiang et al. (2013) concluíram que o mineral de ferro por eles investigado conseguia remover 99,92% do fosfato em 8 h partindo de um efluente com 4,6 – 6,1 mg P-PO₄/L.

6. Conclusões e trabalhos futuros

Este trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar um adsorvente com bom desempenho na remoção de fósforo em matrizes líquidas ligeiramente ácidas (pH 6).

Durante a fase de seleção do adsorvente testaram-se também adsorventes de baixo custo tal qual e modificados (a casca de ovo e a *red mud*), e um óxido de ferro. Nesta etapa, concluiu-se que a impregnação da casca de ovo e da casca de ovo calcinada a 700°C com Fe ou Mg não melhorou a capacidade de remoção de fósforo. Quando se estudou a influência da concentração de ferro aquando da modificação, verificou-se que a eficiência do material aumentava com o aumento da concentração de Fe. No entanto, a casca de ovo calcinada apresenta uma capacidade de adsorção igual à casca de ovo calcinada modificada com 500 mg Fe/L (11 mg P-PO₄/L para C₀=100 mg/L). Apesar de na literatura a *red mud* poder apresentar um bom potencial para a adsorção de fosfato, neste estudo isso não se verificou. Ainda assim, dado tratar-se de um resíduo, vale a pena considerar no futuro a RM calcinada a 500 °C.

Face aos resultados na fase de *screening*, avaliou-se o desempenho de um óxido de ferro sintetizado no laboratório. Averiguou-se que um adsorvente formado por uma razão mássica de 2 partes de óxido de ferro para 1 parte de casca de ovo calcinada apresenta potencial para a remoção de fósforo, não se dissolve e, para além disso, o pH da solução após contactar com o material mantém-se na neutralidade. Por todas estas razões foi o adsorvente selecionado.

A caracterização do material revelou que este tem uma área de superfície elevada, 270 m²/g, o seu pH natural e o pH_{zpc} rondam a neutralidade. O espectro de XRD demonstrou que o adsorvente é muito amorfo, sendo por isso, difícil identificar com rigor a fase de ferro presente. Ainda assim, concluiu-se que deve estar presente o mineral *akaganeite* (β-FeOOH) e a calcite.

Nos ensaios de adsorção em descontínuo, concluiu-se que de facto, o oxihidróxido de ferro sintetizado tem melhor desempenho em condições ácidas, como era de esperar visto que o pH_{zpc} é 7. Tendo em conta a influência do pH na capacidade de adsorção e o pH típico dos efluentes decidiu testar-se o adsorvente nos testes subsequentes a pH 6.

A adsorção de fósforo a partir deste material é caracterizada por uma isotérmica de Langmuir-Freundlich, apresentando uma capacidade de adsorção máxima de 69,5 mg P-PO₄/L. Através do estudo da taxa de adsorção ao longo do tempo, conclui-se que o processo é descrito por um modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Os resultados obtidos para os testes de dessorção a partir de um solvente básico revelaram que é possível regenerar o adsorvente com cerca de 50% de eficiência.

Por último, testou-se a eficiência do material em três matrizes reais e constatou-se que houve uma remoção de 100%.

Apesar deste estudo revelar que o material tem potencial para ser aplicado num processo de adsorção no tratamento de efluentes ainda há vários ensaios que devem ser realizados no futuro:

- Confirmar a fase cristalina do material, recorrendo a técnicas analíticas complementares ao XRD;
- Efetuar estudos de adsorção em coluna, de modo a fazer o *scale-up* para uma unidade industrial;
- Testar efluentes reais com concentrações de fósforo mais elevadas;
- Estudar a possibilidade de obter um adsorvente análogo ao desenvolvido, mas a partir de Fe proveniente de resíduos.

Referências

- Abdulai, M., Kuokkanen, A., Plank, B., Virtanen, e., Zha, G. (2015). Circular Economy of Phosphorus Flow, HENVI Workshop.
- Ahmad, M., Ahmad, M., Usman, A. R., Al-Faraj, A. S., Ok, Y. S., Hussain, Q., Abdujabbar, A. S., e Al-Wabel, M. I. (2018). An efficient phosphorus scavenging from aqueous solution using magnesiothermally modified bio-calcite. *Environmental Technology*, 39(13), 1638-1649.
- Ajmal, Z., Muhmood, A., Usman, M., Kizito, S., Lu, J., Dong, R., e Wu, S. (2018). Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: Adsorption, desorption and regeneration characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 528, 145-155.
- Arim, A. L. (2018). *Removal and recovery of Cr(III) from liquid effluents by sorption on chemically modified pine bark* (Doctoral dissertation), Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal.
- Bakatula, E. N., Richard, D., Neculita, C. M., e Zagury, G. J. (2018). Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), 7823-7833.
- Bhatnagar, A., Vilar, V. J., Botelho, C. M., e Boaventura, R. A. (2011). A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. *Environmental Technology*, 32(3), 231-249.
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., e Reynel-Ávila, H. E. (2017). *Adsorption processes for water treatment and purification*. Springer International Publishing.
- Ceretti, M., Piovano, A., Cousson, A., Berthier, T., Meven, M., Agostini, G., Schefer, J., Hernandez, O., Lamberti, C., e Paulus, W. (2012). Growth and characterization of large high quality brownmillerite CaFeO_{2.5} single crystals. *Cryst Eng Comm*, 14(18), 5771-5776.
- Chang-jun, L., Yan-zhong¹, L., Zhao-kun, L., Zhao-yang, C., Zhong-guo, Z., e Zhi-ping, J. (2007). Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. *Journal of Environmental Sciences*, 21(7), 927-932.
- Chen, D., Xiao, X., e Yang, K. (2016). Removal of phosphate and hexavalent chromium from aqueous solutions by engineered waste eggshell. *RSC Advances*, 6(42), 35332-35339.
- Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K., e Hirotsu, T. (2006). Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(2), 602-608.

- Cieřlik, B., e Konieczka, P. (2017). A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*, 142, 1728-1740.
- Cordell, D., e Neset, T. S. (2014). Phosphorus vulnerability: a qualitative framework for assessing the vulnerability of national and regional food systems to the multi-dimensional stressors of phosphorus scarcity. *Global Environmental Change*, 24, 108-122.
- Cornell, R. M. (2000). *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. Wiley VCH.
- Coulson, J. M., Richardson, J. F., Backhurst, J. R., e Harker, J. H. (2002). Coulson and Richardson's Chemical Engineering: *Particle Technology and Separation processes* (Vol. 2). Butterworth-Heinemann.
- Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., e Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38-45.
- Deliyanni, E. A., Peleka, E. N., e Lazaridis, N. K. (2007). Comparative study of phosphates removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganéite and hybrid surfactant-akaganéite. *Separation and Purification Technology*, 52(3), 478-486.
- Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K., e Meesschaert, B. (2015). Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(4), 336-384.
- Egle, L., Rechberger, H., e Zessner, M. (2015). Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater. *Resources, Conservation and Recycling*, 105, 325-346.
- Egle, L., Rechberger, H., Krampe, J., e Zessner, M. (2016). Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Science of the Total Environment*, 571, 522-542.
- European Commission, 2017. Communication from the Commission to The European Parliament, The Council, The European Economic and Social Committee and The Committee of the Regions on the 2017 list of Critical Raw Materials for the EU, Brussels.
- European Commission: Agriculture and Rural Development, 2017. Agricultural statistics: https://ec.europa.eu/agriculture/eggs/presentations_en. Acedido em 20-05-2019.

- Fang, C., Zhang, T., Li, P., Jiang, R. F., e Wang, Y. C. (2014). Application of magnesium modified corn biochar for phosphorus removal and recovery from swine wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11(9), 9217-9237.
- Foo, K. Y., e Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.
- Fu, Z., Wu, F., Song, K., Lin, Y., Bai, Y., Zhu, Y., e Giesy, J. P. (2013). Competitive interaction between soil-derived humic acid and phosphate on goethite. *Applied Geochemistry*, 36, 125-131.
- Genz, A., Kornmüller, A., e Jekel, M. (2004). Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide. *Water Research*, 38(16), 3523-3530.
- Guo, T., Yang, H., Liu, Q., Gu, H., Wang, N., Yu, W., e Dai, Y. (2017). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using different types of red mud. *Water Science and Technology*, 2017(2), 570–577.
- Guo, Z., Li, J., Guo, Z., Guo, Q., e Zhu, B. (2017). Phosphorus removal from aqueous solution in parent and aluminum-modified eggshells: thermodynamics and kinetics, adsorption mechanism, and diffusion process. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(16), 14525-14536.
- Gupta, K., Singh, S., e Rao, M. R. (2015). Fast, reversible CO₂ capture in nanostructured Brownmillerite CaFeO₂. 5. *Nano Energy*, 11, 146-153.
- Guru, P. S., e Dash, S. (2014). Sorption on eggshell waste—a review on ultrastructure, biomineralization and other applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 49-67.
- Hilbrandt, I., Shemer, H., Ruhl, A. S., Semiat, R., e Jekel, M. (2019). Comparing fine particulate iron hydroxide adsorbents for the removal of phosphate in a hybrid adsorption/ultrafiltration system. *Separation and Purification Technology*, 221, 23-28.
- Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681-689.
- Inglezakis, V. J., Fyrillas, M. M., e Park, J. (2019). Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. *Journal of Hazardous Materials*, 367, 224-245.

- Jaiswal, A., Banerjee, S., Mani, R., e Chattopadhyaya, M. C. (2013). Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 281-289.
- Jeppu, G. P., e Clement, T. P. (2012). A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, 129, 46-53.
- Jiang, C., Jia, L., He, Y., Zhang, B., Kirumba, G., e Xie, J. (2013). Adsorptive removal of phosphorus from aqueous solution using sponge iron and zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 402, 246-252.
- Johns, M. W. (1987). *The simulation of gold adsorption by carbon using a film diffusion model* (Doctoral dissertation), University of the Witwatersrand, Johannesburg.
- Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M., e Açıkyıldız, M. (2004). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(2), 257-263.
- Largitte, L., e Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495-504.
- Li, Y., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Zhu, C., Chen, Z., Zhang, Z., Fan, J., e Jia, Z. (2006). Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 374-383.
- Lima, M. S. S., Thives, L. P., Haritonovs, V., e Bajars, K. (2017). Red mud application in construction industry: review of benefits and possibilities. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 251, 012033.
- Liu, Y., Naidu, R., e Ming, H. (2011). Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. *Geoderma*, 163(1-2), 1-12.
- Martinez, A. I., Garcia-Lobato, M. A., e Perry, D. L. (2009). Study of the properties of iron oxide nanostructures. *Research in Nanotechnology Developments*, 19, 184-193.
- Melia, P. M., Cundy, A. B., Sohi, S. P., Hooda, P. S., e Busquets, R. (2017). Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater. *Chemosphere*, 186, 381-395.
- Menzie, W. D., Barry, J. J., Bleiwas, D. I., Bray, E. L., Goonan, T. G., e Matos, G. (2010). The global flow of aluminum from 2006 through 2025. *Science for a Changing World*, 1-78.

- Mezenner, N. Y., e Bensmaili, A. (2009). Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal*, 147(2-3), 87-96.
- Micháleková-Richveisová, B., Frišták, V., Pipiška, M., Ďuriška, L., Moreno-Jimenez, E., e Soja, G. (2017). Iron-impregnated biochars as effective phosphate sorption materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(1), 463-475.
- Mittal, A., Teotia, M., Soni, R. K., e Mittal, J. (2016). Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: a review. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 376-387.
- Mohadi, R., Anggraini, K., Riyanti, F., e Lesbani, A. (2016). Preparation Calcium Oxide From Chicken Eggshells. *Sriwijaya Journal of Environment*, 1(2), 32–35.
- Hem, J. D., e Cropper, W.H. (1962). Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials. *Chemistry of iron in natural water*. U.S. G.P.O. <https://doi.org/10.1063/1.3035572>
- Oliveira, D. A., Benelli, P., e Amante, E. R. (2013). A literature review on adding value to solid residues: egg shells. *Journal of Cleaner Production*, 46, 42-47.
- Panagiotou, E., Kafa, N., Koutsokeras, L., Kouis, P., Nikolaou, P., Constantinides, G., e Vyrides, I. (2018). Turning calcined waste egg shells and wastewater to Brushite: Phosphorus adsorption from aqua media and anaerobic sludge leach water. *Journal of Cleaner Production*, 178, 419-428.
- Prajapati, S. S., Najar, P. A., & Tangde, V. M. (2016). Removal of phosphate using red mud: an environmentally hazardous waste by-product of alumina industry. *Advances in Physical Chemistry*, 2016.
- Quina, M. J., Soares, M. A., e Quinta-Ferreira, R. (2017). Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource. *Resources, Conservation and Recycling*, 123, 176-186.
- Rittmann, B. E., Mayer, B., Westerhoff, P., e Edwards, M. (2011). Capturing the lost phosphorus. *Chemosphere*, 84(6), 846-853.
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons.
- Santos, A. F., Arim, A. L., Lopes, D. V., Gando-Ferreira, L. M., e Quina, M. J. (2019). Recovery of phosphate from aqueous solutions using calcined eggshell as an eco-friendly adsorbent. *Journal of environmental management*, 238, 451-459.
- Schwertmann, U., e Cornell, R. M. (2000). *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. WILEY-VCH.

- Seader, J. D., Henley, E. J. (2006). *Separation process principles* (2^a Ed.). John Wiley & Sons, United States of America
- Smirnova, A., Kalnina, D., e Locs, J. (2017). Removal of Phosphates from Water Using Eggshell Bio Sorbents. In *Key Engineering Materials*, 721, 149-153.
- Sousa, A. F., Braga, T. P., Gomes, E. C. C., Valentini, A., e Longhinotti, E. (2012). Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminum oxide. *Chemical Engineering Journal*, 210, 143-149.
- Suresh Kumar, P. (2018). Phosphate recovery from wastewater via reversible adsorption (Doctoral dissertation). Delft University of Technology, Delft, <https://doi.org/10.4233/uuid:f75d3713-8ef2-4f92-884f-06664b040f47>.
- Tangde, V. M., Prajapati, S. S., Mandal, B. B., e Kulkarni, N. P. (2017). Study of kinetics and thermodynamics of removal of phosphate from aqueous solution using activated red mud. *International Journal of Environmental Research*, 11(1), 39-47.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., e Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- Trang, N. T. T., Thy, L. T. M., Cuong, P. M., Tu, T. H., e Hieu, N. H. (2018). Fabrication and characterization of akaganeite/graphene oxide nanocomposite for arsenic removal from water. In *AIP Conference Proceedings*, 1954 (1), 040001. AIP Publishing.
- Tsai, W. T., Yang, J. M., Lai, C. W., Cheng, Y. H., Lin, C. C., e Yeh, C. W. (2006). Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource Technology*, 97(3), 488-493.
- U.S. Geological Survey. (2012). Mineral commodity summaries January 2012, Phosphorus. Retirado de <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate rock/>
- Uysal, A., Yilmazel, Y. D., e Demirer, G. N. (2010). The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 248-254.
- Van Dijk, K. C., Lesschen, J. P., e Oenema, O. (2016). Phosphorus flows and balances of the European Union Member States. *Science of the Total Environment*, 542, 1078-1093.
- Villacís-García, M., Ugalde-Arzate, M., Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Zanella, R., e Martínez-Villegas, N. (2015). Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 67(3), 433-446.

- Wang, X., Liu, F., Tan, W., Li, W., Feng, X., e Sparks, D. L. (2013). Characteristics of phosphate adsorption-desorption onto ferrihydrite: comparison with well-crystalline Fe (hydr) oxides. *Soil Science*, 178(1), 1-11.
- World Aluminium: Alumina production (2019) Retirado de <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/#map>. Acedido em 23-05-2019
- Xu, L., e Gao, X. (2018). Adsorption Performance of Phosphorus from Industrial Sewage on Ferric Chloride-eggshell. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 452(2), 022166.
- Yang, X., e Al-Duri, B. (2005). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(1), 25-34.
- Ye, J., Cong, X., Zhang, P., Hoffmann, E., Zeng, G., Liu, Y., Fang, W., Wu, Y., e Zhang, H. (2015). Interaction between phosphate and acid-activated neutralized red mud during adsorption process. *Applied Surface Science*, 356, 128-134.
- Ye, J., Cong, X., Zhang, P., Zeng, G., Hoffmann, E., Wu, Y., Zhang, H., e Fang, W. (2016). Operational parameter impact and back propagation artificial neural network modeling for phosphate adsorption onto acid-activated neutralized red mud. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 35-41.
- Yuan, Z., Jiang, S., Sheng, H., Liu, X., Hua, H., Liu, X., e Zhang, Y. (2018). Human perturbation of the global phosphorus cycle: changes and consequences. *Environmental Science & Technology*, 52(5), 2438-2450.
- Zeng, L., Li, X., e Liu, J. (2004). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Water Research*, 38(5), 1318-1326.
- Zhang, Y., Li, H., Zhang, Y., Song, F., Cao, X., Lyu, X., e Crittenden, J. (2018). Statistical optimization and batch studies on adsorption of phosphate using Al-eggshell. *Adsorption Science & Technology*, 36(3-4), 999-1017.
- Zhou, K., Barjenbruch, M., Kabbe, C., Inial, G., & Remy, C. (2017). Phosphorus recovery from municipal and fertilizer wastewater: China's potential and perspective. *Journal of Environmental Sciences*, 52, 151-159.

Anexos

Anexo A – Dados de segurança de reagentes utilizados

Tabela A1 - Dados de Segurança do dihidrogeno fosfato de potássio.

DIHIDROGENO FOSFATO DE POTÁSSIO

PROPIEDADES

Cas#	7778-77-0
Fórmula Química	KH_2PO_4
Estado físico	Pó
Cor	Branco
Odor	Inodoro

TOXICIDADE

Vias de exposição	Pele/ Inalação / Ocular / ingestão
Sintomas da toxicidade	Pode produzir irritação na pele, olhos e vias respiratórias assim como náuseas, vômitos e diarreia se este for ingerido.
Grau de toxicidade	LD50 > 4640 mg/kg

TIPOS DE PERIGO

Incêndio	Não inflamável
Derrames	Varrer e colocar em recipiente tapado
Fugas	Proteção com respirador de filtro P2
Temperatura crítica	-151°C

ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Estabilidade	Estável
Incompatível	Reage com bases, ácidos, muito comburentes
Corrosividade	Não corrói o vidro
Armazenamento	Recipiente hermeticamente fechado, em lugar seco e ventilado. Temperatura de armazenagem recomendada: 15 – 25 °C.

Tabela A2 - Dados de Segurança do ácido clorídrico.

ÁCIDO CLORÍDRICO

PROPIEDADES

Cas#	231-595-7
Fórmula Química	HCl
Estado físico	Líquido
Cor	Incolor- levemente amarelado
Odor	Forte

TOXICIDADE

Vias de exposição	Pele/ Inalação / Ocular / ingestão
Sintomas	Produz queimaduras quando contacta com a pele ou é ingerido, e pode causar tosse e irritação das vias aéreas.
Grau de toxicidade	Vapor: LC50: 1180 ppm LD50: 900 mg/kg

TIPOS DE PERIGO

Incêndio	Não inflamável
Derrames	Neutralizar com cal hidratada. Lavar a área atingida, direcionando o resíduo para um local adequado de descarte ou recolhimento.
Fugas	Usar óculos de proteção contra salpicos, luvas, roupas de proteção e protetor facial. Evitar respirar vapores do ácido.
Temperatura e pressão crítica	51,4°C; 81,6 atm.

ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Estabilidade	Estável
Incompatível	Reage na presença de fonte de calor, metais e álcalis fortes.
Corrosividade	Produto muito corrosivo à maioria dos metais.
Armazenamento	Armazenar em local seco, ventilado, isolado e afastado de produtos e materiais incompatíveis e de fontes de ignição.

Tabela A3 - Dados de Segurança do hidróxido de sódio.

HIDRÓXIDO DE SÓDIOPROPIEDADES

Cas#	1310-73-2
Fórmula Química	NaOH
Estado físico	Sólido
Cor	Incolor a branco
Odor	Inodoro

TOXICIDADE

Vias de exposição	Pele / Inalação / Ocular / Ingestão
Sintomas	Produz queimaduras quando contacta com a pele ou é ingerido, e pode causar tosse e irritação das vias aéreas.
Grau de toxicidade	LD50 > 4640 mg/kg

TIPOS DE PERIGO

Incêndio	Não inflamável
Derrames	Proteção pessoal: roupa de proteção química, incluindo aparelho respiratório autônomo. Varrer a substância derramada e recolher para recipientes de plástico cobertos. Guardar e eliminar de acordo com o regulamento.
Fugas	Como medida de precaução imediata, isolar a área em todas as direções pelo menos a 25 metros para sólidos. Fornecer ventilação

ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Estabilidade	Estável
Incompatível	Alumínio, estanho, zinco, ácidos, nitratos, metais alcalinos terrosos em forma de pó, compostos de amônia, cianetos, magnésio, compostos orgânicos, substâncias combustíveis orgânicas, fenóis, substâncias oxidáveis
Corrosividade	Produto muito corrosivo à maioria dos metais.
Armazenamento	Armazenar apenas no recipiente original, hermeticamente fechado em local seco, ventilado numa área sem dreno ou acesso ao esgoto. Separados de alimentos e rações, ácidos e metais fortes.

Tabela A4 - Dados de Segurança do cloreto de ferro hexahidratado.

CLORETO DE FERRO HEXAHIDRATADO

PROPIEDADES

Cas#	10025-77-1
Fórmula Química	FeCl ₃ •6 H ₂ O
Estado físico	Sólido
Cor	Amarelada
Odor	Inodoro

TOXICIDADE

Vias de exposição	Pele / Inalação / Ocular / Ingestão
Sintomas	Podem provocar irritação, náuseas e vômitos em caso de ingestão.

TIPOS DE PERIGO

Incendio	Não Inflamável
Derrames	Tapar os ralos. Absorver em estado seco. Evitar a formação de pós. Colocar em recipientes fechados adequados para a sua eliminação
Fugas	Assegurar ventilação adequada. Evacuar a área de perigo. Utilização de equipamento de proteção pessoal
Temperatura	Temperatura muito elevada

ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Estabilidade	Estável
Incompatível	Reage fortemente com álcalis e metais.
Corrosividade	Substância ou mistura corrosiva para os metais.
Armazenamento	Guardar o recipiente hermeticamente fechado em local seco e fresco.

Anexo B – Sequência de materiais testados

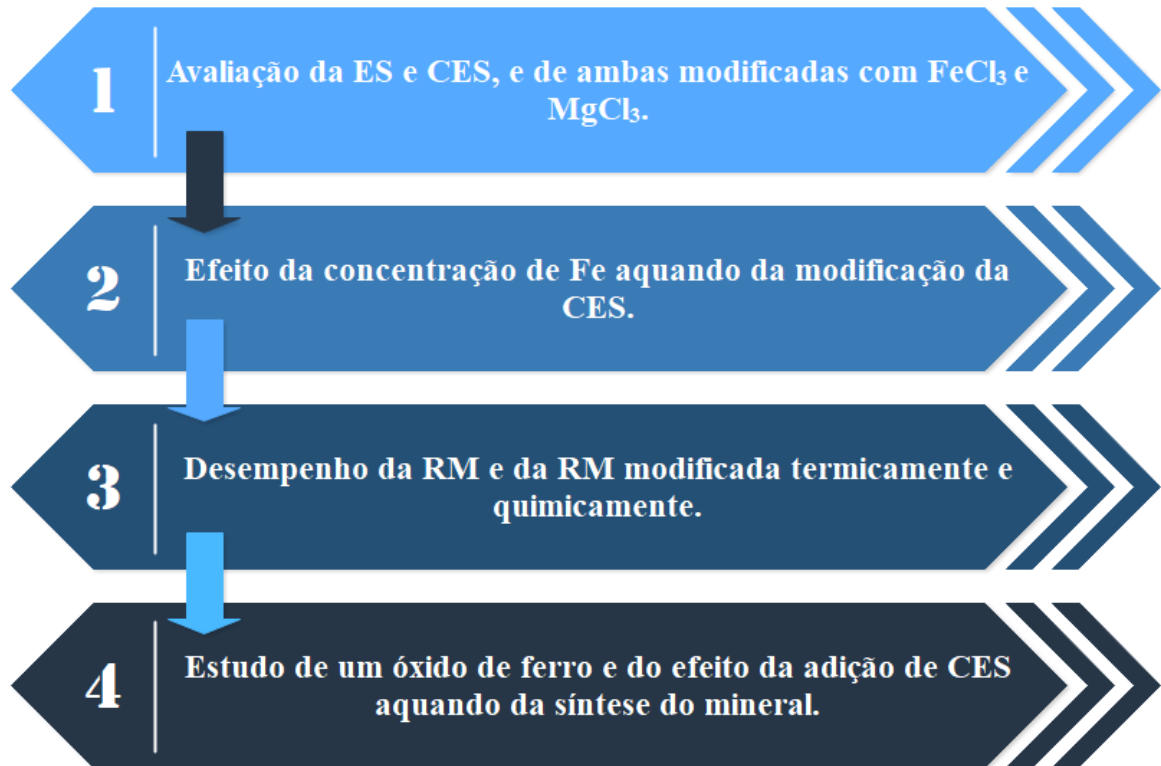


Figura B.1 – Sequência de materiais testados neste trabalho procurando em cada etapa adsorventes mais ricos no teor de ferro.