



Materiais da indústria cerâmica como adsorventes de fosfato⁽¹⁾

Enio Tarso de Souza Costa⁽²⁾; Patrick Vieira Silva⁽³⁾; Patricia Cristina Ribeiro⁽³⁾; Paulo Magalhães Neto⁽⁴⁾; Bruno Teixeira Ribeiro⁽⁵⁾; Guilherme Lopes⁽⁶⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da FAPEMIG, CAPES, CNPq e com apoio do ICIAG-UFU, da PROPP-UFU e do DCS-UFLA;

⁽²⁾ Professor no Instituto de Ciências Agrárias; Campus Monte Carmelo; Universidade Federal de Uberlândia; Monte Carmelo, MG; eniotarso@iciag.ufu.br; ⁽³⁾ Estudante de Agronomia; Campus Monte Carmelo; Universidade Federal de Uberlândia; ⁽⁴⁾ Técnico no Laboratório de Ciência do Solo; Campus Monte Carmelo; Universidade Federal de Uberlândia; ⁽⁵⁾ Professor no Instituto de Ciências Agrárias; Campus Umuarama; Universidade Federal de Uberlândia;

⁽⁶⁾ Professor no Departamento de Ciência do Solo; Universidade Federal de Lavras.

RESUMO: O fósforo (P) pode causar a eutrofização de lagos e, por isso, é necessário o tratamento de águas para reduzir a concentração desse nutriente, antes de seu lançamento em corpos d'água. Objetivou-se com este trabalho avaliar o potencial de subprodutos da indústria cerâmica como adsorventes de fosfato. Os materiais avaliados foram: a matéria-prima usada na fabricação de telhas e tijolos (MP), um subproduto da indústria cerâmica (SIC) e uma amostra de Latossolo Vermelho (LV) com caráter oxidico. Para o ensaio de adsorção, adicionou-se 20 mL de solução de NaCl 0,03 mol L⁻¹ em 0,3 g de cada adsorvente. Ajustou-se o pH para 5,75 e, em seguida, adicionou-se 10 mL de solução de NaH₂PO₄ contendo fósforo nas seguintes concentrações: 0; 0,8; 0,16; 0,32; 0,65 e 1,5 mmol L⁻¹. O tempo de reação foi de 72 horas alternando 12 horas de repouso com 12 horas de agitação e, em seguida, procedeu-se a centrifugação para coleta da solução de equilíbrio, na qual determinou-se o fosfato por colorimetria. Ao remanescente, adicionou-se 30 mL da solução de NaCl 0,03 mol L⁻¹ para promover a dessorção, seguindo os mesmos procedimentos de agitação, centrifugação e quantificação adotados anteriormente. O modelo de Freundlich foi adequado na descrição do comportamento sortivo. O LV apresentou maior capacidade de adsorção de fosfato, seguido do SIC e da MP. Com relação às porcentagens dessorvidas, o SIC apresentou menor valor, seguido do LV e da MP, para as maiores doses de fosfato adicionadas.

Termos de indexação: sorção; Freundlich, dessorção.

INTRODUÇÃO

O fósforo (P) pode ser encontrado na crosta terrestre como componente de rochas, de minerais e do solo. As fontes de P podem ser tanto naturais como antropogênicas, sendo esta última a principal

responsável pelo desequilíbrio ambiental decorrente do incremento desse elemento no meio, sobretudo em corpos d'água (Barreto et al., 2013).

O incremento de P em corpos d'água provoca o desenvolvimento desordenado de fitoplâncton culminando com a eutrofização de lagos e rios (Correll, 1998). Uma das causas do enriquecimento de P em ambientes aquáticos decorre do lançamento em corpos d'água superficiais de esgotos domésticos, resíduos orgânicos e industriais, dentre outros. Além dessas causas, o aporte de P pode ocorrer também pelo escoamento superficial de partículas de solo e de insumos aplicados em áreas agrícolas devido à ação erosiva da água da chuva sobre as superfícies de cultivos.

De forma geral, o P é muito adsorvido pelos solos altamente intemperizados, dada a sua forte afinidade com óxidos de ferro e de alumínio (Pozza et al., 2009; Vilar et al., 2010). Essa adsorção ocorre mesmo em superfícies com predomínio de cargas negativas devido a sua capacidade de formação de complexo de esfera interna (Sparks, 1995). Considerando a elevada capacidade dos óxidos em adsorver o P, alguns adsorventes inorgânicos vêm sendo testados para remoção desse elemento de soluções aquosas. Consequentemente, diversas pesquisas têm sido realizadas na busca por materiais com elevado potencial adsorvivo e que, adicionalmente, apresente custo/benefício favorável.

Para auxiliar na descrição do comportamento adsorvivo de um material, o modelo de Freundlich tem sido muito utilizado. Embora esse modelo seja considerado como empírico e tenha sido desenvolvido, inicialmente, para descrever a adsorção de moléculas de gás, ele tem sido útil para descrever o comportamento sortivo de ânions em solos (Tan, 2011; Sparks, 1995).

A equação de Freundlich (equação 1) foi formulada como (Tan, 2011; Sparks, 1995):



$$q = k_F C_e^{1/n} \quad (1)$$

em que, “ q ” corresponde a concentração do adsorbato sorvido por unidade de massa do adsorvente (mmol kg^{-1}) e “ C_e ” a concentração de equilíbrio da adsorção (mmol L^{-1}). O “ k_F ” é uma constante considerada como um coeficiente de distribuição e o “ n ” como um fator de correção (adimensional). Segundo aqueles autores, o k_F descreve a partição do soluto entre a fase líquida e sólida e fornece uma medida da taxa da quantidade de material que está adsorvido pela quantidade que está na solução.

Uma das formas de obtenção dos parâmetros da equação de Freundlich é por meio da forma linearizada da equação (equação 2), obtida por meio da montagem do gráfico de $\log q$ versus $\log C_e$. A forma linearizada dessa equação, equivalente a $y = ax + b$, pode ser descrita da seguinte forma:

$$\log q = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (2)$$

em que $1/n$ representa a inclinação da reta e $\log k_F$ representa o intercepto com eixo y .

Diante disso, objetivou-se com este trabalho avaliar o potencial de subprodutos da indústria cerâmica como adsorventes de fosfato.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras representativas da matéria-prima utilizada na fabricação de telhas e tijolos (MP), de um subproduto da indústria cerâmica (SIC) e de um Latossolo Vermelho (LV) com caráter oxidico foram coletadas e processadas para caracterização e avaliação de sua capacidade sortiva e dessortiva de fosfato. No processamento, as amostras foram destorroadas em almofariz, secas ao ar e passadas em peneira com abertura de 2 mm para caracterização física e química (Embrapa, 1997) e para os ensaios de adsorção e dessorção de fosfato (Costa et al., 2012). A caracterização física envolveu a análise granulométrica enquanto a caracterização química envolveu a determinação dos atributos pH em água, ΔpH - delta pH e PCZ - ponto de carga zero (Tabelas 1 e 2).

Para os experimentos de adsorção e dessorção, inicialmente, foram determinadas as curvas para o ajuste de pH. As equações de regressão foram utilizadas para o cálculo das quantidades de ácido e de base para o ajuste do pH para um valor de 5,75.

Para a realização do teste de adsorção, 0,3 g de

cada adsorvente, em triplicada, foram pesados em recipientes com capacidade de 50 mL e colocadas em suspensão com 20 mL de NaCl 30 mmol L^{-1} (relação adsorvente: solução de 1:67). Em seguida, foram adicionadas as quantidades adequadas de ácido ou base para ajustar o pH para próximo de 5,75. As soluções assim permaneceram por 72 horas para que o pH de equilíbrio fosse alcançado, alternando-se um período de 12 de agitação e 12 de repouso. Após este período, foi aferido o pH das soluções e adicionadas, em cada amostra, 10 mL de solução de fosfato de sódio (NaH_2PO_4) nas concentrações 0 a 4,5 $\text{mmol}_c \text{L}^{-1}$ (relação adsorvente:solução final 1:100). As concentrações iniciais da solução de equilíbrio foram iguais a: 0; 0,8; 0,16; 0,32; 0,65 e 1,5 $\text{mmol}_c \text{L}^{-1}$.

Tabela 1 - Granulometria dos adsorventes

Ads ^{1/}	Areia	Silte	Argila
	----- g kg ⁻¹ -----		
MP	97	391	512
SIC	660	200	140
LV	266	85	649

^{1/}Ads - Adsorventes: MP - matéria-prima da indústria cerâmica, SIC - subproduto da indústria cerâmica e LV - Latossolo Vermelho.

Tabela 2 - Atributos químicos dos adsorventes

Ads ^{1/}	pH água ^{2/}	ΔpH ^{3/}	PCZ ^{4/}
MP	5,10 ($\pm 0,07$)	-1,41 ($\pm 0,08$)	2,28 ($\pm 0,09$)
SIC	7,51 ($\pm 0,01$)	-1,19 ($\pm 0,01$)	5,12 ($\pm 0,01$)
LV	4,81 ($\pm 0,00$)	-0,75 ($\pm 0,01$)	3,30 ($\pm 0,02$)

^{1/}Adsorventes: MP - matéria-prima da indústria cerâmica, SIC - subproduto da indústria cerâmica e LV - Latossolo Vermelho; ^{2/}pH em H_2O , relação 1:2,5; ^{3/} ΔpH calculado pela diferença do pH em KCl 1 mol L^{-1} pelo pH em H_2O ; ^{4/}PCZ - ponto de carga zero calculado pelas equações $\text{PCZ} = 2 \text{ pH KCl} - \text{pH H}_2\text{O}$ ou $\text{PCZ} = \text{pH KCl} + \Delta\text{pH}$.

As amostras ficaram por mais 72 horas, alternando-se 12 horas de repouso e 12 horas de agitação, para que se processasse a reação de adsorção do ânion. Após esse período, elas foram centrifugadas, sendo o sobrenadante coletado para determinação de fósforo.

A determinação do fósforo foi realizada por colorimetria. A quantidade adsorvida foi calculada pela diferença entre a quantidade do elemento adicionada e aquela remanescente no sobrenadante. Em seguida, avaliaram-se se os dados de adsorção de fosfato obtidos se ajustaram a equação de Freundlich, obtendo-se, para isso, os parâmetros dessa equação por meio da forma linearizada do respectivo modelo (equação 2).

Em seguida, procedeu-se com o experimento de dessorção. Ao resíduo remanescente do



experimento de adsorção foram adicionados 30 ml de solução de NaCl 30 mmol L⁻¹, para a realização da dessorção do fosfato retido nos adsorventes, repetindo-se o mesmo procedimento com relação ao período de agitação e repouso realizado durante a adsorção. Terminado o tempo de 72 horas de reação, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante coletado para quantificação do fósforo por colorimetria. As quantidades dessorvidas foram determinadas descontando-se a concentração inicial que estava contida na solução residual da etapa da adsorção e a porcentagem dessorvida foi calculada pela quantidade dessorvida dividida pela quantidade adsorvida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de adsorção de P se ajustaram bem ao modelo linearizado de Freundlich (Figura 1) com o coeficiente de determinação de todas as equações de regressão de 99%. Esse valor elevado constitui um indicativo que o modelo descreve bem o comportamento dos adsorventes quanto à retenção de fosfato. À medida que se aumenta a concentração de equilíbrio da solução de adsorção há um acréscimo da quantidade adsorvida. Esses resultados corroboram com os trabalhos de Corrêa et al. (2011) e Boschetti et al. (1998).

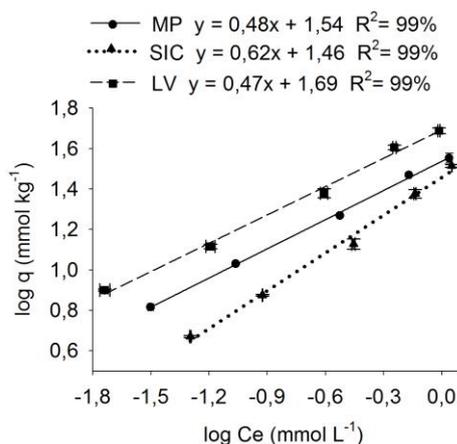


Figura 1 - Equação linearizada de Freundlich na matéria-prima da indústria cerâmica (MP), no subproduto da indústria cerâmica (SIC) e no Latossolo Vermelho (LV) obtidas por meio da função logarítmica da quantidade adsorvida de fosfato (q , mmol kg⁻¹) versus a função logarítmica da concentração de equilíbrio (C_e , mmol L⁻¹). Considerando a forma padrão $y = ax + b$ como equivalente à forma linearizada, tem-se $y = \log q$, $a = 1/n$, $x = \log C_e$ e $b = \log K_F$.

O parâmetro de Freundlich (K_F) referente a capacidade de sorção foi maior para o LV seguido da MP e do SIC (Tabela 3). Esse parâmetro indica uma maior capacidade de adsorção do LV devido a

maior quantidade de argila (Tabela 1), corroborando com os trabalhos de Souza et al. (2006) e Corrêa et al. (2011) e, conseqüentemente, com a maior área superficial específica (Campos et al., 2007). Existe uma boa correlação entre adsorção de fosfato e quantidade de argila em solos (Valladares et al., 2010).

Tabela 3 - Parâmetros da equação de sorção de Freundlich extraídos das equações linearizadas de adsorção de fosfato nos adsorventes

Adsorvente ¹	Parâmetros de Freundlich ²	
	K_F mmol ^{1-1/n} L ^{1/n} kg ⁻¹	n
MP	40,4	2,0
SIC	28,0	1,9
LV	54,5	2,0

¹Adsorventes: MP - matéria-prima da indústria cerâmica, SIC - subproduto da indústria cerâmica e LV - Latossolo Vermelho; ² K_F - parâmetro de Freundlich, n - constante de Freundlich; Relação adsorvente:solução de 1:100 e força iônica dos eletrólitos de fundo igual 0,03 mol L⁻¹ - NaCl 0,03 mol L⁻¹ para a adsorção de fosfato.

No SIC, o tratamento térmico (900-1200°C) utilizado na fabricação da cerâmica pode ter contribuído para fusão e cimentação das partículas do tamanho de argila em agregados do tamanho silte e areia. Observa-se pela Tabela 1 que o SIC apresentou um considerável aumento de areia e redução de silte em relação à MP. Essas partículas no tamanho areia e silte são constituídas em parte de argilas que resistiram à dispersão química e física empregada. Se por um lado, isso não contribuiu para aumentar a adsorção, por outro lado, tem maior estabilidade da fração adsorvida decorrente da maior estabilidade dessas frações capazes de resistir à dispersão.

Os adsorventes apresentam balanço líquido de carga negativa nos valores de pH apresentados na tabela 2 e esse balanço de cargas negativas ocorreu durante o experimento de adsorção realizado a pH 5.75, pelo fato desse valor de pH se encontrar acima do PCZ. Comprova-se que a adsorção de fosfato independe, em parte, das cargas de superfície devido a sua retenção ocorrer predominantemente por meio de ligação covalente, formando complexos de esfera interna ou adsorção do tipo específica (Sparks, 1995). Foi calculado também o parâmetro "n" da equação de Freundlich, com valores muito próximos, sendo igual a 2,0 para a MP e para o LV, e igual a 1,9 para o SIC (Tabela 3).

Os resultados de dessorção tiveram um comportamento descrito pelas equações quadráticas para MP e para o LV e linear para o SIC com coeficientes de determinação de 76% para a MP e 92% para o SIC e para o LV (Figura 2).



Constata-se um aumento na porcentagem dessorvida de fosfato em função das maiores quantidades adicionadas na MP e no LV. As menores quantidades dessorvidas ocorreram no SIC nas maiores doses adicionadas. Essa menor quantidade dessorvida pelo SIC pode ser atribuída, em parte a maior estabilidade de partículas devido ao tratamento térmico (Costa et al., 2012).

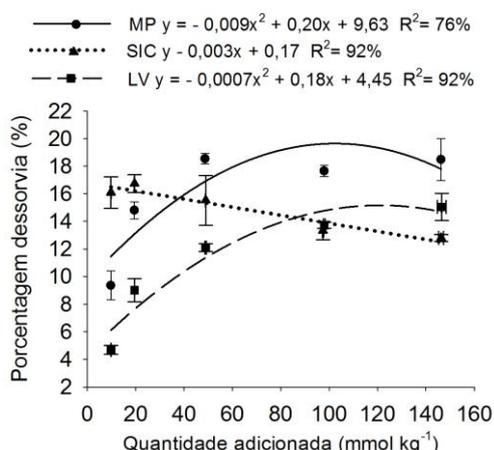


Figura 2 – Porcentagem dessorvida de fosfato (%) em função de quantidades crescentes do ânion adicionadas (mmol kg⁻¹) na matéria-prima da indústria cerâmica (MP), no subproduto da indústria cerâmica (SIC) e no Latossolo Vermelho (LV).

CONCLUSÕES

O modelo de Freundlich descreveu adequadamente o comportamento sortivo de fosfato na MP, no SIC e no LV.

A capacidade adsorptiva decresceu da seguinte forma: LV > MP > SIC.

A dessorção, nas maiores doses adicionadas, decresceu da seguinte forma: MP > LV > SIC.

AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG (Processo CAG-APQ-01882-12), CAPES E CNPq pelo financiamento do projeto e pelo apoio do ICIAG-UFU, da PROPP-UFU e do DCS-UFLA.

REFERÊNCIAS

BARRETO, L. V.; BARROS, F. M.; BONOMO, P.; ROCHA, F. A. & AMORIM, J. S. Eutrofização em rios brasileiros. Enciclopédia Biosfera: Centro Científico Conhecer, 9:2165-2179, 2013.

BOSCHETTI A., N. G.; QUINTERO G. C. E. & BENAVIDEZ Q. R. A. Caracterização do fator capacidade de fósforo em solos de Entre Rios, Argentina. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 22:95-99, 1998.

CAMPOS, M. L.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, R. S.; ANTUNES, A. S.; MARQUES, J. J. & CURI, N. Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em Latossolos brasileiros. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 35:1311-1318, 2007.

CORRÊA, R. M.; NASCIMENTO, C. W. A. & ROCHA, A. T. Adsorção de fósforo em dez solos do Estado de Pernambuco e suas relações com parâmetros físicos e químicos. Acta Scientiarum: Agronomy, 33:153-159, 2011.

CORRELL, D. L. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: a review. Journal Environmental Quality, 27:261-266, 1998.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, G., LIMA, J. M. & CURI, N. Competitive sorption of arsenate and phosphate on aluminum mining by-product. Water, Air, and Soil Pollution, 223:5433-5444, 2012.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solo (CNPQ), 1997. 212p.

POZZA, A. A. A.; CURI, N.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M.; COSTA, E. T. S.; ZULIANE, D. Q.; MOTTA, P. E. F.; MARTINS, R. S. & OLIVEIRA, L. C. A. Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. Química Nova, 32:99-105, 2009.

SOUZA, R. F.; FAQUIN, V.; TORRES, P. R. F. & BALIZA, D. P. Calagem e adubação orgânica: influência na adsorção de fósforo em solos. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 30:975-983, 2006.

SPARKS, D. L. Environmental soil chemistry. San Diego: Academic Press, 1995. 267 p.

TAN, K. H. Principles of soil chemistry. 4. ed. Georgia, USA: University of Georgia, 2011. 362 p.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G. & ANJOS, L. H. C. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. Bragantia, 62:111-118, 2003.

VILAR, C. C.; COSTA, A. C. S.; HOEPERS, A. & SOUZA JUNIOR, I. G. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 34:1059-1068, 2010.

