

## **IV-179 - AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO POR GOETHITA NANOPARTÍCULA EM COMPARAÇÃO COM GOETHITA NATURAL OBTIDA POR PROCESSO DE DISSOLUÇÃO SELETIVA**

**Marcelo Hidemassa Anami<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Agrônomo pela Universidade Estadual de Londrina, Mestre em Engenharia Agrícola, e Doutor em Agronomia, Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina – Paraná.

**Nathalia Pravatto dos Santos<sup>(2)</sup>**

Acadêmica de Engenharia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina.

**Gabriella de Moraes Valentim<sup>(3)</sup>**

Engenharia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina.

**Maria Eduarda Aranega Pesenti<sup>(4)</sup>**

Acadêmica de Engenharia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina.

**Leonardo Carmezini Marques<sup>(5)</sup>**

Físico pela Universidade Estadual de Londrina, Mestre e Doutor em Física pela Universidade Estadual de Londrina, Professor do Instituto Federal do Paraná – Campus Londrina.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida dos Pioneiros, 3131 – Londrina – Paraná – CEP 86.036-370 – Tel. (43) 3376-9343 – email: mhanami@utfpr.edu.br

### **RESUMO**

O fósforo é um elemento essencial para plantas e organismos vivos, porém nas águas superficiais e subterrâneas pode se tornar potencialmente prejudicial pelo processo de eutrofização. Os óxidos de ferro, especificamente a goethita, tem elevada afinidade pelo íon fosfato, tornando-o importante para remoção deste elemento das águas residuárias. Deste modo, este trabalho teve por objetivos de avaliar a adsorção de fósforo por goethita nanopartícula sintética em comparação com goethita natural obtido por processo de dissolução seletiva e verificar o potencial de utilização em sistemas de tratamento de água residuária. A síntese da goethita nanopartícula foi feita utilizando sulfato ferroso em presença de bicarbonato de sódio. A obtenção da goethita natural foi feita moendo rocha contendo goethita na superfície e purificada por processo de dissolução seletiva utilizando-se hidróxido de sódio na concentração 5 molar. Foram utilizadas técnicas reconhecidas para caracterização dos óxidos de ferro sintético e natural. Os resultados obtidos mostraram que a pureza do óxido de ferro sintético era de 99% compatível com a pureza do reagente utilizado na síntese e que o óxido de ferro natural tinha uma pureza de 77% e presença de quartzo como contaminante que não foi removido no processo de dissolução mesmo utilizando elevada concentração de álcali. A capacidade máxima de adsorção de fósforo ficou em 5505,09  $\mu\text{g.g}^{-1}$  e 5117,076  $\mu\text{g.g}^{-1}$  para goethita sintética e natural respectivamente. Os resultados mostraram que os valores de adsorção ficaram próximos e tem grande potencial para utilização em sistemas de tratamento de águas residuárias devido ao baixo custo de obtenção e eficiência em tratamentos com pH próximos da neutralidade.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fosfato, Óxidos de Ferro, Contaminação Hídrica, Saneamento Rural.

### **INTRODUÇÃO**

O crescimento das cidades tem provocado alterações no meio ambiente, como a geração de resíduos sólidos e líquidos ocasionando por vezes poluição dos solos e das águas superficiais e subterrâneas. Neste contexto a utilização de mecanismos para atenuar esta poluição se faz necessária.

Uma das fontes de poluição no meio rural é a geração de resíduos através da produção de dejetos de animais. O despejo de dejetos de animais no solo ou nas águas superficiais, sem tratamento adequado pode ocasionar problemas ambientais como a contaminação de cursos d'água e rios devido à elevada carga orgânica e a presença de nutrientes como o nitrogênio e fósforo.

O fósforo é o décimo elemento na natureza, e embora não seja o maior contaminante, desde que retido facilmente na superfície e subsuperfície do solo devido a mudanças químicas e adsorção, tem grande importância, pois quando carreado do solo para as águas superficiais por processos erosivos, podem provocar a eutrofização das águas.

O fósforo não ocorre na forma elementar por ser facilmente oxidado, e os compostos comumente encontrados no solo são apatitas, sobretudo as fluorapatitas, e apesar de relativamente abundante na litosfera não é exigido em quantidades grandes pelas plantas (MELLO et al., 1987). Está presente, tipicamente, como íon fosfato em sistemas de tanques sépticos, lixiviado de disposição sanitária no solo e em sistemas de disposição direta no solo de águas residuárias.

Os estudos envolvendo os óxidos de ferro têm se tornado importante devido os seus mais variados usos pelo fato que além de ser componente de sistemas naturais, tem sido utilizado nas áreas de engenharia civil, sanitária e química, mais recentemente nas áreas de biologia e ciências médicas (BIGHAM et al. 2002).

O fosfato pode se ligar fortemente com minerais de Fe e Al em solos que tendem de ácido para neutro e se ligar com Ca em solos que tendem de neutro para alcalino (CANTER et al. 1987).

De um grupo de quinze óxidos e hidróxidos de ferro oito são de importância nos estudos de ciência do solo, geologia e mineralogia: Lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH), ferrihidrita ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), goethita ( $\alpha$ -FeOOH), akaganeita ( $\beta$ -FeOOH), feroxita ( $\delta$ '-FeOOH), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e hematita ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (COSTA e BIGHAM, 2009). Assim as nanopartículas sintéticas de ferro apresentam propriedades interessantes, pois estão na forma pura o que não acontece na natureza, tendo assim importância em estudos de geologia, mineralogia e mais recentemente nas áreas de engenharia ambiental e sanitária (COSTA & BIGHAM, 2009).

A característica amorfa de alguns dos óxidos de ferro como a Goethita, gera um revestimento de partículas em seu entorno carregadas negativamente e em função disto a carga característica das partículas do solo é alterada, mudando também as suas propriedades físico-químicas (YONG, 2001). Os óxidos apresentam características que são dependentes do pH. A goethita passa a adsorver cátions apenas em pH acima de 9, valor esse que raramente é alcançado em solos intemperizados do Brasil.

Segundo Orlov (1992), a adsorção é um termo geral que se refere à acumulação na interface sólido-solução, pode ser resultante de uma interação química ou física com a superfície. As isotermas de adsorção são modelos matemáticos utilizados para descreverem as relações de equilíbrio entre a quantidade de um elemento adsorvido e a quantidade remanescente na solução final (OLSEN e WATANABE, 1957).

Olsen e Watanabe (1957) foram os pioneiros na utilização para o cálculo da Capacidade Máxima de Adsorção de Fósforo (CMAP) dos solos. A isoterma exige duas implicações básicas: (a) a adsorção ocorre em uma monocamada e (b) a energia de ligação não varia com a quantidade de elemento adsorvido (VILAR, 2010).

A elevada afinidade que os óxidos de ferro têm pelo íon fosfato pode se tornar importante para remoção deste elemento de água residuária, porém os seus efeitos quando em solução, ainda não são bem conhecidos quando relacionados contaminação de águas, além do fato de que posteriormente o fósforo adsorvido pelo óxido de ferro, pode ser separada por processos físico-químicos.

Este trabalho teve por objetivo determinar a capacidade máxima de adsorção de fósforo por goethita nanopartícula sintética e goethita natural obtida por processo de dissolução seletiva, verificando o seu potencial para utilização em sistemas de tratamento de águas residuárias.

## **MATERIAIS E METODOS**

### **Obtenção do óxido de ferro natural**

As rochas intemperizadas foram coletadas na região Sudoeste do Paraná, que possuem solos classificados como Latossolos Brunos em função de que esta classe de solo é abundante na região e possui vários óxidos de ferro sendo uma delas a goethita conforme descrito por Sambatti (2004).

As rochas foram moídas em moinho para que ficassem com granulometria próxima da fração argila. Após foi separada uma massa de 50 g de amostra (rocha), sendo colocados em frascos de agitação com capacidade de 0,5 L. Em seguida, adicionou-se NaOH 0,02 mol L<sup>-1</sup> como agente dispersante sendo submetidas à dispersão mecânica utilizando-se dispersor de solos. Separaram-se a fração areia por tamisamento (retido em peneira com malha de 0,053 mm) e a fração argila por sifonamento após sedimentação da fração silte, conforme lei de Stokes. Após separação, a fração argila foi floculada com MgCl<sub>2</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, sendo o excesso de Mg<sup>2+</sup> e Cl<sup>-</sup> removido por lavagens sucessivas com água deionizada. Em seguida, o material foi congelado em N<sub>2</sub> líquido e liofilizado (PERROTT, 1977). A dissolução da caulinita e da gibbsita foi realizada na fração argila, utilizando-se NaOH 5 mol L<sup>-1</sup> a quente (KÄMPF & SCHWERTMANN, 1982).

### **Síntese de óxido de ferro (goethita)**

A síntese da goethita foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Schwertmann e Cornell (2000) em duas bateladas. Foram dissolvidas 9,9 gramas de cristais não oxidados de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O em um litro de água destilada, porém sem o prévio aborbulhamento por N<sub>2</sub> para remover o oxigênio dissolvido. A solução foi preparada em um becker plástico de dois litros de boca larga, tendo adicionado 110 ml de solução de NaHCO<sub>3</sub> 1M. A oxidação completou dentro de 48 horas. Durante este período, a cor da suspensão mudou de um verde azulado para ocre. O pH durante a oxidação foi mantido em torno de 7 devido ao tamponamento do NaHCO<sub>3</sub>.

### **Caracterização dos óxidos de ferro**

Triplicatas do material, na forma de pó (aproximadamente 1 g), foram colocadas em porta amostra e analisadas por fluorescência de Raios-X em equipamento Shimadzu EDX-7000.

O resíduo, na forma de pó foi submetido à análise de difração de raios X (DRX) num equipamento equipado com cátodo de Co, filtro de Ni e radiação K $\alpha$ , operando a 30 mA e 40 kV. A velocidade de varredura foi de 0,02 °2 $\theta$  por 0,6 s, numa amplitude de 10 a 70 °2 $\theta$  para os óxidos de Fe concentrados (EMBRAPA, 1997).

### **Adsorção de fosforo em óxidos de ferro sintético e natural**

A determinação da Capacidade Máxima de Adsorção de fosforo (CMAP) por óxidos de ferro sintético e natural, foi feita segundo descrito por Villar et al. (2010).

Duplicatas, com 100mg de amostra, serão colocadas em tubos de vidro com tampa que receberão soluções de KCl 0,01M ou CaCl<sub>2</sub> 0,01M com pH igual a 6, e quantidades crescentes dos metais pesados (zinco, chumbo, cádmio) (0; 10; 20; 40; 80; 160 mg.dm<sup>-3</sup> de P) na forma solúvel. Em seguida os tubos serão agitadas horizontalmente em mesa agitadora a 60 oscilações por minuto durante 4 horas e após 24 horas de contato mineral soluções, serão centrifugados por 30 minutos à 4000 rpm e então será realizada a determinação dos íons remanescentes na solução sobrenadante através de método descrito no manual de análise de solos da EMBRAPA, (1997).

As quantidades adsorvidas foram determinadas por diferença entre as concentrações iniciais e as concentrações equilíbrio das soluções. Os valores das concentrações de equilíbrio e os respectivos valores de elementos adsorvidos foram então submetidos ao ajuste da isoterma de Langmuir, que depois de linearizada, foram utilizadas para estimar o valor da CMAP a partir da declividade da reta e energia de ligação a partir do valor da interseção, conforme descrito por (VILLAR et al. 2010).

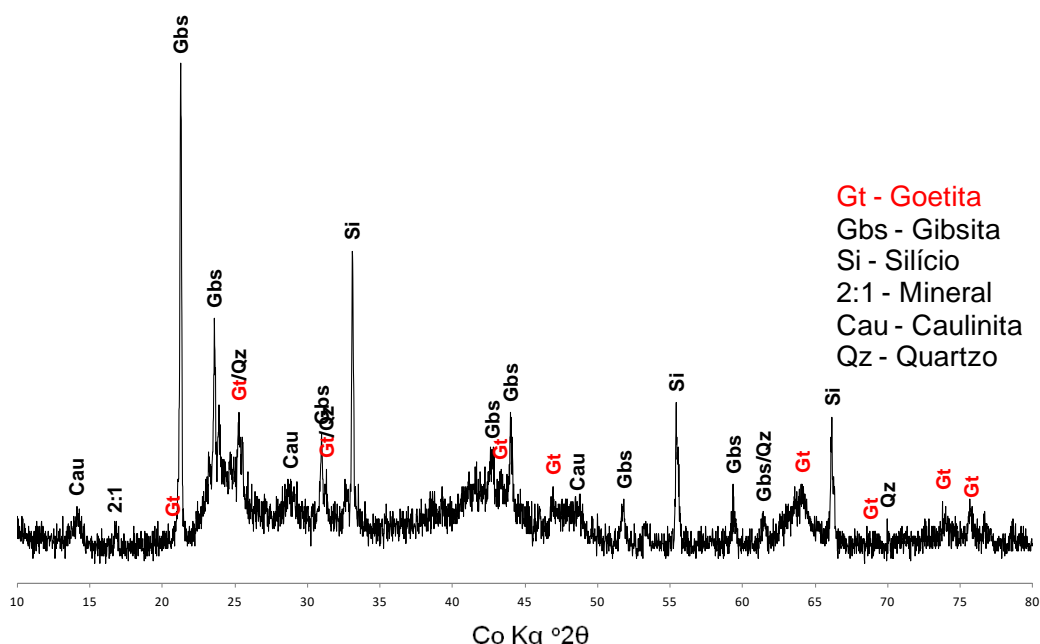
## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados da dissolução seletiva, analisados por difração por Raios-X apresentados na figura 1 mostram que os minerais que estavam presentes na amostra inicial (figura 1) antes da dissolução não aparecem na

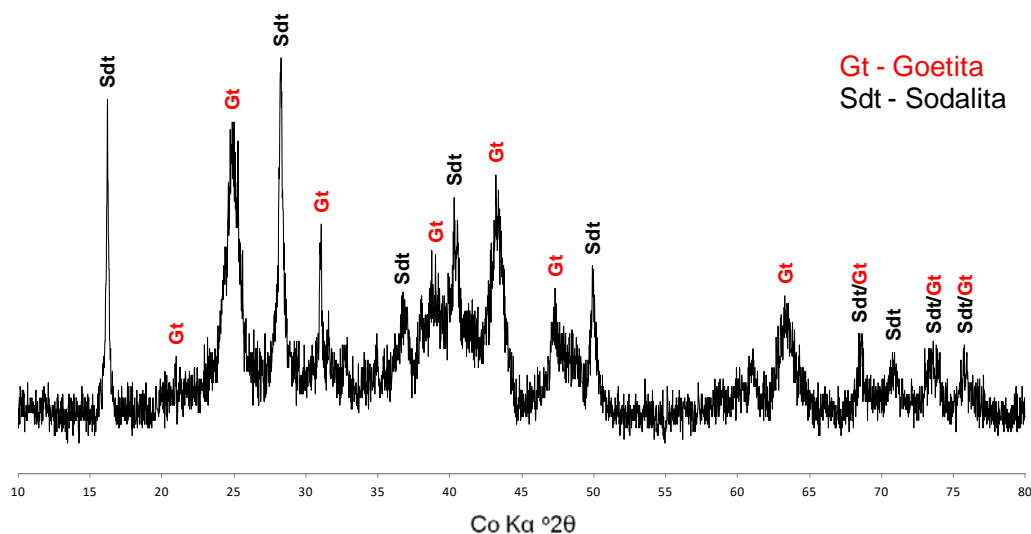
amostra após a dissolução e antes da lavagem (figura 2) e que após a lavagem ácida sobram somente a goethita e o quartzo (figura 3). A goethita nanopartícula sintética é apresentada na figura 4.

Os resultados dos difratogramas de Raio-X mostrados nas figuras 1, 2, 3 e 4, possuem os picos característicos e intensidades compatíveis com o padrão ICDD-PDF: 081-0464 para goethita, ICDD-PDF: 029-0041 para gibsitita, ICDD-PDF: 027-1402 para silício, ICDD-PDF: 001-0527 para caulinita, ICDD-PDF: 074-2220 para quartzo e ICDD-PDF: 080-0625 para sodalita (JCPDS, 2003).

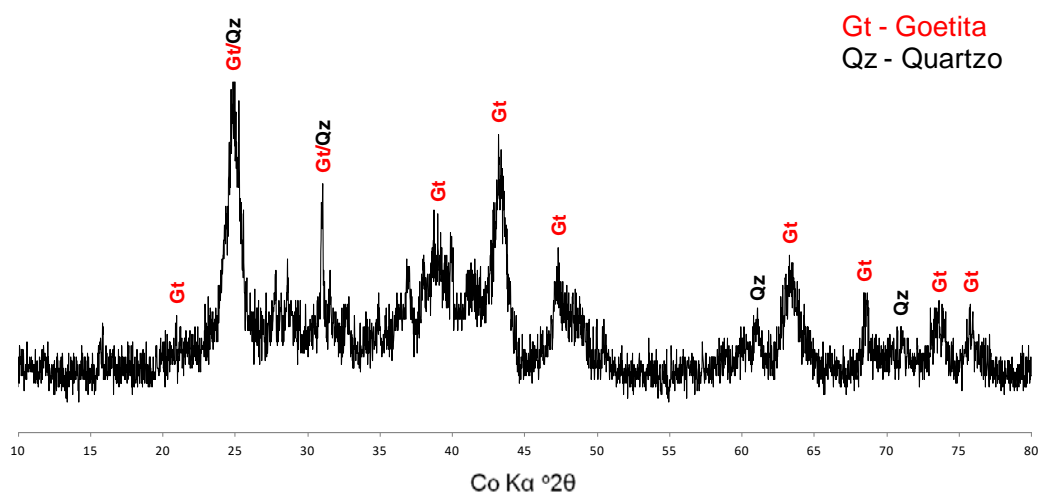
Os resultados da análise química por fluorescência de Raios-X por energia dispersiva é apresentada na tabela 1 e os valores confirmam os resultados obtidos por difração por Raios-X, onde na segunda coluna não aparece o elemento alumínio, que foi dissolvido e removido do sistema após a dissolução seletiva e lavagens sucessivas. Para a goethita sintética apresentada na terceira coluna da tabela 1 está de acordo com a qualidade do reagente utilizado que apresentava 99,0% de pureza e que os contaminantes possíveis eram o manganês e zinco, sendo que estes elementos não aparecem nos difratogramas, devido a sensibilidade do método, pois os elementos estão abaixo de 1,5%.



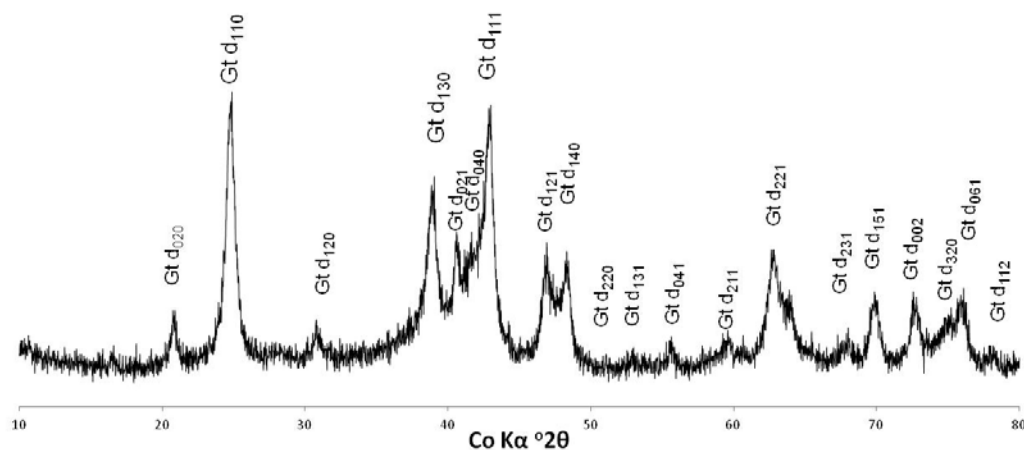
**Figura 1 – Difratograma de Raios-X antes da dissolução**



**Figura 2 – Difratomogramas de Raios-X após a dissolução e antes das lavagens ácidas.**



**Figura 3 – Difrátograma de Raios-X após a dissolução e após as lavagens ácidas.**



**Figura 4 – Difratoograma de Raios-X Goethita sintética.**

**Tabela 1 – Resultados da análise química por fluorescência de Raios-X por energia dispersiva.**

Elemento	Quantidade antes da dissolução	Quantidade após a dissolução	Goethita Sintética
Fe %	65.037	77.291	99.077
Si %	20.54	18.393	0.000
Al %	7.306	0.000	0.000
Ti %	4.104	3.545	0.000
P %	1.224	0.000	0.000
K %	0.752	0.000	0.000
V %	0.243	0.000	0.000
Cu %	0.232	0.151	0.000
Zr %	0.21	0.227	0.000
Ca %	0.164	0.043	0.000
Mn %	0.131	0.175	0.360
Zn %	0.057	0.000	0.303
S %	0.000	0.000	0.216

Na tabela 2 são apresentados os resultados da capacidade máxima de adsorção de fósforo para goethita sintética e goethita natural.

**Tabela 2 – Resultados do ajuste utilizando a isoterma de Langmuir.**

Óxido de Ferro	R <sup>2</sup>	CMAP	k
		µg.g <sup>-1</sup>	µg.mL <sup>-1</sup>
Goethita sintética	0.97433	5505.09	0.02841
Goethita natural	0.96516	5117.076	0.02859

k: constante relacionada com a energia de ligação do fosfato no óxido de ferro

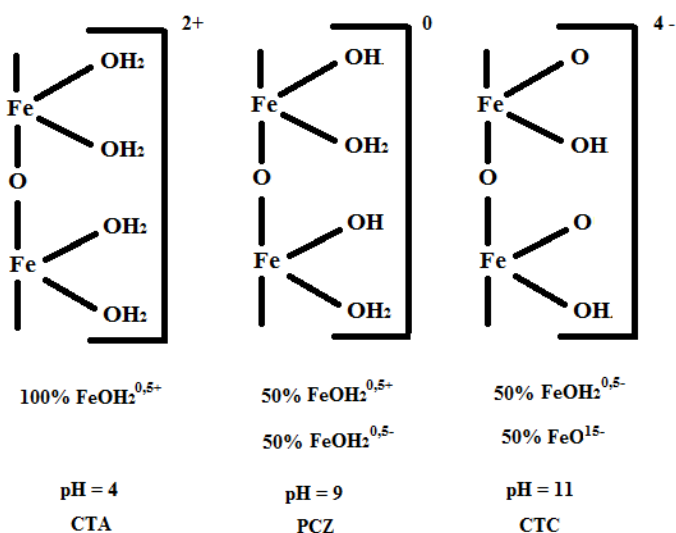
CMAP: capacidade máxima de adsorção de fósforo

Os resultados mostram que as quantidades adsorvidas ficaram próximas e as energias de ligação também. Os coeficientes de ajustes ficaram acima de 90% confirmando a excelente qualidade do ajuste.

A goethita tem elevada capacidade de adsorção de fósforo em função de que as ligações realizadas por este composto, tanto sintético como a natural, são de esfera interna e estas ligações são mais estáveis do que as ligações de esfera externa, porque envolve ligações iônicas ou covalentes entre os cátions metálicos e os ligantes (SPOSITO, 2008).

Villar et al., 2010, estudando a capacidade máxima de adsorção de fósforo em Latossolos no Estado do Paraná, constataram a grande quantidade de fósforo adsorvido no solo influenciada pela presença de goethita na fração argila do solo.

A faixa de pH utilizada neste trabalho ficou ao redor de 6,2 o que indica que a predominância de cargas positivas na estrutura dos óxidos de ferro conforme mostrado na figura 5.



**Figura 5 - Variação da carga em função do pH das goethitas.**

Fonte: COSTA e BIGHAM (2009).

Assim explicação para a eficiência na adsorção de fosfato por óxidos de ferro diz respeito ao ponto de carga zero (PCZ), definido como o ponto onde cargas positivas e negativas se equilibram abaixo da qual os minerais adsorvem ânions e acima adsorvem cátions (SPOSITO, 2008).

O pH é um dos fatores que influencia fortemente a adsorção do fosfato por óxidos de ferro, assim outras pesquisas são necessárias para determinar em qual pH tem-se a maior eficiência. (COSTA e BIGHAM, 2009).

Motta et al.2002, estudando principais Latossolos brasileiros, constatou uma adsorção que variou de 324 mg.kg<sup>-1</sup> em Latossolos amarelos a 3000 mg.kg<sup>-1</sup> em Latossolos Vermelhos e constatou que as maiores adsorções estão relacionados à presença de óxidos de ferro cristalinos como hematita e maghemita e os teores

de goethita nestes solos estudados era proporcionalmente pequenos quando comparados aos outros óxidos de ferro.

## CONCLUSÕES

Os óxidos de ferro sintético e natural apresentaram elevada capacidade de adsorção de fósforo.

A energia de ligação obtida pelo ajuste da isoterma de Langmuir, demonstrou que tanto a goethita nanopartícula sintética e a goethita natural são equivalentes.

Existe elevado potencial de uso da goethita natural para utilização em sistemas de tratamento de água residuária para remoção do fósforo, devido ao baixo custo para obtenção.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BIGHAM J. M.; FITZPATRICK R. W.; SCHULZE D. G. Iron oxides. In: DIXON J. B.; SCHULZE D. G. (Org.). *Soil mineralogy with environmental applications*. v. 7. *Soil Science Society of America*, Madison, p. 323–366, 2002.
2. CANTER, L. W.; KNOX, R. C.; FAIRCHILD, D. M. *Ground water quality protection*. New York: Lewis Publishers Inc., 256 p, 1987.
3. COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M. *Óxidos de ferro*. In: MELO, V. F.; ALLEONI, R. F. (eds.) *Química e mineralogia do solo*, parte 1. Viçosa, SBCS, 695p, 2009.
4. EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solo*. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro, 212 p. 1997. (EMBRAPACNPS. Documentos, 1).
5. JOINT COMMITTEE ON POWER DIFFRACTION STANDARDS – JCPDS. International Center for Diffraction Data, 2003.
6. KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequência in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic Soils. *Geoderma*, v. 29, p.27-39, 1982.
7. MELLO, F. A. F.; BRASIL SOBRINHO, M. O. C.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R. F.; COBRA NETTO, A.; KIEHL, J. C. *Fertilidade do solo*, Piracicaba: Nobel, 1987.
8. MOTTA, P. E. F., CURI, N., SIQUEIRA, J. O., VAN RAIJ, B., FURTINI NETO, A. E. & LIMA, J. M. Adsorção e formas de fósforo em latossolos: influência da mineralogia e histórico de uso. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.26, p.349-359, 2002
9. OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Science Society of America Journal*, v. 21, n. 2, p. 144-149, 1957.
10. ORLOV, D. S. *Soil chemistry*. Brookfield, VT:AA Balkema Publishers, 1992, 390p.
11. PERROTT, K.W. Surface charge characteristics of amorphous aluminosilicates. *Clays and Clay Minerals*, v.25, p.417-421, 1977.
12. SAMBATTI, J. A. *Mineralogia e adsorção de fósforo da fração argila de latossolos provenientes do intemperismo de rochas vulcânicas do terceiro planalto paranaense*, 2004. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual de Maringá, 2004.
13. SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. *Iron oxides in the laboratory - Preparation and characterization*. Weinheim: Verlagsgesellschaft, 2000, 188p
14. SPOSITO, G. *The Chemistry of Soils*. New York: Oxford University, 2008. 344 p.
15. VILAR, C.C.; COSTA, ACS, HOEPERS, A., SOUZA JUNIOR, I.G. DE. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo (Impresso)*, v.34, p.1059 - 1068, 2010.
16. YONG, R.N. *Geoenvironmental engineering: contaminated soils, pollutant fate and mitigation*. CRC Press LLC. 2001. p.42.