

## USO DE ISOTERMAS DE FREUNDLICH E LANGMUIR NA AVALIAÇÃO DE ADSORÇÃO DE FOSFATO EM ÓXIDOS DE FERRO SINTÉTICOS

NALDISYA DROSDROCKY GONÇALVES<sup>1</sup>, JESSICA TIOSSI NAKA<sup>2</sup>,  
JEFFERSON SUSSUMU DE AGUIAR HACHIYA<sup>3</sup>, MARCELO ESTEVAM<sup>4</sup>,  
MARCELO HIDEMASSA ANAMI<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Estudante, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, (43) 3315-6100, naldisyadrosdrocky@gmail.com

<sup>2</sup> Estudante, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, (43) 3315-6100, jehtioossi.utf@gmail.com

<sup>3</sup> Professor, MSc, Instituto Federal do Paraná – Campus Londrina, (43) 3878-6100, jefferson.hachiya@ifpr.edu.br

<sup>4</sup> Professor, DSc., Instituto Federal do Paraná – Campus Londrina, (41) 3595-7644, marcelo.estevam@ifpr.edu.br

<sup>5</sup> Professor, DSc., Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, (43) 3315-6100, mhanami@utfpr.edu.br

Apresentado no  
XLVI Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2017  
30 de julho a 03 de agosto de 2017 - Maceió - AL, Brasil

**RESUMO:** A adsorção é considerada um dos fatores de sustentabilidade de ecossistemas naturais, pois forma uma reserva de nutrientes para posterior liberação às plantas, porém, a adsorção do elemento fósforo é indesejável, e os óxidos de ferro tem grande influência neste processo. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção de fosfato por óxidos de ferro sintéticos. Os óxidos de ferro sintetizados foram a goethita, magnetita, maghemita e hematita. Os ensaios foram conduzidos em bateladas com as análises em triplicata contendo 100mg de cada óxido de ferro e 10 ml de soluções de KCl 0,01M com quantidades crescentes de fosfato (0; 10; 20; 40; 80; 120; 200 mg.dm<sup>-3</sup> dos íons) na forma solúvel. Os compostos sintetizados apresentaram pureza elevada e os difratogramas de Raio-X corresponderam aos padrões ICCD-PDF. Os modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir foram adequados para descrever a adsorção do fosfato, sendo a adsorção máxima, estimada pelo modelo de Langmuir, de: 10.924,99 mg.kg<sup>-1</sup>; 6.163,91 mg.kg<sup>-1</sup>; 3.120,92 mg.kg<sup>-1</sup>; e 2.750,80 mg.kg<sup>-1</sup>, para goethita, magnetita, maghemita e hematita respectivamente. Com isso, podemos concluir que dos óxidos de ferro estudados, a goethita influencia fortemente a adsorção de fosfato no solo, seguida por magnetita, maghemita e hematita.

**PALAVRAS-CHAVE:** Goethita, magnetita, maghemita.

## USE OF FREUNDLICH AND LANGMUIR ISOTHERMS IN THE EVALUATION OF PHOSPHATE ADSORPTION IN SYNTHETIC IRON OXIDES

**ABSTRACT:** The adsorption is considered one of the factors of sustainability of natural ecosystems, because it forms a reserve of nutrients for later liberation for plants, but the adsorption of the element phosphorus is undesirable and the iron oxides have great influence on this process. Therefore, the objective of this study was to evaluate the phosphate adsorption by synthetic iron oxides. The iron oxides synthesized were goethite, magnetite, maghemite and hematite. The assays were performed in batches with triplicate analyzes containing 100 mg of each iron oxide and 10 ml of 0.01M KCl solutions with increasing amounts of phosphate (0, 10, 20, 40, 80, 120, 200, 200 mg.dm<sup>-3</sup> - of the ions) in the soluble form. The synthesized compounds showed high purity and the X-ray diffractograms corresponded to the ICDD-PDF standards. The Freundlich and Langmuir isotherm models were adequate to describe the adsorption of the phosphate, being the maximum adsorption, estimated by the

Langmuir model, of: 10,924.99 mg.kg<sup>-1</sup>; 6,163.91 mg.kg<sup>-1</sup>; 3,120.92 mg.kg<sup>-1</sup>; and 2,750.80 mg.kg<sup>-1</sup>, for goethite, magnetite, maghemite and hematite respectively. With this, we can conclude that, of the iron oxides studied, goethite strongly influences the adsorption of phosphate in the soil, followed by magnetite, maghemite and hematite.

**KEYWORDS:** Goethite, magnetite, maghemite.

## INTRODUÇÃO

A sustentabilidade de ecossistemas parte do princípio de que a termodinâmica comanda os mecanismos de troca de matéria e energia nos sistemas naturais e econômicos, assim o conceito de sustentabilidade pode ser entendido como a habilidade que um sistema tem de manter sua estrutura com o passar do tempo (IPEA, 2010).

Neste contexto o solo como um sistema natural, sofre alterações com o aumento do intemperismo, principalmente em condições tropicais, mudando gradualmente sua característica de fonte de nutrientes para a de dreno, tornando-se mais eletropositivos e com grande capacidade de adsorver e reter ânions, tais como os fosfatos (NOVAIS & SMYTH, 1999). A adsorção de íons nos óxidos de ferro regula a mobilidade em várias partes do ecossistema, como o solo, rios, lagos e oceanos e o seu transporte entre essas partes. (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

A adsorção de fósforo é um fenômeno comum a todos os solos, desde os menos até os muito intemperizados, diferindo na sua capacidade de adsorção. Ao adicionar fósforo ao solo muito intemperizados, parte é adsorvida por minerais secundários da fração argila, principalmente oxi-hidróxidos de ferro e alumínio e outra parte, precipita com íons cálcio presentes na solução do solo. Em solos menos intemperizados e de pH entre neutro a alcalino, parte desse fósforo é adsorvido à superfície de minerais secundários da fração argila, com maior presença de minerais 2:1 e baixo teor de oxi-hidróxidos de ferro e de alumínio, sendo que parte precipita com o cálcio da solução do solo (FARIAS, 2009).

Uma isoterma visa representar a relação de consumo/reagente em uma reação química, em função da temperatura constante. Existem diversas isotermas: Langmuir, Freundlich, Temkin e Gunary. A isoterma de Langmuir é a mais utilizada, conforme descrito por Novais e Smyth (1999). Os modelos de adsorção de Freundlich e Langmuir retratam a quantidade adsorvida de uma concentração variante de um elemento em relação à fração sólida de minerais. O estudo utilizando o método laboratorial é preferível, pois à campo é difícil medir alterações ambientais (FULLER, 1986).

Os primeiros estudos realizados para avaliar a adsorção de fosfato em solos utilizando o modelo de Langmuir foram feitos por Olsen e Watanabe (1957), onde constataram que a reação inicial do fosfato é com os íons trocáveis de ferro, alumínio e cálcio e posteriormente com os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio.

O elemento fósforo na forma de fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) de acordo com Fontes, Camargo e Sposito (2001), tem tendência a se ligar aos óxidos de ferro pelo processo de adsorção formando uma ligação covalente. Esta elevada afinidade que os óxidos de ferro têm pelos íons fosfato, os torna potencialmente indesejável do ponto de vista de drenagem do nutriente nos sistemas ambientais.

Considerando que a adsorção pode ser descrita como a acumulação de certa substância em uma interface sólido-líquido ou sólido-gasoso, do ponto de vista ambiental é importante estudar a dinâmica e determinar o saldo positivo ou negativo de determinados nutrientes em uma comunidade ecológica, este trabalho teve por objetivo avaliar a adsorção de fosfato por óxido de ferro sintético utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.

## MATERIAL E MÉTODOS

### **Síntese de goethita ( $\alpha$ -FeOOH).**

A síntese da goethita foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Schwertmann e Cornell (2000). Foram realizadas dezessete bateladas, em cada batelada foram dissolvidos 13,9 gramas de cristais não oxidados de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (p.a. com 99% de pureza) em um litro de água destilada. Posteriormente foi adicionado 110 ml de solução de  $\text{NaHCO}_3$  1M em cada batelada. A oxidação ocorreu em um período de 48 horas e no decorrer do processo a solução passou a ter uma coloração marrom-amarelada. O pH durante a oxidação manteve-se em torno de 7 devido ao tamponamento do  $\text{NaHCO}_3$ . Foi realizado um processo de lavagem na qual se retirou o sobrenadante para eliminar substâncias não desejadas (sais) no produto final.

### **Síntese de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).**

A síntese da magnetita foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Schwertmann e Cornell (2000). Para a realização da síntese foram utilizados 166,7 gramas de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em três litros de água destilada. Para cada batelada foram adicionados 1200 ml de  $\text{NaOH}$  1M, o pH foi mantido entre 7,5 e 8,0 em 48 horas.

O controle do pH é crucial para a obtenção da magnetita, pois pHs menores que 7,5 a 8,0 podem resultar em lepidocrocita.

O óxido de ferro obtido inicialmente pode ser reconhecido pela sua cor preta e caráter magnético.

### **Síntese de maghemita ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).**

A maghemita sintética foi produzida a partir do aquecimento de outro óxido de ferro, a magnetita, conhecida pelo seu caráter magnético e sua coloração negra. O método utilizado foi o proposto por Schwertmann e Cornell, (2000). Depois de obter a magnetita, ela é aquecida em forno mufla por 250°C durante 4 horas. A maghemita tem coloração marrom e mantém o caráter magnético.

### **Síntese de hematita ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )**

A hematita sintética foi produzida a partir do aquecimento de um outro óxido de ferro, a magnetita, conhecida pelo seu caráter magnético e sua coloração negra.

O método utilizado foi o proposto por Schwertmann e Cornell, (2000). A magnetita foi aquecida a 650°C em forno mufla durante 4 horas e transformou-se em hematita. A hematita tem coloração avermelhada e sem caráter magnético.

### **Análise química dos materiais sintetizados.**

O material sintetizado na forma de pó foi analisado em Espectrômetro de fluorescência de Raios-X por energia dispersiva (EDX) modelo Shimadzu EDX-7000, pertencente ao laboratório de física do Instituto Federal do Paraná - Campus Londrina.

### **Difração por Raios-X.**

O material sintetizado na forma de pó foi analisado em um difratômetro de raios-X, em equipamento Shimadzu XRD 6000, pertencente ao COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá. Foi utilizada radiação  $\text{Co K}\alpha$  em passo de varredura (0,02 °2 $\theta$ , 2s).

### **Adsorção de fosfato em óxidos de ferro sintéticos.**

A determinação da capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) será determinada em todos os óxidos de ferro sintéticos e naturais, segundo descrito por Villar et al. (2010). Triplicatas, com 100 mg de amostras, foram colocadas em tubos Falcon que receberam 10 ml de soluções de  $\text{KCl}$  0,01M com quantidades crescentes de fósforo (0; 10; 20; 40; 80; 120; 200  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  dos íons) na forma solúvel. Em seguida os tubos foram agitados em agitador vortex durante 1 minuto e após 24 horas de contato, as soluções foram centrifugadas durante 10 minutos à 3000 rpm e então foi realizada a determinação dos íons remanescentes da solução sobrenadante através do método colorimétrico (EMBRAPA, 1997).

As concentrações iniciais (solução de KCL e quantidades crescentes de fósforo) foram realizadas da mesma forma que as concentrações com aplicação do óxido.

Para determinar a quantidade adsorvida, as duas concentrações (com e sem a aplicação do óxido) foram comparadas, o resultado da comparação apresentou a quantidade de fósforo adsorvido.

#### **Isoterma de adsorção de fósforo.**

O ajuste de isotermas de adsorção foi feito utilizando-se os valores de fosfato do sobrenadante e as respectivas concentrações adsorvidas utilizando o software ORIGIN<sup>®</sup>. A forma hiperbólica da isoterma de Langmuir é:  $X/M = (abC)/(1+aC)$ , onde X/M é a quantidade do elemento adsorvido pelo solo; b é a capacidade máxima de adsorção do elemento (CMAP); C é a concentração do elemento na solução de equilíbrio (sobrenadante); e a é a constante relacionada com a energia de ligação do elemento ao sólido. A isoterma de Freundlich é descrita por:  $X/M = K_F C^{1/n}$ , onde  $K_F$  é o coeficiente de adsorção de Freundlich; C é a concentração do elemento na solução de equilíbrio (sobrenadante); e 1/n é a constante relacionada a heterogeneidade da superfície.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados da análise química feita por espectrometria de fluorescência por raios-X (EDX) estão apresentados na tabela 1. Os resultados são compatíveis com a pureza dos reagentes utilizados, que apresentavam teores mínimos de aproximadamente 99,0% de ferro.

TABELA 1. Resultados da análise química por EDX para os óxidos de ferro sintéticos.

<b>Óxido de Ferro</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>S</b>	<b>Ca</b>
			(%)		
<b>Goethita</b>	99,32	0,364	0,313	0,000	0,000
<b>Magnetita</b>	98,80	0,600	0,420	0,180	0,000
<b>Maghemita</b>	98,74	0,600	0,450	0,210	0,000
<b>Hematita</b>	99,00	0,600	0,330	0,000	0,070

Os resultados dos difratogramas de Raios-X são apresentados na figura 1 e mostram que os óxidos de ferro sintetizados possuem os picos característicos e intensidades compatíveis com o padrão ICDD-PDF: 081-0464 para goethita, assim como os mostrados na figura 2, para a magnetita sintetizada, que também possuem os picos característicos e intensidades compatíveis com o padrão ICDD-PDF 019-0629 para magnetita, os mostrados na figura 3, para a maghemita sintetizada, que também possuem os picos característicos e intensidades compatíveis com o padrão ICDD-PDF: 039-1346 para maghemita, os mostrados na figura 4, para a hematita sintetizada, que também possuem os picos característicos e intensidades compatíveis com o padrão ICDD-PDF 33-0664 para hematita (JCPDS, 2003).

Os três picos mais intensos estão apresentados nas figura 1, 2, 3 e 4 para cada óxido de ferro, está indicado pela seta vermelha.

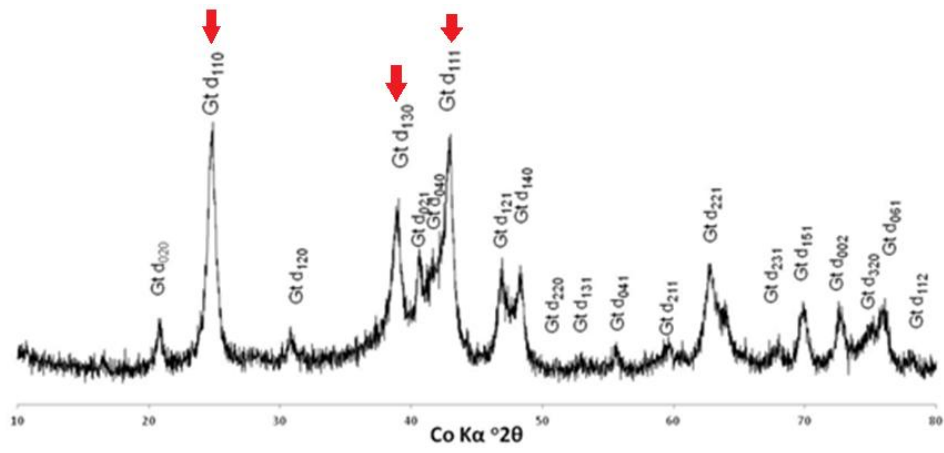


FIGURA 1. Difratoograma de Raios-X para goethita

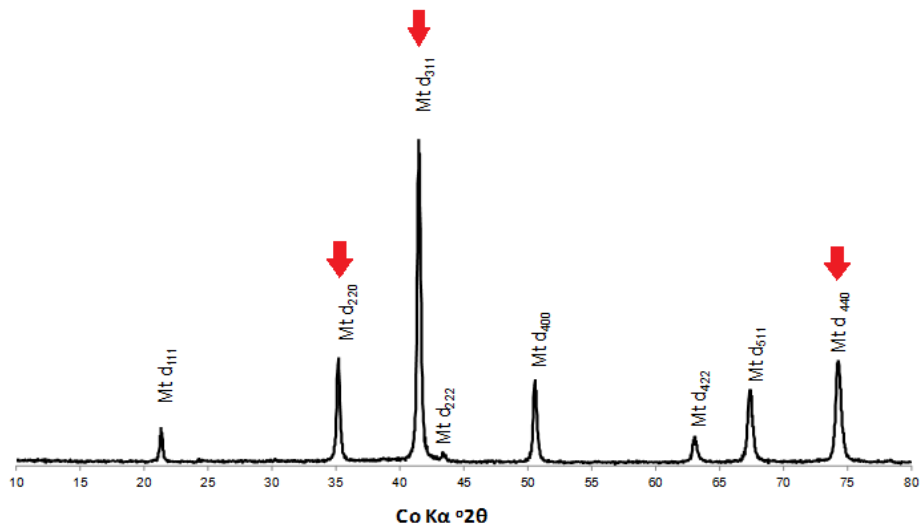


FIGURA 2. Difratoograma de Raios-X para magnetita

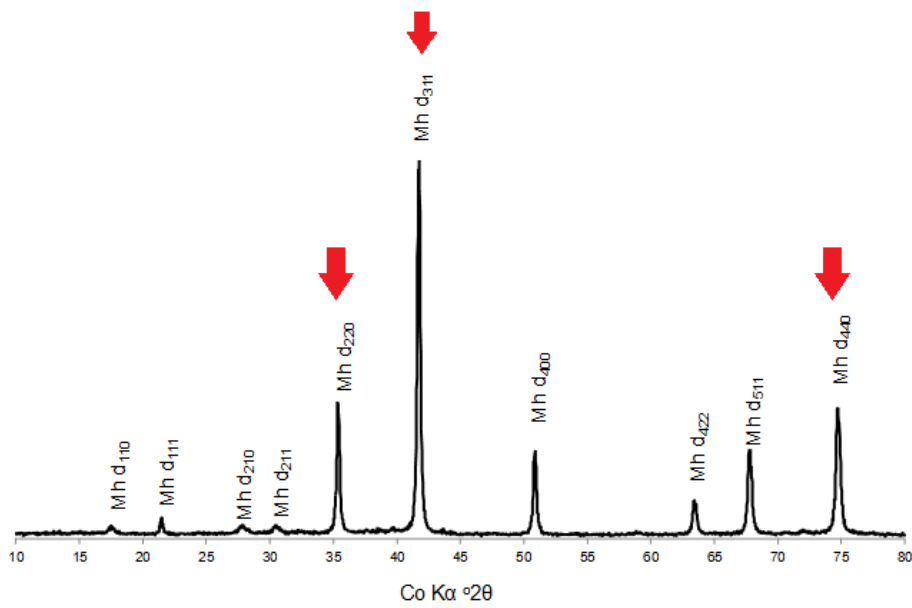


FIGURA 3. Difratoograma de Raios-X para maghemita

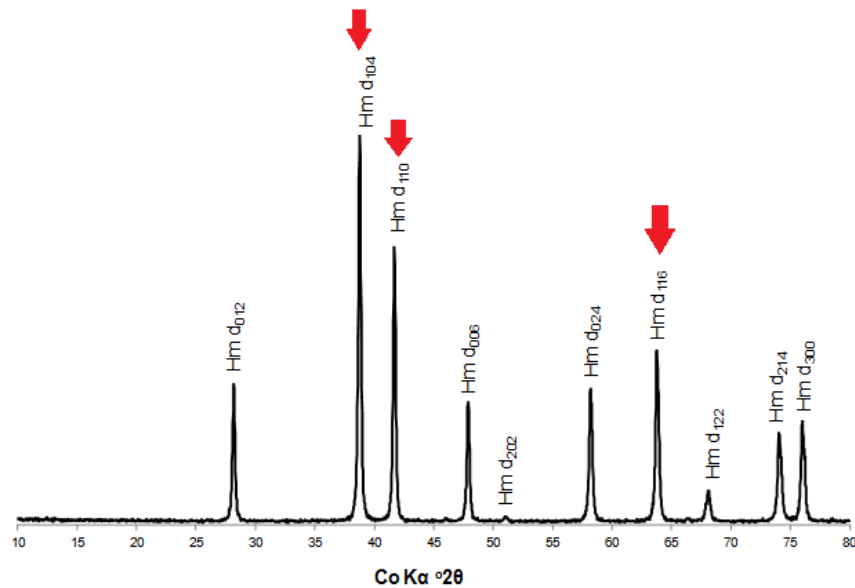


FIGURA 4. Difratoograma de Raios-X para hematita

A tabela 2 apresentam os resultados da adsorção utilizando o modelo de Langmuir.

TABELA 2. Adsorção de fósforo obtidos a partir do modelo de Langmuir.

Óxido de Ferro	CMAP mg.kg <sup>-1</sup>	a mg.L <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>Goethita</b>	10924,99	0,030	0,83*
<b>Magnetita</b>	6163,91	0,013	0,97*
<b>Maghemita</b>	3120,92	0,033	0,97*
<b>Hematita</b>	2750,80	0,023	0,72*

\* - diferem significativamente a nível de 5%.

Goethita apresentou a maior CMAP, corroborando com o afirmado por Villar et al. (2010), que trabalharam com solos subtropicais ricos em ferro e alumínio onde os maiores valores de CMAP foram encontrado em solos com maiores somatórios dos teores de ferro e alumínio associados a maior área superficial específica.

Torrent, Barrón e Schwertmann, (1990), estudando adsorção e dessorção de fosfato em goethita sintética encontraram resultados de adsorção na faixa de 1840 a 8980 µg P g<sup>-1</sup> após um dia a pH 6,0 ficando os resultados próximos aos encontrados nesta pesquisa. Os valores de energia de ligação foram maiores para maghemita e para goethita, e os menores para hematita e magnetita.

A tabela 3 apresentam os resultados das constantes do modelo de Freundlich.

TABELA 3. Constantes de Freundlich obtidos a partir dos resultados de adsorção de fósforo.

Óxido de Ferro	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>
<b>Goethita</b>	973,03	0,4812	0,83*
<b>Magnetita</b>	231,60	0,5777	0,97*
<b>Maghemita</b>	367,24	0,3992	0,97*
<b>Hematita</b>	1320,07	0,1495	0,72*

\* - diferem significativamente a nível de 5%.

Segundo Nascimento et al., (2014) quanto maior o valor de n (menor o valor de 1/n),

mais forte é a interação entre o adsorvente e adsorvato. Assim a magnetita tem a maior interação, seguido por goethita, maghemita e hematita. Estes dados corroboram para goethita e para hematita que tem a maior e a menor interação respectivamente, pois as ligações entre os compostos e o fosfato são de esfera interna e externa respectivamente (SPOSITO, 2008).

As figuras 5, 6, 7 e 8 apresentam os valores obtidos em laboratório de fosfato adsorvido aos óxidos de ferro, goethita, magnetita, maghemita e hematita respectivamente, a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

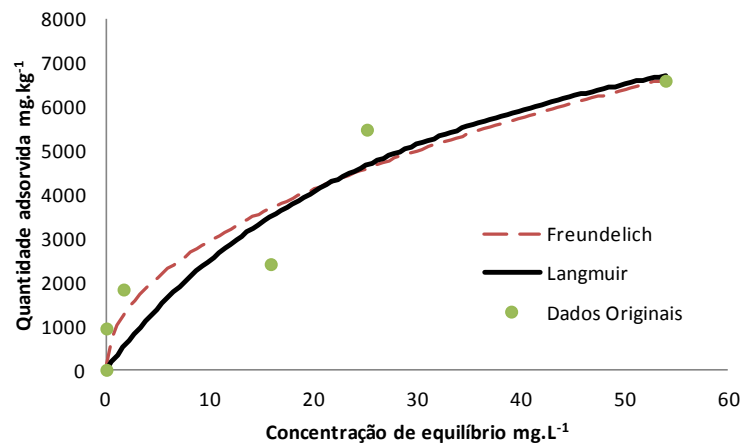


FIGURA 5. Adsorção de fosfato em goethita sintética em função da concentração de equilíbrio, e curvas obtidas a partir de valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

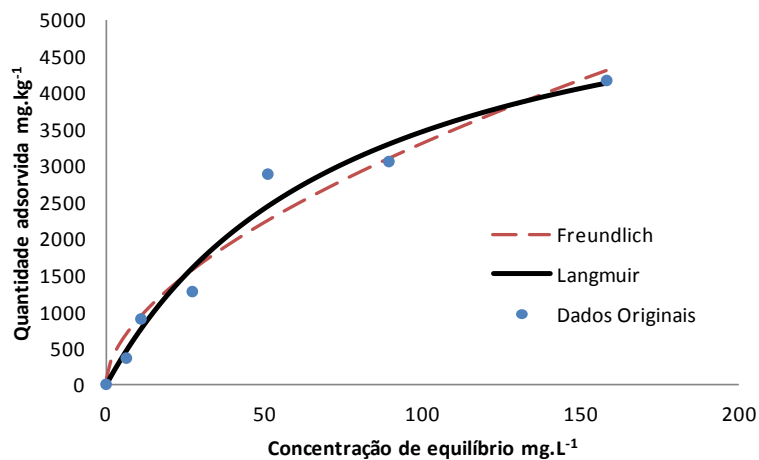


FIGURA 6. Adsorção de fosfato em magnetita sintética em função da concentração de equilíbrio, e curvas obtidas a partir de valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

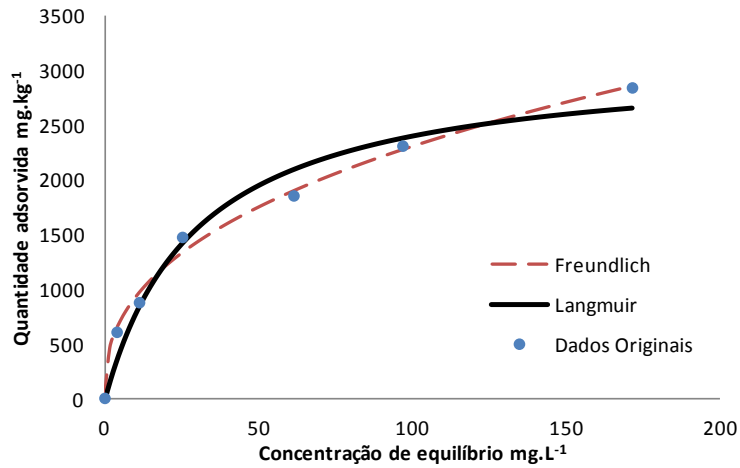


FIGURA 7. Adsorção de fosfato em maghemita sintética em função da concentração de equilíbrio, e curvas obtidas a partir de valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich

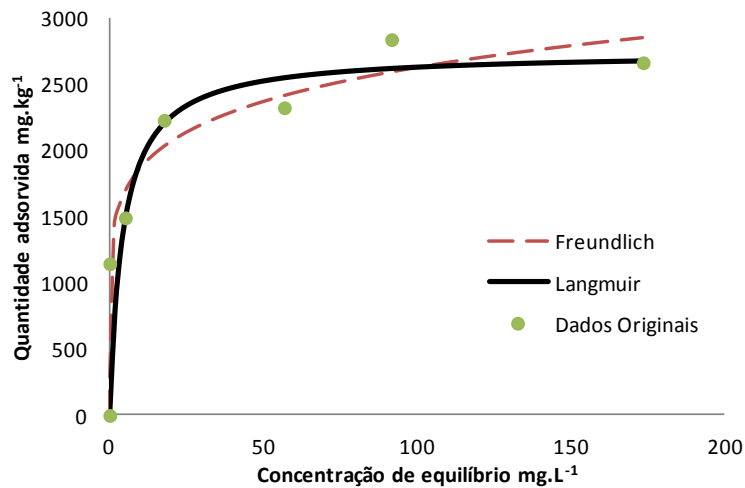


FIGURA 8. Adsorção de fosfato em hematita sintética em função da concentração de equilíbrio, e curvas obtidas a partir de valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

Para as menores e maiores concentrações de fósforo o modelo de Langmuir apresentou menor adsorção do que o modelo de Freundlich, sendo que nas concentrações intermediárias o modelo de Langmuir se apresentaram maiores para os quatro óxidos de ferro, assim tanto o modelo de Langmuir como o de Freundlich se mostraram adequados para descrever os valores de fosfato adsorvido pelos óxidos de ferro sintéticos.

Determinar a capacidade máxima de adsorção de fósforo é importante para compostos sintéticos puros, pois se pode fazer uma inferência da capacidade de adsorção quando se conhece os teores dos óxidos de ferro e outros minerais no solo. Assim os valores de adsorção são maiores do que os estimados no solo, pois os percentuais de óxidos de ferro são variáveis, possuem substituição isomórfica de ferro por alumínio e minerais, como a gibbsita, que adsorve grande parte do fosfato no solo.

## CONCLUSÕES

Podemos concluir que dos óxidos de ferro estudados, a goethita influencia fortemente

a adsorção de fosfato no solo, seguida por magnetita, maghemita e hematita e que os modelos de ajuste são adequados para descrever o processo de adsorção.

### **AGRADECIMENTOS:**

Ao Conselho Nacional Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Instituto Federal do Paraná (IFPR), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), COMCAP – Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá e Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro ao projeto.

### **REFERÊNCIAS**

- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence, and uses**. Weinheim: Wiley VCH, 2003. 664p.
- 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).
- FARIAS, D. R.; OLIVEIRA, F. H. T.; SANTOS, D.; ARRUDA, J. A.; HOFFMANN, R. B.; & NOVAIS, R. F. Fósforo em solos representativos do estado da paraíba: I- isotermas de adsorção e medidas do fator capacidade de fósforo. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa , v. 33, n. 3, p. 623-632, June 2009 .
- FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Sci. agric.**, Piracicaba , v. 58, n. 3, p. 627-646, Sept. 2001
- FULLER, W.H.; WARRICK, A.W. **Soils in waste treatment and utilization**. Boca Raton: CRC Press, 1986. v.2
- INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA - IPEA, **Sustentabilidade ambiental no Brasil : biodiversidade, economia e bem-estar humano**. Brasília : Ipea, 2010.640 p. (Série Eixos Estratégicos do Desenvolvimento Brasileiro ; Sustentabilidade Ambiental ; Livro 7)
- JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS – JCPDS. **International Center for Diffraction Data**, 081-0464; 33-0664; 019-0629; 039-1346, 2003
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais** - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.
- NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p
- OLSEN, S.R. & WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, 21:144-149, 1957.
- SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R.M. **Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization**. New York, VCH Publ, 2000. 156p.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2.ed. New York: Oxford University Press, 2008. 330p.
- TORRENT, J.; BARRON, V. & SCHWERTMANN, U. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 54:1007-1012, 1990.
- VILLAR, 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.