

ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE FOSFATO EM ÁGUA RESIDUÁRIA DE SUINOCULTURA POR ÓXIDOS DE FERRO SINTÉTICO.

RAFAEL FURLAN RODOLPHO¹, JEFFERSON SUSSUMU DE AGUIAR HACHIYA², MARCELO ESTEVAM³, DANIELE ALBUQUERQUE⁴, MARCELO HIDEMASSA ANAMI⁵

¹ Estudante, Instituto Federal do Paraná – Campus Londrina, (43) 3878-6100, rafaelrodolpho@gmail.com

² Professor, MSc, Instituto Federal do Paraná – Campus Londrina, (43) 3878-6100, jefferson.hachiya@ifpr.edu.br

³ Professor, DSc., Instituto Federal do Paraná – Campus Londrina, (41) 3595-7644, marcelo.estevam@ifpr.edu.br

⁴ Bióloga, MSc., Instituto Federal do Paraná – Campus Londrina, (43) 3878-6100, daniele.albuquerque@ifpr.edu.br

⁵ 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 produção sustentável de suínos deve ser feita respeitando o meio ambiente, tratando os dejetos adequadamente, para que não ocorram impactos ambientais negativos pela presença de nutrientes como o fosfato. Este trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade de adsorção e dessorção de fosfato, proveniente de água residuária de suinocultura, por óxidos de ferro sintéticos. Os óxidos de ferro sintetizados foram a goethita, magnetita, maghemita e hematita. A amostra de água residuária de suinocultura foi coletada em granja comercial, na entrada da lagoa de estabilização, apresentando teor de fosfato de 49,58 mg.L⁻¹. Os ensaios foram feitos em bateladas com as análises em triplicata, assim como a caracterização química dos compostos. Foi utilizada solução de Mehlich-1 para dessorver o fosfato adsorvido pelos óxidos de ferro. Os compostos sintetizados apresentaram pureza elevada e os difratogramas de Raio-X corresponderam aos padrões ICDD-PDF. Os resultados mostraram que a eficiência na adsorção foi: 93,31%; 44,01%; 62,95%; e 40,08% e a eficiência na dessorção foi: 82,01%; 31,93%; 47,74%; e 22,24% para goethita, magnetita, maghemita e hematita respectivamente. Podemos concluir que os óxidos de ferro tem elevado potencial para adsorver fosfato, sendo os melhores: goethita>maghemita>magnetita>hematita.

PALAVRAS-CHAVE: Goethita, magnetita, maghemita, hematita, nanopartículas.

PHOSPHATE ADSORPTION AND DESORPTION FROM SWINE WASTEWATER BY SYNTHETIC IRON OXIDES

ABSTRACT: The sustainable production of swine should be held respecting the environment, treating the wastes properly, so that negative environmental impacts do not occur due to the presence of nutrients such as phosphate. This study aimed to evaluate the adsorption and desorption capacity of phosphate, contained in swine wastewater, by synthetic iron oxides. The iron oxides synthesized were goethite, magnetite, maghemite and hematite. The swine wastewater sample was collected in a commercial farm, at the entrance of the stabilization pond, with a phosphate content of 49.58 mg.L⁻¹. Batch tests were performed with triplicate analysis, as well as the chemical characterization of the compounds. Mehlich-1 solution was used to desorb phosphate adsorbed by iron oxides. The synthesized compounds showed high purity and the X-ray diffractograms corresponded to the ICDD-PDF standards. The results showed that the adsorption efficiency was: 93.31%, 44.01%, 62.95% and 40.08%,

and the desorption efficiency was: 82.01%, 31.93%, 47.74% and 22.24% for goethite, magnetite, maghemite and hematite respectively. We can conclude that iron oxides have high potential to adsorb phosphate, the best being: goethite > maghemite > magnetite > hematite.

KEYWORDS: Goethite, magnetite, maghemite, hematite, nanoparticles.

INTRODUÇÃO

A expansão da agricultura e a pecuária para produção de alimentos podem ocasionar impactos ambientais negativos pelo processo de degradação do solo e processo erosivo e pela produção de dejetos em grandes quantidades (GARCIAS et al., 2000). O despejo de dejetos provenientes da suinocultura, abundantes em nitrogênio e fósforo na forma de nitrato (NO_3^-) e fosfato (PO_4^{3-}), tratados de forma inadequada ou mesmo sem tratamento podem ocasionar as contaminações (COSTA et al., 2000).

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 carregado do solo para as águas superficiais por processos erosivos, podem provocar processo de eutrofização das águas. O elemento na forma de fosfato (PO_4^{3-}), 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. 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 (CATANI e BATAGLIA, 1968).

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).

De um grupo de quinze óxidos e hidróxidos de ferro oito são de importância nos estudo de ciência do solo, geologia e mineralogia: goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), ferrihidrita ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$) e fougierita ($(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_6\text{Fe}^{3+}_2(\text{OH})_{18}4\text{H}_2\text{O}$ Fe(OH)₂) dos quais se destacam os quatro primeiros pela maior abundância (COSTA & BIGHAM, 2009).

A adsorção é um mecanismo de transferência de massa onde um determinado sólido concentra na sua superfície algum componente de um fluido. Assim a adsorção tem se tornado um método popular para remoção de contaminantes encontrados em resíduos líquidos e gasosos, sendo um dos processos mais eficientes no tratamento de águas residuárias. (NASCIMENTO et al., 2014).

O processo de dessorção utilizados em leitos de adsorção para tratamento de águas residuárias, tem o objetivo de retirar o adsorvato com menor volume de eluente para que se possa reutilizar o adsorvente em ciclos de retenção/dessorção (GASPAR, 2003), porém o processo de dessorção não é desejável quando a liberação do composto adsorvido pode ocasionar a contaminação do ambiente.

A elevada afinidade que os óxidos de ferro têm pelo íon fosfato o torna importante para remoção deste elemento de água residuária, além do fato de que posteriormente estas podem ser separadas por processos físico-químicos.

Este trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade de adsorção e dessorção de fosfato, proveniente de água residuária de suinocultura, por óxidos de ferro sintéticos.

MATERIAL E MÉTODOS

Síntese de goethita (α -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 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 NaHCO_3 . Foi realizado um processo de lavagem na qual se retirava o sobrenadante para eliminar substâncias não desejadas (sais) no produto final.

Síntese de magnetita (Fe_3O_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 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 (γ - Fe_2O_3).

A maghemita sintética é 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.

Síntese de hematita (α - Fe_2O_3)

A hematita 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). A magnetita foi aquecida a 650°C em forno mufla durante 4 horas e transformou-se em hematita com 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.

Caracterização por difração por Raios-X (DRX)

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 Co K α em passo de varredura (0,02 °2 θ , 2s).

Obtenção da água residuária de suinocultura e quantificação do fosfato presente.

A água residuária de suinocultura foi obtida de lagoas de estabilização, antes que fosse disposta no corpo receptor. Ela foi coletada em galões plásticos de 20 L e armazenada em temperaturas entre 0°C e 5°C. A determinação da quantidade de fosfato presente na água residuária de suinocultura foi realizada pelo método colorimétrico (EMBRAPA, 1997).

Adsorção de fosfato proveniente de água residuária de suinocultura (ARS) em óxidos de ferro sintéticos.

Uma Batelada, com 3 g de amostra de óxido de ferro, foi colocado em bequer de 500 mL que recebeu 300 ml de água residuária de suinocultura (ARS). Em seguida foi colocado em agitador magnético por 4 horas e deixado em repouso por 24 horas para decantar.

Uma alíquota de 10 mL foi coletado e 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).

Dessorção de fosfato proveniente de água residuária de suinocultura (ARS) adsorvido em óxidos de ferro sintéticos.

A batelada, com 3 g de amostra de óxido de ferro foi seca e recebeu 300 ml de solução Mehlich-1 e em seguida foi colocado em agitador magnético por 4 horas e deixado em repouso por 24 horas para decantar.

Uma alíquota de 10 mL foi coletado e 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).

Cálculo da eficiência na adsorção e dessorção de fosfato proveniente de água residuária de suinocultura (ARS) em óxidos de ferro sintéticos.

A eficiência da adsorção e dessorção, foi calculada pela equação (1).

$$\text{Eficiência} = ((C_i - C_f) / C_i) * 100 \quad (1)$$

em que,

C_i - concentração inicial, mg L⁻¹;

C_f - concentração final, mg L⁻¹;

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%.

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

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

Os resultados dos difratogramas de Raios-X mostrados na figura 1, para a goethita sintetizada, possuem os picos característicos e intensidades compatíveis com o padrão ICDD-PDF: 081-0464 para goethita (JCPDS, 2003).

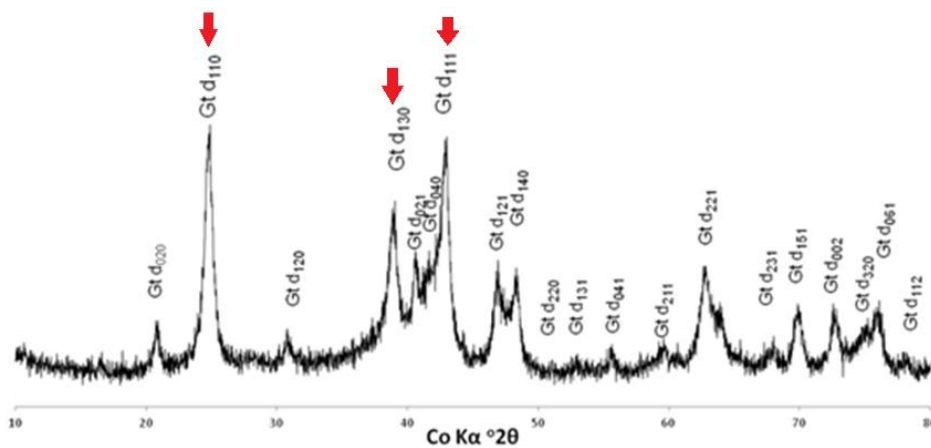


FIGURA 1. Difratograma de Raios-X para goethita

Os resultados dos difratogramas de Raios-X mostrados na figura 2, para a magnetita sintetizada, possuem os picos característicos e intensidades compatíveis com o padrão ICDD-PDF 019-0629 para magnetita (JCPDS, 2003).

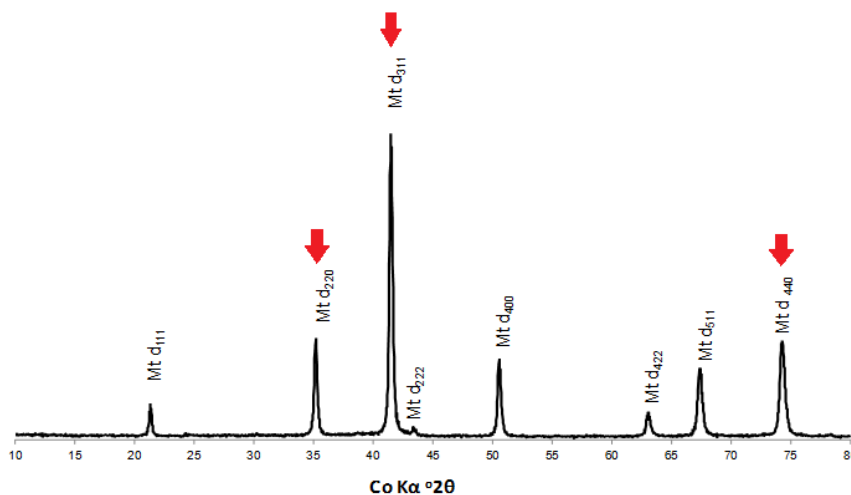


FIGURA 2. Difratograma de Raios-X para magnetita

Os resultados dos difratogramas de Raios-X mostrados na figura 3, para a maghemita sintetizada, possuem os picos característicos e intensidades compatíveis com o padrão ICDD-PDF: 039-1346 para maghemita (JCPDS, 2003).

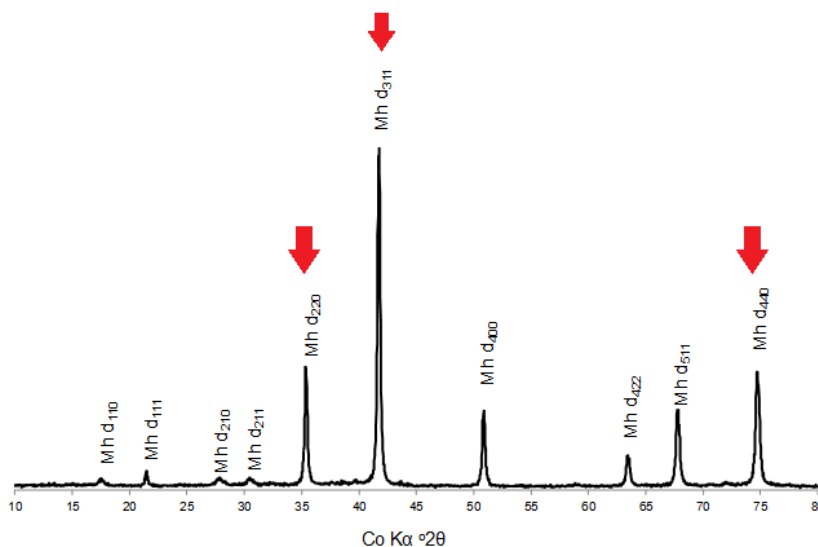


FIGURA 3. Difratograma de Raios-X para maghemita

Os resultados dos difratogramas de Raios-X mostrados na figura 4, para a hematita sintetizada, possuem os picos característicos e intensidades compatíveis com o padrão ICDD-PDF 33-0664 para hematita (JCPDS, 2003).

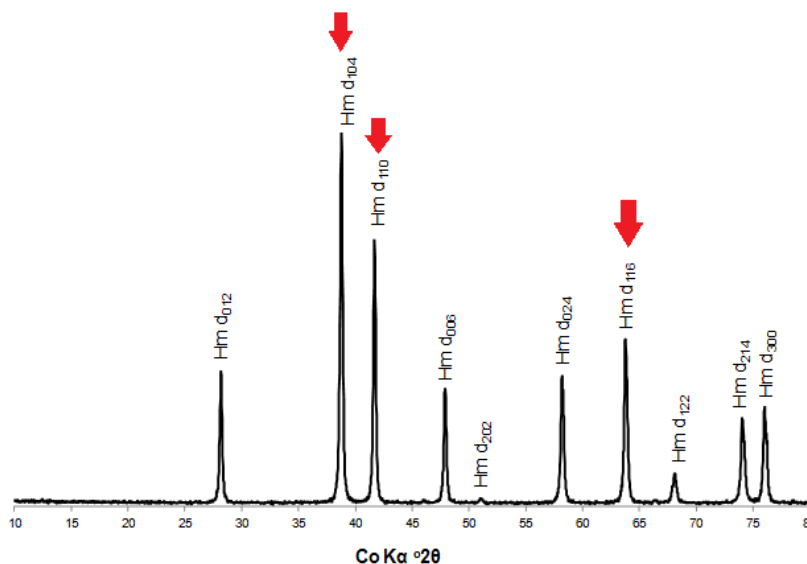


FIGURA 4. Difratograma de Raios-X para hematita

Nos resultados das difrações por raios-X, não aparecem os outros elementos detectados pela análise por EDX, pois os teores que estão abaixo de 1,0% não são detectados pela DRX, devido a intensidade dos picos que estão em maior proporção do composto principal.

A tabela 2 apresentam os resultados da análise de adsorção e dessorção do fosfato proveniente da ARS. A concentração inicial de fosfato presente na ARS era 49,58 mg.L⁻¹ e o pH esta em torno de 5,0 – 5,5.

TABELA 2. Resultados da eficiência da adsorção e dessorção de fosfato por óxidos de ferro sintéticos

Óxido de Ferro	Adsorção*	Eficiência	Dessorção*	Eficiência	Diferença**
	mg.kg ⁻¹	%	mg.kg ⁻¹	%	%
Goethita	40,66	93,31	8,92	82,01	11,29
Magnetita	22,82	44,01	5,99	31,93	12,08
Maghemita	31,52	62,95	8,48	47,74	15,21
Hematita	20,62	40,08	8,91	22,24	17,85

*- valores relacionados à quantidade de fosfato presente na ARS = 49,58 mg.L⁻¹; **- diferença entre a eficiência na adsorção e na dessorção;

Os resultados da adsorção e dessorção mostram que a goethita mantém elevada a eficiência em função de que as ligações realizadas por este composto são de esfera interna enquanto que os outros óxidos de ferro fazem preferencialmente ligações de esfera externa. Complexos de esfera interna são normalmente 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, constataram a grande adsorção de fósforo no solo influenciada pela presença de goethita na fração argila do solo.

Outra 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). Explica o fato da adsorção do fosfato ficar acima dos 40,0% para todos copostos sintéticos, pois a magnetita possui um PCZ = 7,1, a hematita PCZ = 8,5 e a goethita um PCZ = 9,0, outros óxidos de ferro possuem PCZ entre 6,0 e 10,0 como é o caso da maghemita (CORNELL E SCHWERTMANN, 2003).

O pH é um dos fatores que influencia fortemente a adsorção do fosfato por óxidos de ferro, assim outras pesquisas estão sendo realizadas para determinar em qual pH tem-se a maior eficiência.

A utilização do extrator Mehlich-1 se mostrou adequada, pois o princípio da extração se baseia na dissolução ácida parcial dos coloides inorgânicos do solo pelo ion hidrogênio (H⁺), do fósforo ligado ao cálcio, alumínio e ferro (MEHLICH, 1953).

CONCLUSÕES

Conclui-se que os óxidos de ferro tem elevado potencial para adsorver fosfato, sendo os melhores: goethita>maghemita>magnetita>hematita e que mesmo após o processo de dessorção a eficiência permanece elevada para goethita e maghemita e em menor proporção para magnetita e hematita.

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

- BIGHAM, J.M.; FITZPATRICK, R.W.; SCHULZE, D. 2002. **Iron oxides**. p. 323–366. In: Dixon, J.B.; Schulze, D.G., eds. Soil mineralogy with environmental applications. Soil Science Society of America Book Series, Madison, WI, USA.
- CATANI, R.A.; BATAGLIA, O.C. Formas de ocorrência do fósforo no solo latosólico roxo Piracicaba, **Anais da ESA Luiz de Queiroz**, vol XXV, 1968, p.99-119.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence, and uses**. Weinheim: Wiley VCH, 2003. 664p.
- COSTA, A. C. S.; BIGHAM M. J. **Óxidos de Ferro** In: Química e Mineralogia do Solo. 1 ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009, v.1, p. 505-572.
- COSTA. R. H. R.; BAVARESCO, A. S. L.; MEDRI, W.; PHILIPPI, L. S. Tertiary treatment of piggery waste in water hyacinth ponds. **Water Science Technology**, London, v. 42, p. 211-214, July 2000.
- 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).
- 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
- GARCIAS, C. M.; AISSE, M. M.; FENDRICH, R.; PREVEDELLO, C. L.; BORSARI NETTO, F. **Litosfera. O ambiente terrestre solo**. Curitiba: Gráfica e Editora Fazenda Rio Grande, 2000.
- GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000296175&fd=y>. Acesso em: 17 abr. 2017.
- JOINT COMMITTEE ON POWER DIFFRACTION STANDARDS – JCPDS. **International Center for Diffraction Data**, 081-0464; 33-0664; 019-0629; 039-1346, 2003
- MEHLICH A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ by North Carolina soil testing laboratories**. Raleigh: University of North Carolina; 1953.
- 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.
- 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.

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.